

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (4) XV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1973

УДК 541.64:539(3+4)

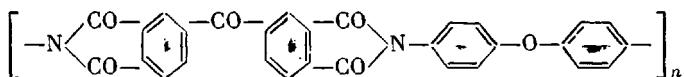
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ И РЕЛАКСАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИИМИДА

Н. П. Кузнецов, М. И. Бессонов, Н. А. Адррова

Исследование в широком интервале температур временной зависимости прочности, деформационно-прочностных характеристик при растяжении, а также термомеханических и релаксационных свойств изотропных и ориентированных пленок полииамида на основе диангидрида бензофенонетракарбоновой кислоты и диаминодифенилового эфира показало, что температурные и временные зависимости прочностных и деформационных характеристик полииамида существенно определяются релаксационными процессами β -типа.

В последние годы появилось много термостойких полимеров с весьма цennymi механическими характеристиками [1, 2]. Хорошим примером этого являются полииамиды — гетероциклические полимеры строения $\left[-N \begin{array}{c} CO \\ | \\ CO-C_6H_3-CO \\ | \\ CO \end{array} -C_6H_4-CO \right]_n$. Многие из них имеют в широком интервале температур модуль упругости, характерный для твердого (и, обычно, хрупкого) состояния и одновременно способны значительно деформироваться [2, 3].

В данной работе изложены результаты изучения механических свойств полииамида на основе 3,3',4,4'-бензофенонетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилового эфира (БЗФ) строения



В технике он используется в качестве пленки и связующего для стеклопластиков [2, 3]. В нашем случае исследовали изотропные и ориентированные пленки. Основное внимание уделяли температурным зависимостям деформационных и прочностных характеристик и их сопоставлению с релаксационными и термомеханическими свойствами. Впервые для полииамидов были определены температурно-временные зависимости прочности и ползучести.

Методика измерений

Исходным веществом служит 12%-ный раствор полiamидокислоты на основе диангидрида бензофенонетракарбоновой кислоты и диаминодифенилового эфира в диметилформамиде. Из раствора формовали пленки, которые сушили 15—20 час. при 20°, а затем обрабатывали при ступенчатом нагревании от 80 до 350°. В процессе термообработки полiamидокислота превращалась в полииамид. Полииамидные пленки были аморфными. Испытаниям подвергали образцы в виде полосок, размерами $\sim 20 \times 1 \times 0,04$ —0,06 мм^3 . Предварительную ориентацию пленок осуществляли при 283° до степени вытяжки $\lambda = 2,16$. Определение долговечности τ и регистрацию кривых ползучести проводили при постоянном растягивающем напряжении на установках, типа описанных в работе [4]. Динамические механические характеристики определяли на установке для измерения комплексного модуля Юнга E в звуковом диапазоне частот. Определение термомеханических кривых, прочности σ_p и относитель-

ного удлинения при разрыве ϵ_p производили на универсальном приборе Рудакова [5]. Все испытания проводили в режиме одноосного растяжения, в случае ориентированных пленок — вдоль оси вытяжки.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1, а приведены временные зависимости прочности неориентированных пленок БЗФ в интервале $-80-100^\circ$. Экспериментальные точки отвечают логарифмам средних долговечностей из трех — семи измерений. Во всем измерявшемся диапазоне долговечностей ($10^{-3}-10^4$ сек.) при всех температурах они укладываются в координатах $\lg \tau - \sigma$ на прямые. Отклонения от линейности наблюдаются лишь при 100° в области малых напряжений σ . Экспериментальные зависимости группируются в два семейства. При низких температурах прямые $\lg \tau - \sigma$ сходятся в полюс при $\tau_0 \approx 10^{-13}$ сек. и $\sigma_0 \approx 29 \text{ кГ/мм}^2$. При высоких температурах прямые $\lg \tau - \sigma$ параллельны друг другу и полюса не имеют. Тангенсы углов наклонов усредненных прямых, относящихся к температурам $\geq 5^\circ$, отличаются не более, чем на 1 %. Это отражается и на температурных зависимостях долговечности (рис. 1, б), построенных сечением кривых рис. 1, а при $\sigma = \text{const}$. Они также образуют два семейства. Высоким напряжениям и низким температурам отвечает семейство прямых $\lg \tau - 1/T$, сходящихся в полюс при $\tau_0 \approx 10^{-13}$ сек. и $T_a \approx 400^\circ\text{K}$. Более низким напряжениям отвечает семейство параллельных прямых $\lg \tau - 1/T$.

Очевидно, что в этом случае экспериментальные зависимости долговечности от напряжения и температуры приходится описывать двумя эмпирическими уравнениями. В области $5-100^\circ$ опытные данные удовлетворяют уравнению

$$\tau = A e^{-\alpha \sigma} e^{\frac{U_1}{RT}} \quad (1)$$

с численными коэффициентами $A = 10^{5.2}$ сек., $\alpha = 3.10 \text{ мм}^2/\text{кГ}$, $U_1 = 23 \text{ ккал/моль}$. В области $-80-35^\circ$ справедливо уравнение [6]

$$\tau = \tau_0 \exp \left[\frac{U_2 - \gamma \sigma}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_a} \right) \right], \quad (2)$$

где $\tau_0 = 10^{-13}$ сек.; $U_2 = 107 \text{ ккал/моль}$, $\gamma = U_2 / \sigma_0 = 3.60 \text{ ккал} \cdot \text{мм}^2/\text{моль кГ}$; $1/T_a = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$.

Значительно проще выглядят температурно-временные зависимости прочности для ориентированных пленок БЗФ. На рис. 1, в представлены зависимости $\lg \tau - \sigma$ в интервале $-35-200^\circ$, на рис. 1, г — построенные по ним кривые температурных зависимостей $\lg \tau - 1/T$. Экспериментальные точки образуют систему прямых, сходящихся в полюсе с координатами $\tau_0 \approx 10^{-13}$ сек., $\sigma_0 \approx 59 \text{ кГ/мм}^2$, $1/T_a = 0$ и хорошо удовлетворяющих классическому уравнению Журкова [7].

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{U_0 - \gamma_0 \sigma}{RT} \quad (3)$$

с коэффициентами $\tau_0 = 10^{-13}$ сек., $U_0 = 46 \text{ ккал/моль}$; $\gamma_0 = U_0 / \sigma_0 = 0.78 \text{ ккал/моль} \cdot \text{мм}^2/\text{кГ}$.

Контроль показывает, что уравнения (1) — (3) с указанными значениями коэффициентов дают в исследованном диапазоне σ и T расчетные значения $\lg \tau$, отличающиеся от экспериментальных не более, чем на ± 0.2 , поэтому при необходимости коэффициентами можно пользоваться для практических оценок.

Регистрация кривых ползучести БЗФ при определении долговечности показала, что они не имеют участка ускоренного крипа перед разрывом. Участок установившейся ползучести занимал большую часть кривой. Скорость установившейся ползучести v принимали в качестве основной ха-

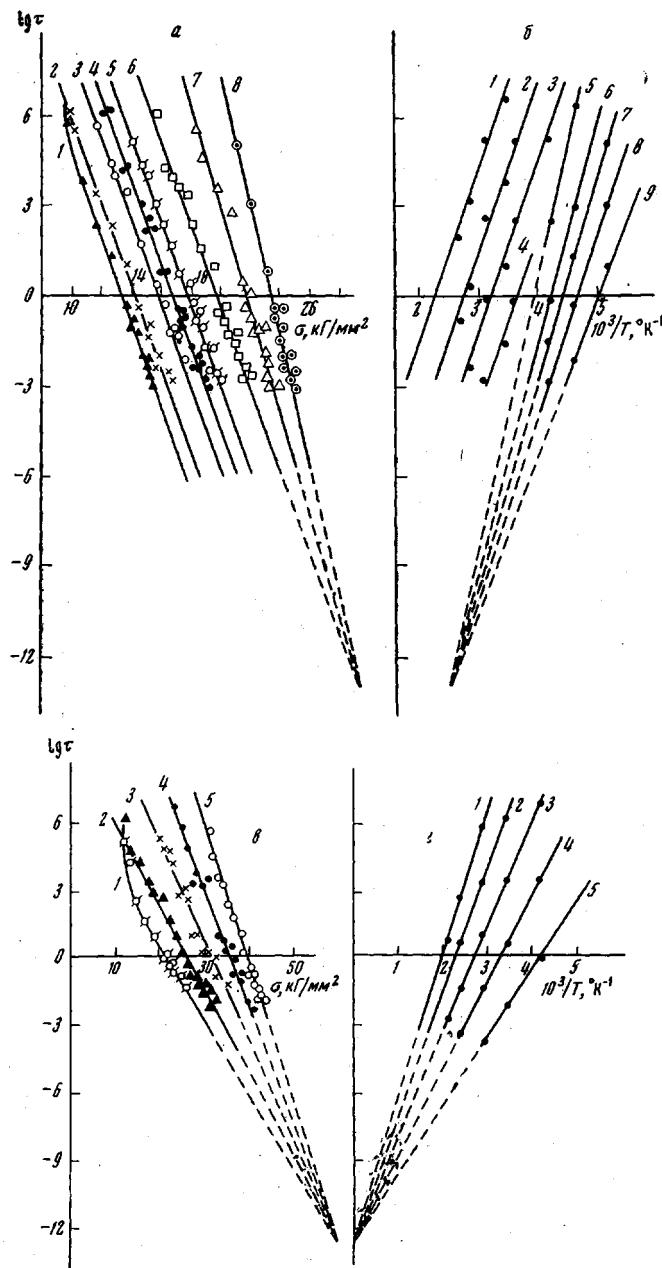


Рис. 1. Зависимости логарифма долговечности (τ , сек.) от напряжения (а, в) и температуры (б, г) для неориентированных (а, в) и ориентированных (в, г) пленок полимида:

а: 1 — 100; 2 — 80; 3 — 50; 4 — 18; 5 — 5; 6 — —35; 7 — —60 и 8 — —80°; б: 1 — 42; 2 — 14; 3 — 16; 4, 5 — 18; 6 — 20; 7 — 21; 8 — 22 и 9 — 23 kN/mm^2 ; в: 1 — 200; 2 — 150; 3 — 80; 4 — 18 и 5 — —35; г: 1 — 20; 2 — 25; 3 — 30; 4 — 35 и 5 — 40 kN/mm^2

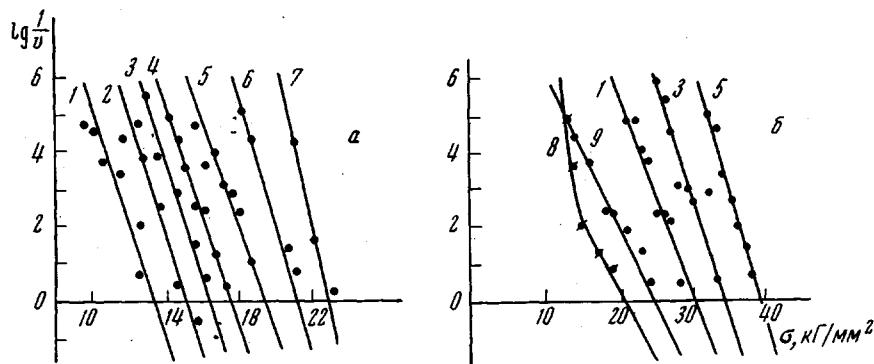


Рис. 2. Зависимости логарифма скорости ползучести (v , %/сек) от напряжения для неориентированных (а) и ориентированных (б) пленок полиимида при 80 (1); 50 (2); 18 (3); 5 (4); -35 (5); -60 (6); -80 (7); 200 (8) и 150° (9)

рактеристики процесса деформирования. На рис. 2 представлены зависимости $\lg (1/v) - \sigma$ при разных температурах для изотропных и ориентированных пленок БЗФ. Видно, что они подобны зависимостям долговечности от напряжения (рис. 1, а, в).

Можно показать, следуя [8], что в обеих случаях логарифмы соответствующих долговечностей и скоростей ползучести связаны уравнением

$$\lg \tau = m \lg \frac{1}{v} + n \quad (4)$$

При этом для ориентированных пленок коэффициенты уравнения не зависят от температуры и равны $m = 1,0$, $n \approx 0,1$. Это значит, что τ и v связаны линейно, а зависимость $1/v$ от σ и T может быть выражена уравнением (3) практически с такими же численными коэффициентами. Условием разрушения является накопление «критической» деформации ползучести $\epsilon_{kp} = v\tau \approx 1,3\%$. Данные для неориентированных пленок также удовлетворяют уравнению (4), но коэффициенты m и n зависят от температуры, как это показано ниже.

$T, {}^{\circ}\text{C}$	-80	-60	-35	5	18	50	100
m	1,15	1,05	1,10	1,05	1,05	0,90	0,75
n	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,8	1,4

В этом случае напряжение и температура различным образом влияют на скорости разрушения и деформирования. Связь $1/v$ с σ и T может быть описана уравнениями типа (1) и (2) только с учетом изменения m и n с температурой.

На зависимости тангенса угла механических потерь $\tan \phi$ от температуры (рис. 3, а, кривые 3, 4) наблюдаются две области релаксации — низкотемпературная (β -потери) и высокотемпературная (α -потери). Известно [9], что β -потери связывают с подвижностью отдельных групп, α -потери — с подвижностью сегментов. β -Потери с максимумом в области 100—200° обнаружены у всех исследованных полиимидов с группировками $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ в цепи [10—13]. Их можно отнести к колебаниям фенильных циклов [12]. По предварительным оценкам энергия активации этого процесса равна 20—25 ккал/моль. Очевидно с этим же процессом связаны β -потери БЗФ. Смещение максимума $\tan \phi$ от 150 до 200° при переходе от изотропного к ориентированному образцу показывает, что вытяжка снижает подвижность групп, ответственных за β -потери. О β -релаксации свидетельствует также небольшой перегиб на температурной зависимости абсолютной величины динамического модуля упругости $|E|$ (рис. 3, а, кривые 1, 2). Он, как и $\tan \phi_{\max}$, смещается к большим температурам

турам после ориентации. Следует заметить, что величина $|E|$ при вытяжке существенно (в 2,5 раза) возрастает, хотя каких-либо признаков кристаллизации мы не обнаружили.

Область α -потерь (сегментальная подвижность, переход в размягченное состояние) для изотропного БЗФ приходится на интервал 280–350° с острый максимумом $\operatorname{tg} \varphi$ при 310° на частоте 72 гц. После вытяжки область α -потерь несколько расширяется, положение $\operatorname{tg} \varphi_{\max}$ при этом практически не меняется.

Отмеченные особенности релаксационных свойств БЗФ отражаются и на форме термомеханических кривых (рис. 3, б). Для изотропной пленки

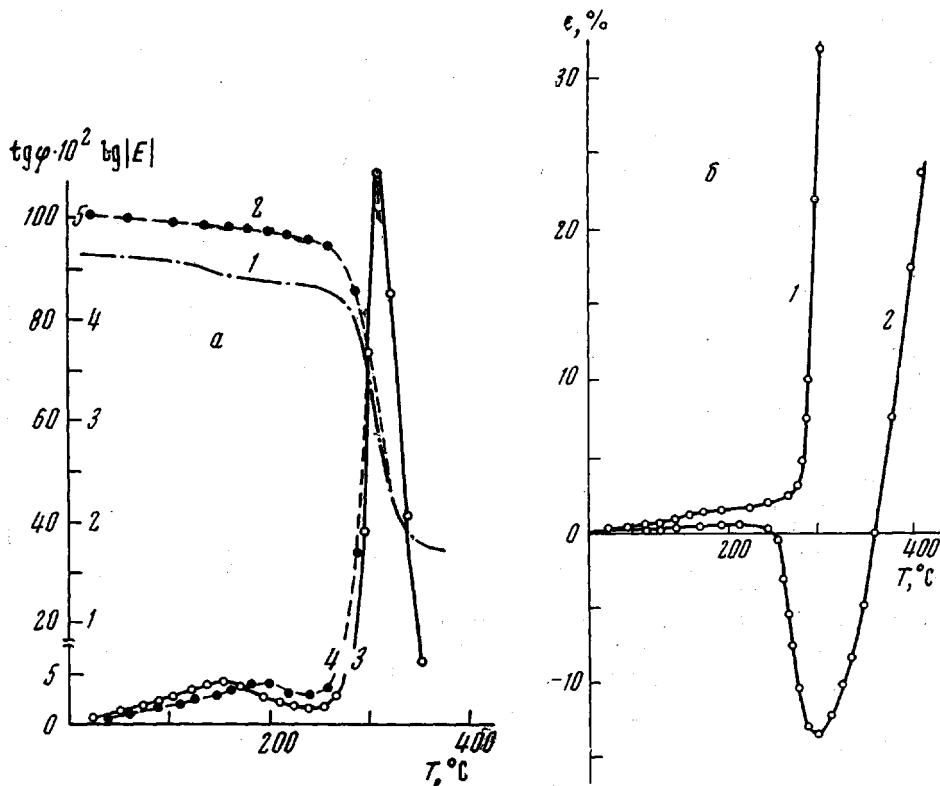


Рис. 3. а — Зависимость абсолютной величины комплексного динамического модуля Юнга ($|E|$, kГ/см^2) (1, 2) и тангенса угла механических потерь (3, 4) от температуры для неориентированных (1, 3) и ориентированных пленок (2, 4); частота 72 гц; б — термомеханические кривые изотропного (1) и ориентированного (2) полипида. Напряжение 20 kГ/см^2 , скорость нагревания 5 град/мин

в области 100–120° наблюдается соответствующее β -релаксации возрастание податливости. Резкое нарастание деформации, связанное с переходом в размягченное состояние, начинается при $\sigma = 20 \text{ кГ/см}^2$ с 280°. Экстраполяция значений температуры размягчения T_p на нулевую нагрузку дает для температуры стеклования БЗФ значение $T_c = 285^\circ$. Для ориентированного БЗФ четко наблюдаются только эффекты, связанные с размягчением. При этом переход в это состояние (сокращение образца при «размораживании» высокоэластических деформаций) начинается при меньшей температуре ($\sim 260^\circ$ при $\sigma = 20 \text{ кГ/см}^2$). Вероятно, это связано со сближением α - и β -областей релаксации, отмеченным выше, по температурной шкале.

Зависимости деформационно-прочностных характеристик БЗФ от температуры при растяжении с постоянной скоростью приведены на рис. 4. Прочность на разрыв σ_r монотонно падает с ростом температуры как для

изотропных, так и для ориентированных пленок (кривые 1, 2). Влияние вытяжки сводится в основном только к возрастанию величины σ_p в 1,5–2 раза. Зависимости разрывных удлинений ε_p от температуры (кривые 3, 4) более сложны. При низких температурах ($-200\text{--}0^\circ$) предельные деформации для изотропных и ориентированных пленок практически одинаковы ($\varepsilon_p \approx 12$ и 10% соответственно) и во всей области почти постоянны. При положительных температурах (вплоть до 250°) ε_p для ориентированных пленок остается примерно на том же уровне и резко возрастает только в области перехода в размягченное состояние. Для изотропных пленок ε_p возрастает, уже начиная с температур, близких к комнатной. При 150° ε_p достигает 60%, проходит через небольшой максимум и снова резко возрастает при переходе в размягченное состояние. Температурный ход ε_p оказывается вполне подобным температурной зависимости $\operatorname{tg} \varphi$. Все это позволяет утверждать, что значительная деформируемость (нехрупкость, высокая работа разрушения при ударных и статических нагрузках) полиимидов в твердом изотропном состоянии связана с релаксационными процессами β -типа. Значительная область температур, в которой наблюдается повышенная деформируемость ($\sim 250^\circ$ для БЗФ и еще более широкая для полипиромеллитимидов), свидетельствует об очень широком спектре времен релаксации. На последнее указывает также форма зависимости $\operatorname{tg} \varphi$ в области β -потерь. Добавим, что сопоставление различных прочностных показателей со вторичными релаксационными процессами уже привлекалось для объяснения нехрупкости ряда полимеров в твердом состоянии [9, 15]. Большинство из них, как и полиимиды, имеют четкую область β -потерь, связанную с движением групп, включенных в основную цепь связей. Напротив, β -релаксация, обусловленная движением боковых групп, к таким эффектам не приводит.

Нет оснований сомневаться, что своеобразие температурно-временных зависимостей прочности БЗФ также связано с релаксационными свойствами. Действительно, в области отрицательных температур, где β -потери отсутствуют, кинетика разрушения изотропного БЗФ описывается уравнением (2), характерным для хрупких, твердых, чаще всего аморфных неориентированных полимеров [6, 17]. Для них типично «смещение» полюса ($1/T_n \neq 0$) и высокое значение величины U_2 , свидетельствующее о сложном групповом механизме элементарного акта разрушения [17]. В области β -потерь (положительные температуры) кинетика разрушения описывается уравнением (1). Такая зависимость наблюдалась до сих пор только для резин [14]. При этом низкое значение энергии активации U_1 связывалось в этом случае с вязким течением, как процессом, определяющим скорость разрушения. В нашем случае U_1 численно близка к энергии активации β -потерь БЗФ (23,0 по сравнению с 20–25 ккал/моль). Отсюда можно заключить, что при положи-

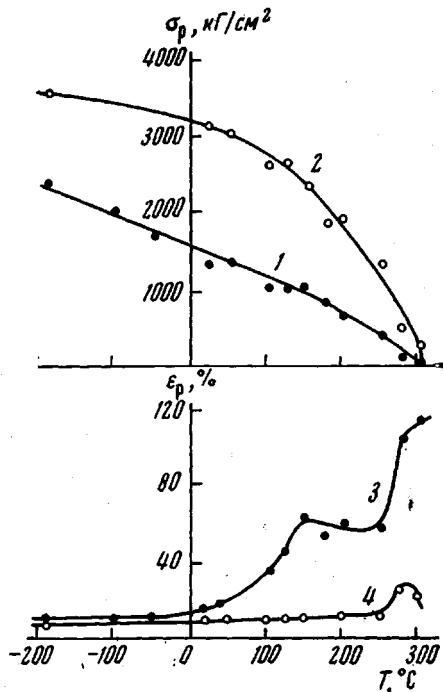


Рис. 4. Зависимость прочности (1, 2) и относительного предельного удлинения (3, 4) от температуры при испытании на растяжение изотропных (1, 3) и ориентированных пленок (2, 4); скорость деформирования 0,6%/сек. Каждая точка — среднее из пяти — семи измерений

тельных температурах скорость разрушения (распределение нагрузки по химическим связям и их разрыв) для изотропного БЗФ регулируется именно этим процессом. Напротив, в том случае, когда β -релаксация подавлена — при переходе к ориентированным пленкам — временные зависимости прочности удовлетворяют уравнению (3), в котором энергия активации разрушения $U_0 = 46 \text{ ккал / моль}$. Это вполне сопоставимо с энергией активации термодеструкции на воздухе, которая для БЗФ равна $49 \pm 2 \text{ ккал / моль}$.

В данном случае можно утверждать, что кинетика разрушения определяется непосредственно скоростью распада химических связей. Предположения о важной роли мелкомасштабных релаксационных процессов в кинетике разрушения твердых полимеров уже высказывались [16]. Возможность широкого варьирования строения полиимида и значительно более четкое, чем для карбодепных полимеров, разделение различных типов температурно-временных зависимостей прочности позволяют надеяться на уточнение этих представлений при дальнейшем изучении свойств этого и других классов полигетероциклических полимеров.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
7 XII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, «Наука», 1969.
2. H. Lee, D. Stoffey, K. Nevill, New Linear Polymers, N. Y., 1967.
3. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимида — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.
4. Н. П. Кузнецов, М. И. Бессонов, Механика полимеров, 1967, 1054.
5. А. П. Рудаков, Диссертация, 1969.
6. С. Н. Журков, В. Р. Регель, Т. П. Санфирова, Высокомолек. соед., 6, 1092, 1964.
7. С. Н. Журков, Вестник АН СССР, 1957, № 11, 78.
8. М. И. Бессонов, Е. В. Кувшинский, Высокомолек. соед., 2, 397, 1960.
9. R. F. Boyer, Polymer Engng and Sci., 8, 161, 1968.
10. R. Ikeda, J. Polymer Sci., B4, 353, 1966.
11. G. A. Bernier, D. E. Kline, J. Appl. Polymer Sci., 12, 593, 1968.
12. E. Butta, S. de Petris, M. Pasquon, J. Appl. Polymer Sci., 13, 1073, 1969.
13. Т. И. Борисова, М. И. Бессонов, А. П. Рудаков, Сб. Синтез, структура и свойства полимеров, «Наука», 1970, стр. 94.
14. Г. М. Бартенев, Ю. С. Зуев, Прочность и разрушение высокоэластических материалов, гл. VI, «Химия», 1964.
15. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, Сб. Релаксационные явления в твердых телах, «Металлургия», 1968, стр. 58.
16. Н. Н. Песчанская, В. А. Степанов, Физика твердого тела, 7, 2968, 1965.
17. Г. М. Бартенев, Механика полимеров, 1966, 700; Высокомолек. соед., A11, 2341, 1969.