

УДК 541.64:539.3

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНЕ

*Кочергин Ю. С., Аскадский А. А., Слонимский Г. Л.,  
Травникова А. П., Кронгауз Е. С., Коршак В. В.*

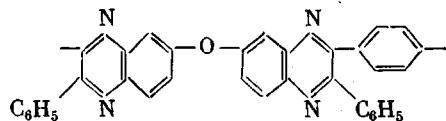
Исследованы релаксационные свойства полифенилхиноксалина в статических условиях в широком интервале напряжений и температур. Помимо перехода, разделяющего две температурные области с различной скоростью релаксации для каждого уровня напряжения, установлено существование релаксационного перехода по напряжению, разделяющего две области напряжений, в которых существенно различны скорости релаксационных процессов.

Среди теплостойких полимеров полифенилхиноксалины (ПФХ) выделяются рядом особенностей, обусловливающих их преимущества перед другими представителями этого класса полимеров: они являются истинными термопластами, отличаются высокими деформационно-прочностными свойствами, высокой термической и термоокислительной стойкостью [1]. Кроме того, введением в цепь ПФХ определенных фрагментов, придающих ей большую или меньшую гибкость, можно в широких пределах регулировать свойства ПФХ [2]. Свойства ПФХ могут быть модифицированы также приготовлением блок- и статистических сополимеров [3], синтезом спицых полимеров [4].

Динамические механические свойства ПФХ хорошо изучены в широком интервале температур от  $-200$  до  $500^\circ$  [5]. Однако в литературе отсутствуют данные по изучению релаксационных свойств ПФХ в статических условиях. Как известно, исследование релаксационных свойств в статических условиях позволяет выявить долговременные релаксационные процессы ( $\tau > 1$  сек.) и определить область механической работоспособности полимерного материала.

В связи с этим данная работа посвящена исследованию ползучести ПФХ и релаксации напряжения в них в широком интервале напряжений и температур.

В качестве объекта исследования нами был выбран ПФХ, имеющий следующее строение:



Пленки для испытаний готовили путем полива раствора полимера в хлороформе на целлофановую подложку и последующего медленного испарения растворителя в течение 10–12 час. Затем образцы высушивали в вакууме ( $\sim 1$  torr) при  $80$ – $100^\circ$ .

Исследование ползучести проводили на приборе, обеспечивающем поддержание постоянного напряжения в образце в течение всего опыта, во всем возможном для данного ПФХ интервале напряжений и температур.

За время опыта (60 мин.) во всех случаях на кривых ползучести достигался линейный участок.

На рис. 1 в качестве примера приведены две серии кривых ползучести, одна из которых определена при постоянном напряжении и разных температурах (а), а другая — при одной температуре, но разных напряжениях (б). Из рис. 1, а видно, что с ростом температуры деформация ползучести закономерно увеличивается, однако в широком диапазоне температур величина ее мала. Резкое ускорение ползучести наблюдается при температуре 255°, близкой к температуре размягчения данного ПФХ.

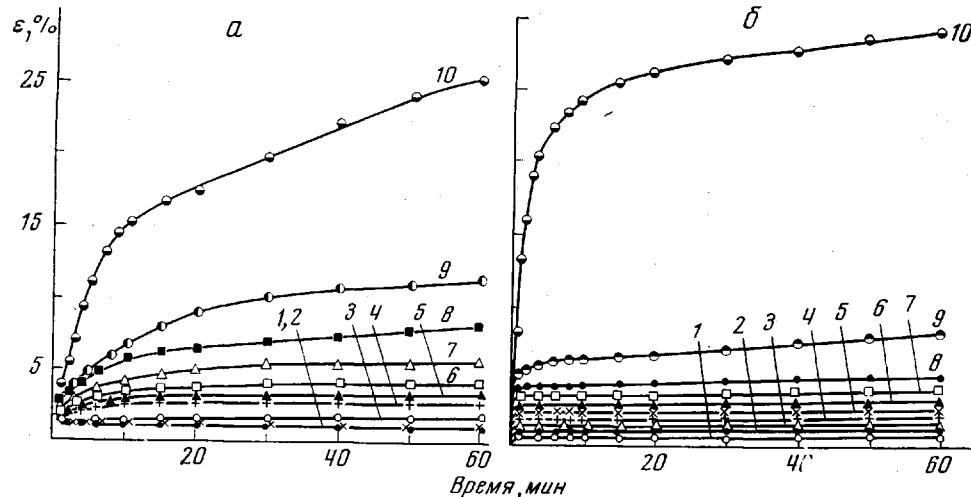


Рис. 1. Кривые ползучести ПФХ, полученные при напряжении  $200 \text{ кГ/см}^2$  и температуре 20 (1), 60 (2), 120 (3), 135 (4), 150 (5), 165 (6), 195 (7), 210 (8), 240 (9) и 255° (10) (а), а также при 20° и напряжениях: 100 (1), 200 (2), 300 (3), 400 (4), 500 (5), 600 (6), 700 (7), 800 (8), 900 (9) и  $1000 \text{ кГ/см}^2$  (10) (б)

При последовательном возрастании напряжения при данной температуре опыта деформация ползучести также закономерно увеличивается. Для каждой температуры существует определенное напряжение, приложение которого приводит к резкому возрастанию скорости и величины ползучести. Для 20° эта нагрузка, как видно из рис. 1, б, равна  $1000 \text{ кГ/см}^2$ .

Такие серии кривых получены нами при напряжениях  $100\text{--}1000 \text{ кГ/см}^2$  и температурах 20–255°. Эти зависимости аналогичны приведенным на рис. 1. Для обобщения полученных результатов на рис. 2 представлены температурные зависимости деформации  $\varepsilon_{60}$ , развивающейся за 60 мин. процесса ползучести. Видно, что  $\varepsilon_{60}$  в широком интервале, величина которого зависит от приложенного напряжения, слабо меняется с температурой и только при температурах, близких к температуре размягчения полимера при данной нагрузке, начинает резко возрастать. При этом интервал температур, в котором полимер находится в стеклообразном состоянии, можно при заданном напряжении условно разделить на два участка с различной скоростью ползучести. Так, при напряжении  $100 \text{ кГ/см}^2$  эти участки составляют соответственно 20–120° (малая скорость ползучести) и 120–260° (большая скорость ползучести). Далее следует участок резкого ускорения ползучести, связанный с размягчением полимера. Естественно, что положение области перехода от первого участка ко второму на графике  $\varepsilon_{60}-T$  зависит от величины приложенного напряжения, и с ростом последнего эта область смещается в сторону меньших температур. При больших напряжениях, как видно из рис. 2, один из участков вырождается. Таким образом, внутри температурного интервала стеклообразного состояния можно выделить температуру (точнее, небольшой интервал температур), при которой наступает существенное ускорение процесса ползучести.

Теперь рассмотрим результаты исследования релаксации напряжения в пленках ПФХ. Из рис. 3, на котором приведены кривые релаксации напряжения при постоянной деформации, равной 10%, в широком интервале температур, видно, что в области сравнительно низких температур релаксационные кривые довольно быстро смещаются в сторону малых напряжений с ростом температуры. При дальнейшем увеличении температуры величина смещения заметно уменьшается, и при температурах выше 142° релаксационные кривые сближаются.

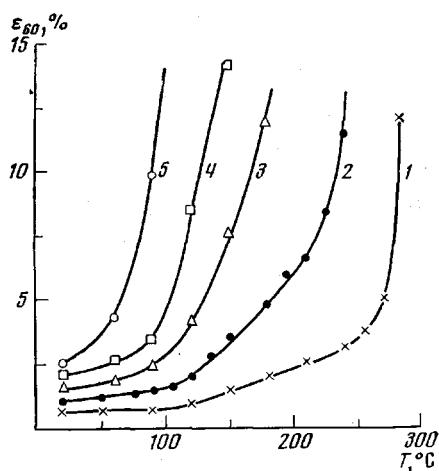


Рис. 2

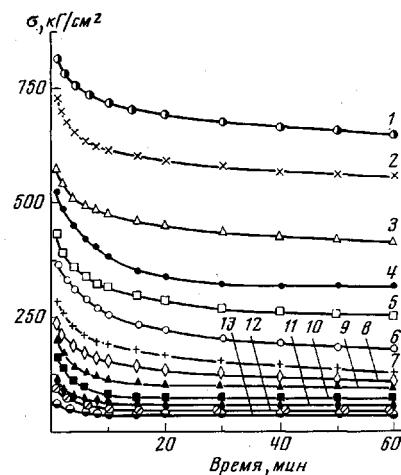


Рис. 3

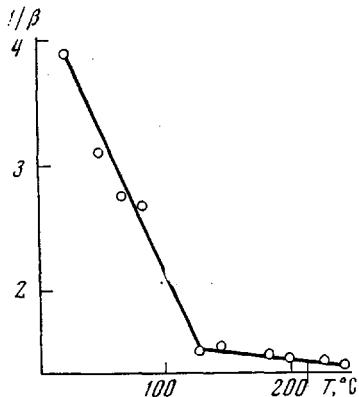


Рис. 4

Для более наглядного представления изменения релаксационных свойств с температурой построим температурную зависимость обратной величины относительного спада напряжения за 60 мин. релаксационного процесса:  $1/\beta = \sigma_n / (\sigma_n - \sigma_{60})$ , где  $\sigma_n$  — напряжение в момент окончания развития деформации,  $\sigma_{60}$  — напряжение через 60 мин. продолжительности релаксационного процесса. Температурная зависимость  $1/\beta$  приведена на рис. 4, из которого видно, что и в случае этой зависимости можно выделить два участка, на которых скорости релаксационных процессов существенно различаются. На первом участке, соответствующем низкотемпературной области, параметры релаксационного процесса весьма чувствительны к температуре; в высокотемпературной области наблюдается слабая зависимость релаксационных процессов от температуры.

Снова рассмотрим данные по ползучести ПФХ. На рис. 5 представлены обобщенные кривые податливости для различных уровней напряжения, построенные с привлечением принципа температурно-временной эк-

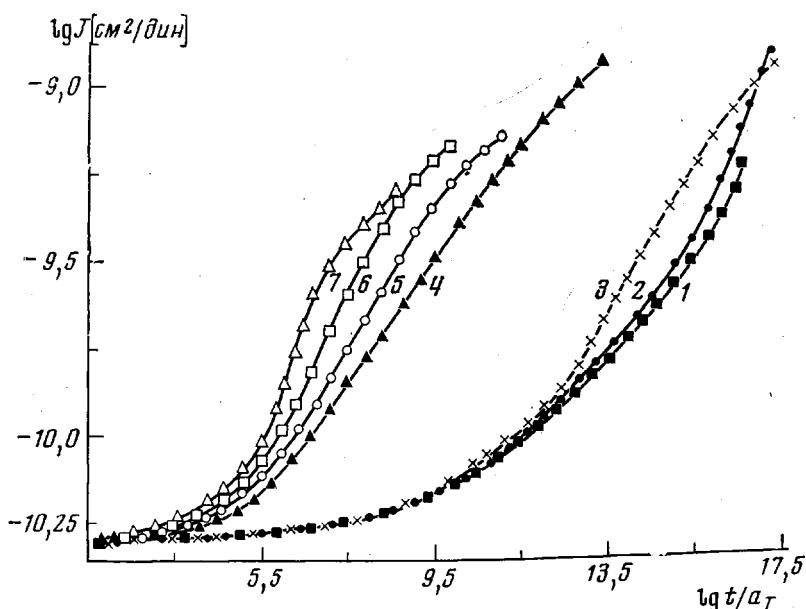


Рис. 5. Обобщенные кривые податливости, полученные для напряжений 100 (1), 200 (2), 300 (3), 400 (4), 500 (5), 600 (6) и 700  $\text{kG}/\text{cm}^2$  (7)

вивалентности путем сдвига вдоль оси  $\lg t$  кривых податливости. В качестве температуры приведения была выбрана температура  $T_0=20^\circ$ .

Из рис. 5 видно, что обобщенные кривые податливости состоят из двух участков с разными наклонами. Первый участок имеет небольшой наклон, что свидетельствует о малой скорости ползучести в данном временном интервале, которому на основании принципа температурно-временной аналогии соответствует вполне определенный интервал сравнительно низких температур. Второй участок с большим наклоном свидетельствует о сравнительно быстром процессе ползучести. Пользуясь принципом температурно-временной аналогии, можно определить температурный интервал перехода между этими участками, характеризующимися различными скоростями релаксационных процессов. Для интервала напряжений 100–400  $\text{kG}/\text{cm}^2$  температура перехода лежит в диапазоне 120–150°.

Из рис. 5 видно также, что обобщенные кривые податливости, полученные для небольших напряжений ( $100$ – $300 \text{ kG}/\text{cm}^2$ ), практически наложиваются друг на друга в широком интервале длительностей процесса ползучести. Лишь при очень больших длительностях процесса нарушается линейность механического поведения для указанных уровней напряжения. Однако, как следует из рис. 5, процесс ползучести резко ускоряется в узком интервале напряжений ( $300$ – $400 \text{ kG}/\text{cm}^2$ ). Дальнейшее увеличение приложенного напряжения приводит к значительно меньшему смещению обобщенных кривых податливости по сравнению со смещением кривых при переходе от напряжения  $300 \text{ kG}/\text{cm}^2$  к напряжению  $400 \text{ kG}/\text{cm}^2$ . Таким образом, для ПФХ помимо релаксационного перехода, разделяющего две температурные области с различной скоростью релаксационных процессов для каждого уровня напряжения, существует релаксационный переход по напряжению, который разделяет две области напряжений, в которых существенно различны скорости ползучести.

Как было показано ранее [6, 7], процесс релаксации напряжения для полимерных систем многих типов хорошо передается уравнением Кольрауша

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{-(t/\tau_p)^k} + \sigma_\infty, \quad (1)$$

Таблица 1

Параметры уравнения Кольрауша для релаксационных кривых, определенных при разных температурах, для ПФХ при  $\varepsilon_0=10\%$

$T, ^\circ C$	$\pi \frac{\sigma_0}{cm^2}$	$\tau_p, \text{мин.}$	$k$	$\sigma_\infty, \pi \frac{\Gamma}{cm^2}$	$T, ^\circ C$	$\pi \frac{\sigma_0}{cm^2}$	$\tau_p, \text{мин.}$	$k$	$\sigma_\infty, \pi \frac{\Gamma}{cm^2}$
20	227,2	6,96	0,54	650,4	162	324,6	1,13	0,32	118,0
46	314,8	2,74	0,42	557,7	182	212,7	1,81	0,56	99,8
64	237,6	5,28	0,52	415,0	198	163,3	2,46	0,66	73,4
82	190,3	10,15	0,99	316,5	226	139,1	1,27	0,48	57,8
125	359,6	10,50	0,99	180,0	241	143,0	0,66	0,47	55,2
142	241,1	4,86	0,46	130,6	269	105,8	0,34	0,30	48,0

где  $\sigma(t)$  — напряжение в момент времени  $t$ ,  $\sigma_0$  — релаксирующая часть напряжения,  $\tau_p$  — время релаксации,  $k$  — дробный показатель степени времени,  $\sigma_\infty$  — равновесное напряжение.

Параметры уравнения (1)  $\sigma_0$ ,  $\tau_p$ ,  $k$ ,  $\sigma_\infty$  были рассчитаны нами на основе статистической обработки экспериментальных данных с привлечением метода наименьших квадратов. Расчеты были проведены на БЭСМ-6. В табл. 1 приведены значения параметров уравнения (1) для кривых релаксаций напряжения, определенных при деформации 10% в широком интервале температур.

Ползучесть полимерного материала также может быть описана с помощью уравнения, содержащего дробный показатель степени времени

$$\varepsilon(t) = \sigma_0 J_\infty [1 - e^{-(t/\theta)^m}], \quad (2)$$

где  $J_\infty = J + J_1$  — равновесная податливость, ( $J$  — податливость)  $J_1$  и  $m$  — константы материала,  $\theta$  — время запаздывания.

Ядро интегрального уравнения Больцмана — Вольтерры, приводящее в случае постоянного напряжения к уравнению (2), предложено Бронским и имеет следующий вид [8]:

$$\varphi(t-\tau) = J_1 \frac{m}{\theta} \left( \frac{t-\tau}{\theta} \right)^{m-1} e^{-\left(\frac{t-\tau}{\theta}\right)^m} \quad (3)$$

Уравнение (2) хорошо описывает ограниченную ползучесть полимерных материалов. В случае ПФХ на кривых ползучести, как уже было отмечено раньше, наблюдается участок установившейся ползучести. Поскольку на данном участке деформация возрастает примерно по линейному закону, то в первом приближении этот участок можно учесть, записав ядро ползучести в виде

$$\varphi(t-\tau) = J_1 \frac{m}{\theta} \left( \frac{t-\tau}{\theta} \right)^{m-1} e^{-\left(\frac{t-\tau}{\theta}\right)^m} + \frac{1}{\eta} \quad (4)$$

Тогда, добавляя выражение (4) в уравнение Больцмана, получим окончательно

$$\varepsilon(t) = \sigma_0 J_\infty [1 - e^{-(t/\theta)^m}] + \frac{\sigma_0 t}{\eta}, \quad (5)$$

где  $\sigma_0 J_\infty = \varepsilon_0$  — равновесная деформация,  $\eta$  — коэффициент вязкости.

Параметры уравнения (5), как и в случае релаксации напряжения, были рассчитаны с помощью статистической обработки экспериментальных данных по методу наименьших квадратов на БЭСМ-6. В табл. 2 приведены значения параметров уравнения (5) для всех определенных нами кривых ползучести. Видно, что значения параметров  $m$ ,  $\theta$  и  $\eta$  имеют сильный разброс, что не дает возможности установить закономерность их изменения с температурой и напряжением. Лишь для равновесной подат-

Таблица 2

Параметры уравнения (5) для кривых ползучести ПФХ, определенные при разных напряжениях и температурах

$\sigma_1$ $\text{nN/cm}^2$	T, °C	$\varepsilon_0$ , %	$\theta$ , мин	m	$\eta \cdot 10^{-14}$ , n <sub>уазы</sub>
200	20	1,52	4,11	0,0070	14,96
300		2,32	1,24	0,0096	44,87
400		3,02	4,85	0,00075	16,35
500		3,57	4,74	0,000001	1,99
600		5,13	132,01	0,032	24,56
700		5,55	1,73	0,000016	6,57
800		6,62	3,25	0,024	5,61
900		7,91	0,10	0,14	2,31
1000		27,41	2,91	0,69	9,77
100	60	0,80	4,25	0,026	17,26
200		1,65	4,41	0,0062	9,53
300		2,33	4,53	0,0066	17,10
400		3,20	1,69	0,11	13,39
500		4,23	2,15	0,095	5,23
600		4,73	0,60	0,066	3,02
700		9,37	36,41	0,14	1,97
800		19,59	7,12	0,70	11,88
900		32,83	1,79	0,35	19,20
1000					
100	90	0,88	4,42	0,0064	3,25
200		1,82	4,30	0,026	3,33
300		3,34	5,02	0,19	2,83
400		3,92	2,80	0,05	1,89
500		5,68	0,25	0,13	2,11
600		9,88	4,87	0,44	5,94
700		23,60	7,58	0,68	14,04
800		36,49	2,13	0,28	20,04
900		51,41	1,03	0,23	28,56
100					
100	120	0,98	4,46	0,047	1,38
200		2,10	5,16	0,071	1,49
300		4,64	8,71	0,30	2,38
400		9,07	6,14	0,39	5,09
500		20,00	8,70	0,48	12,19
600		33,33	4,07	0,38	19,50
700		66,66	183,84	0,22	22,60
800					
100	150	1,82	7,71	0,23	8,57
200		3,20	2,05	0,51	2,34
300		12,14	39,71	0,35	4,97
400		16,15	5,71	0,41	8,99
500		31,84	16,35	0,39	15,60
600		44,82	2,69	0,24	23,52
100	180	2,10	6,82	0,14	0,65
200		5,26	7,64	0,35	2,72
300		17,28	23,0	0,31	7,91
400		26,54	3,06	0,34	15,30
100	210	2,52	4,52	0,28	1,20
200		7,51	9,06	0,28	4,07
300		20,94	3,23	0,45	13,20
400		54,56	2,63	0,53	29,64
100	240	3,18	6,96	0,22	1,49
200		13,03	16,81	0,60	6,89
300		40,84	1,13	0,30	24,60

ливости  $\varepsilon_0$  наблюдается плавная зависимость от температуры и напряжения (рис. 6).

Для рассмотрения характеристик механической работоспособности ПФХ в условиях ползучести была построена температурная зависимость напряжения  $\sigma_{kp}$ , определяющая то максимальное напряжение, при котором полимер еще сохраняет свою форму. Превышение величины  $\sigma_{kp}$  при-

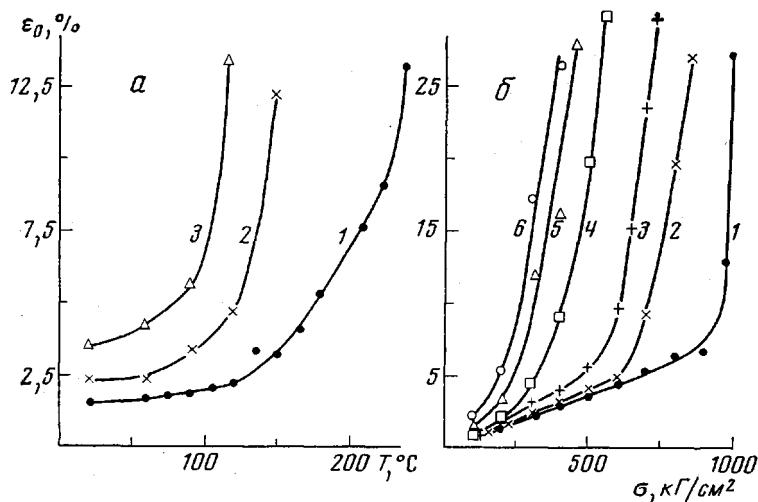


Рис. 6. Зависимость равновесий податливости  $\varepsilon_0$  от температуры (а) и напряжения (б) при  $\sigma=200$  (1), 300 (2) и  $500 \text{ кГ/см}^2$  (3) (а) и  $T=20$  (1), 60 (2), 90 (3), 120 (4), 150 (5) и  $180^\circ$  (6) (б)

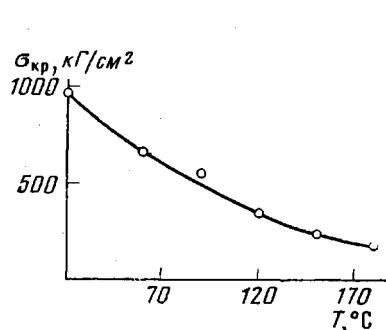


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость  $\sigma_{kp}$  от температуры

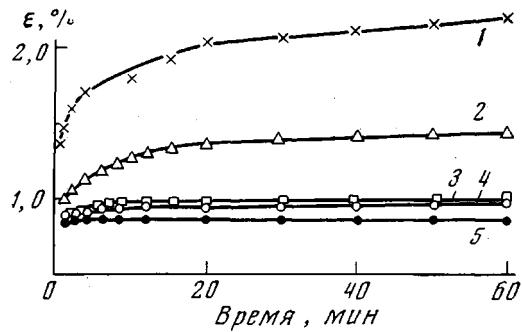


Рис. 8

Рис. 8. Кривые ползучести пленок ПС (1), исходного полиарилата Ф-2 (2) и предварительно прогретого при  $200^\circ$  в течение 20 час. (3), ПФХ (4), сетчатой системы на основе 100 вес. ч. полиарилата Ф-2 и 20 вес. ч. эпоксидного полимера УП-612 (5)

водит при данной температуре к катастрофическому изменению формы полимерного материала в результате резкого ускорения релаксационных процессов. На рис. 7 приведена температурная зависимость  $\sigma_{kp}$ , определенных по условным точкам «излома» изотермических зависимостей  $\varepsilon_0-\sigma$ , изображенных на рис. 6. Как видно из рис. 7, величина  $\sigma_{kp}$  плавно уменьшается с ростом температуры.

Представляло интерес сравнить ползучесть ПФХ с ползучестью других полимерных систем. На рис. 8 приведены кривые ползучести для некоторых полимеров, определенные при  $20^\circ$  и напряжении, равном  $200 \text{ кГ/см}^2$ . Видно, что при данных условиях опыта ПФХ имеет намного меньшую ползучесть по сравнению с традиционными стеклообразными полимерами (ПС) и исходным полиарилатом и лишь немногим уступает по сопротивляемости ползучести сетчатой системы. Таким образом, ПФХ могут быть с успехом использованы в тех случаях, когда от полимерного материала требуется в течение длительного времени сохранение его формы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. P. M. Hergenrother, J. Macromolec. Sci., C6, 1, 1971.
  2. P. M. Hergenrother, H. V. Levine, J. Polymer Sci., 5, A-1, 1453, 1967.
  3. P. M. Hergenrother, J. Appl. Polymer Sci., 18, 1779, 1974.
  4. R. J. Jones, M. K. O'Rell, Пат. США, 3904584, 1975.
  5. W. Wrasidlo, J. Polymer Sci., 8, A-2, 1603, 1971.
  6. Г. Л. Слонимский, Ж. техн. физики, 9, 1791, 1939.
  7. В. И. Павлов, А. А. Аскабский, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., A9, 385, 1967.
  8. А. П. Бронский, Прикл. мех. и матем., 5, 31, 1941.
-