

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (А) XX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1978

УДК 541.64:539.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛЗУЧЕСТИ ЛИНЕЙНЫХ И СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАРИЛАТОВ И ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

*Кочергин Ю.С., Аскадский А.А., Салазкин С.Н.,
Булгакова И.А., Алексеев В.Ф., Виноградова С.В.,
Слонимский Г.Л., Коршак В.В.*

Проведено исследование ползучести в условиях одноосного растяжения линейных и сетчатых полимеров на основе полиарилатов и эпоксидных полимеров в широком интервале температур и напряжений. Обобщенные кривые податливости свидетельствуют о нелинейности механического поведения полиарилатов, в то время как для сетчатых систем имеет место линейность в широком интервале напряжений, особенно в области небольших длительностей процесса. Для всех исследованных систем на обобщенных кривых податливости отчетливо проявляются два участка, на которых скорости релаксационных процессов резко отличаются.

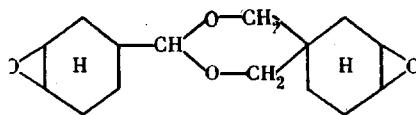
Ранее [1–3] было проведено обширное исследование релаксации напряжения для ароматических теплостойких полимеров как в изотермических, так и в неизотермических условиях эксперимента и была детально охарактеризована механическая работоспособность этих систем в условиях релаксации напряжения в широком интервале температур и деформаций. Однако ползучесть теплостойких полимеров изучена явно недостаточно и имеются лишь отдельные данные о ползучести полигетероарилатов в неизотермических условиях. Между тем исследование ползучести полимеров представляет принципиальный интерес, поскольку позволяет выявить границы напряжений, температур и длительностей процесса, при котором деформация в полимерном материале не превышает заданную величину. Можно даже утверждать, что для оценки механической работоспособности полимерных материалов изучение ползучести имеет более важное значение, чем исследование релаксации напряжения, поскольку именно в условиях ползучести (при переменных или постоянных нагрузке и температуре) в большинстве случаев работают полимерные материалы.

Для того чтобы полностью охарактеризовать работоспособность полимерного тела, необходимо провести опыты по ползучести во всем возможном для данного тела интервале температур и напряжений.

При этом возможный интервал напряжений определяется способностью полимерного тела обнаруживать ползучесть без разрушения. Возможный интервал температур в случае исследования работоспособности твердых пластиков определяется температурой стеклования.

В связи с этим в данной работе нами проведены исследования ползучести в условиях одноосного растяжения пленок ряда теплостойких систем.

В качестве объекта исследования был выбран полиарилат терефталевой кислоты и фенолфталеина (полиарилат Ф-2) с молекулярной массой ~50 000. Исследовали пленки как исходного полиарилата, так и сетчатые системы, полученные в результате взаимодействия полиарилата с циклоалифатическим эпоксидным полимером



Известно [4], что эпоксидные полимеры могут взаимодействовать при повышенных температурах с полиарилатами, в результате чего образуется химическая сетка, т. е. происходит отверждение эпоксидного полимера полиарилатом. Мы использовали эту реакцию для получения сетчатых систем на основе полиарилата и упомянутого эпоксидного полимера. В случае избыточного количества полиарилата и небольшого количества эпоксидного полимера можно было ожидать, что введение эпоксидного полимера и термическая обработка смеси будут способствовать спшиванию полиарилатных цепей с образованием сетчатых систем с пониженной способностью к ползучести.

Пленки исходного полиарилата и его смеси с полиэпоксидом разного состава готовили путем получения раствора одного или обоих компонентов в хлороформе с последующим испарением растворителя с целлофановой подложки при комнатной температуре в течение 10–12 час. Затем пленки прогревали при 60–80° в вакууме (~1 torr) в течение 8 час. до полного удаления остаточного растворителя. Далее пленки выдерживали при 200° в течение 20 час.

Для того чтобы выявить влияние прогревания на релаксационное поведение исходного линейного полиарилата, его пленки прогревали в тех же условиях, что и образцы, содержащие эпоксидный полимер.

Все пленочные образцы испытывали на ползучесть на приборе, обеспечивающем поддержание строго постоянного напряжения в течение всего опыта (рис. 1). На оси фигурного рычага 1 наложен блок 2 из оргстекла, по периметру которого расположен реохорд 3 в виде никромовой проволоки. Скользящий контакт 4 выполнен в виде блока из латуневого сплава, хромированного по поверхности. Для уменьшения трения этот блок наложен на ось с помощью шарикоподшипника, причем для снижения давления на реохорд этот блок имеет противовес 5. Предусмотрен также противовес 6 для балансировки системы в исходном положении, когда груз $P=0$.

Для записи деформации образца 7, закрепленного в зажимах 8, которая пропорциональна углу поворота блока 2, или пути пробега каретки 4 по реохорду 3, удобно применять схему моста постоянного тока, изображенную на рис. 2. Эта схема позволяет увеличивать чувствительность записи в очень широких пределах, что важно при малых деформациях для жестких полимеров в процессе ползучести.

Исследования ползучести образцов проводили в интервале постоянного напряжения 100–1200 kG/cm^2 в течение 60 мин. в широком интервале температур. За время опыта во всех случаях достигалась практически линейная зависимость ползучести от времени.

На рис. 3 в качестве примера приведены серии кривых ползучести, полученные для исходного полиарилата, одна из которых определена при постоянной температуре (120°), но разных напряжениях, а вторая — при одном и том же (200 kG/cm^2) напряжении, но разных температурах.

На рис. 3, б видно, что полиарилат Ф-2 в широком интервале температур обладает весьма небольшой ползучестью, которая закономерно увеличивается с ростом температуры и резко ускоряется при температуре 270°, близкой к температуре размягчения при данной нагрузке. Характерной особенностью полиарилата (а возможно, и других теплостойких ароматических полимеров) является весьма слабая зависимость деформации в условиях ползучести от температуры в очень широком ее интервале. Чтобы более наглядно продемонстрировать этот экспериментальный факт, на рис. 4, а представлена зависимость деформации ползучести ε_{60} , развивающейся в течение длительности процесса, равной 60 мин. Хорошо видно, что при различных постоянных напряжениях зависимость ε_{60} от температуры мала в довольно широком интервале (зависящем от величины напряжения), и только при температурах, близких к температуре размягчения, деформация ползучести начинает резко возрастать. Это особенно характерно для прогретого полиарилата, который обнаруживает гораздо меньшую способность к ползучести по сравнению с исходным.

Для того чтобы понять причину этой особенности поведения исходных и прогретых образцов, нами были получены их дифрактограммы (рис. 5), из которых следует, что в результате прогревания образец становится бо-

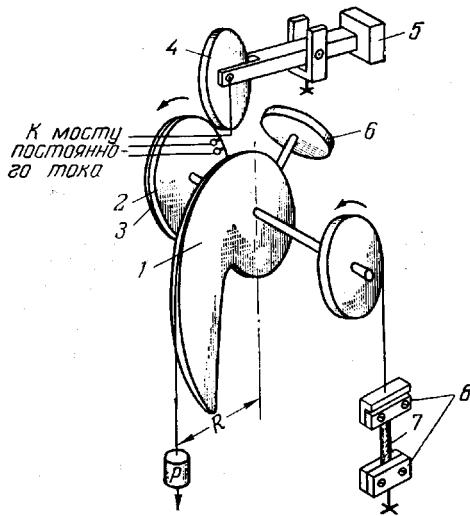


Рис. 1

Рис. 1. Схема устройства для исследования ползучести в условиях одноосного растяжения

Рис. 2. Схема моста постоянного тока, используемого для записи деформации ползучести. Числа указывают величину омического сопротивления

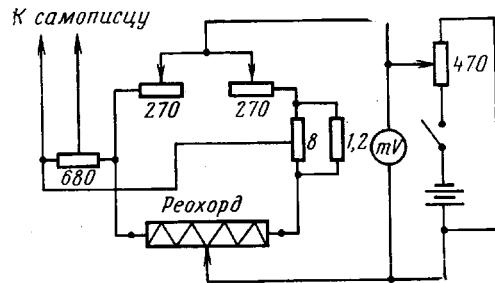


Рис. 2

лее упорядоченным. Это выражается в том, что интенсивность пиков на дифрактограмме увеличивается, а ширина их уменьшается.

Что касается влияния напряжения на деформацию ползучести, то его характер хорошо виден из рис. 4, б, на котором представлены зависимости ε_{∞} от механического напряжения при различных постоянных температурах. Эти зависимости показывают, что деформация ползучести заметно увеличивается с ростом напряжения во всем его интервале, и при этом прогретый образец также обнаруживает гораздо меньшую способность к ползучести в равных условиях по сравнению с исходным образцом.

Теперь рассмотрим результаты эксперимента по исследованию ползучести пленочных образцов, содержащих различные количества эпоксидного полимера и прогретых для образования поперечной сетки химических связей. На рис. 6, а представлена серия кривых ползучести для образцов исходного полиарилата и сетчатых образцов на его основе с различным содержанием эпоксидного полимера, определенных при постоянном напряжении и различных температурах. Из рис. 6, а видно, что сетчатые образцы, как правило, обнаруживают меньшую склонность к ползучести, причем в ряде случаев кривые ползучести для сетчатых образцов представляют собой практически горизонтальные линии, т. е. деформация во времени не развивается. Этот результат представляет собой существенную практическую ценность, поскольку на основе сеток полиарилата с эпоксидным полимером можно получать недеформированные материалы, которые не меняют своей формы с течением времени при действии достаточно больших напряжений. К аналогичному выводу можно прийти из рассмотрения серии кривых ползучести исходных и сетчатых образцов, полученных при постоянной температуре и различных механических напряжениях (рис. 6, б). Такие серии кривых были определены нами при всех возможных для данных образцов напряжениях и температурах. Эти зависимости аналогичны приведенным выше.

Для обобщения полученных результатов и более наглядного их представления на рис. 7, а приведены зависимости ε_{∞} от напряжения для исходного и прогретого полиарилата и сетчатых образцов на его основе, содержащих различные количества полизэпоксида, при 20°. Из рисунка хорошо видно, что при одних и тех же напряжениях во всем исследуемом диапазоне твердые сетчатые образцы обнаруживают гораздо меньшую способность к ползучести по сравнению даже с прогретым полиарилатом. Причем самыми лучшими свойствами в этом отношении обладают образцы, содержащие 20–50 вес. ч. полизэпоксида на 100 вес. ч. полиарилата. Следу-

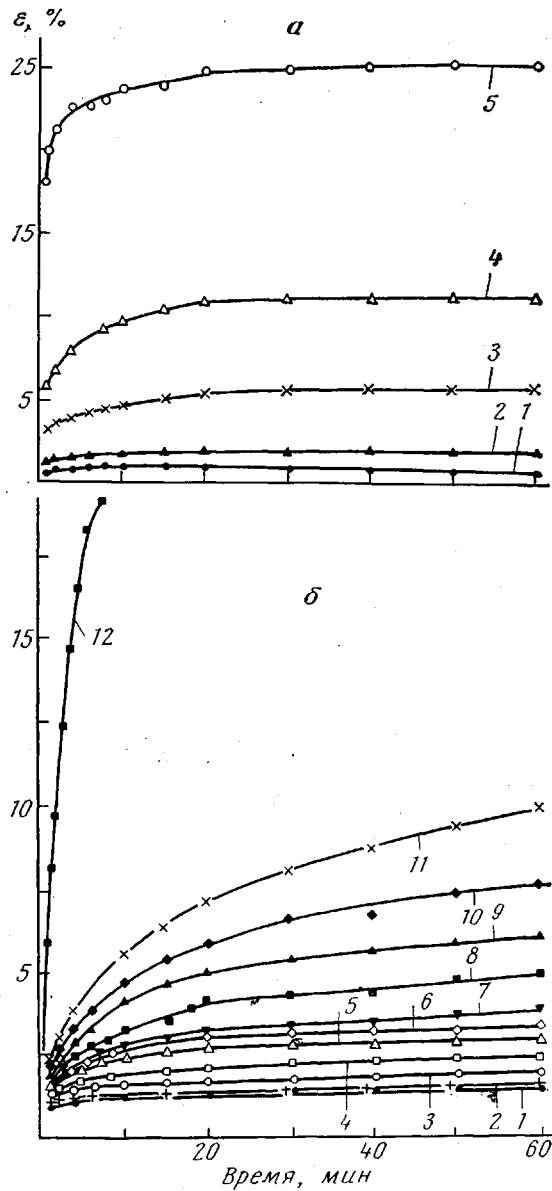


Рис. 3. Кривые ползучести исходного полиакрилата, определенные при 120° и напряжениях σ : 1 – 100, 2 – 200, 3 – 300, 4 – 400, 5 – 500 kG/cm^2
 (а) при $\sigma=200$ kG/cm^2 и температурах: 1 – 20, 2 – 60, 3 – 90, 4 – 120,
 5 – 150, 6 – 180, 7 – 195, 8 – 210, 9 – 225, 10 – 240, 11 – 255, 12 – 270° (б)

ет отметить, что при повышении температуры тенденция, описанная выше, сохраняется, но кривые зависимости ε_{60} от напряжения сближаются (рис. 7, б). Это вполне естественно, так как наличие в сетке менее теплостойкого материала при повышении температуры должно способствовать увеличению деформации ползучести, хотя, как было отмечено выше, сетчатые образцы во всех случаях обнаруживают меньшую деформацию ползучести.

Таким образом, исследование ползучести исходного полиакрилата и сетчатых полимеров на основе полиакрилата и эпоксидных полимеров показало, что при нагревании таких систем вследствие образования сетки хими-

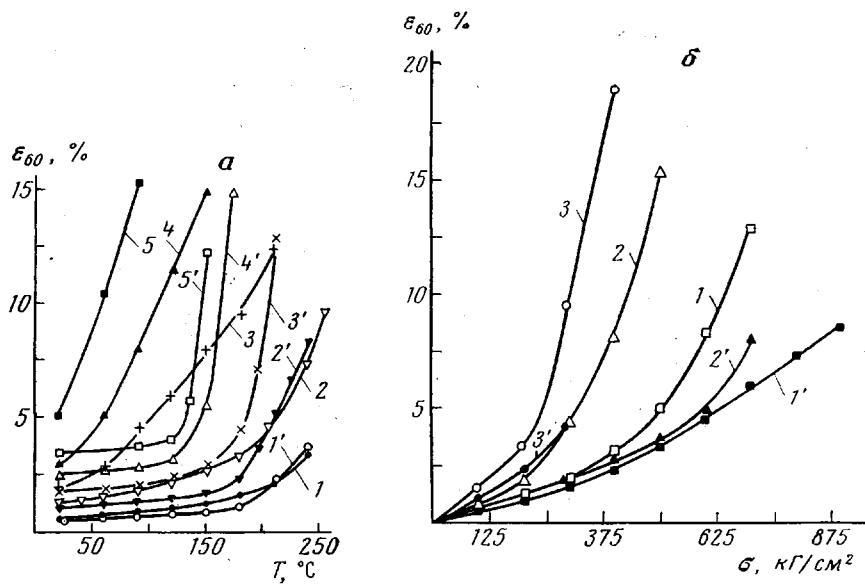


Рис. 4. Зависимость деформации ε_{60} , развивающейся за 60 мин. процесса ползучести, от температуры (a) и напряжения (b):

a — $\sigma=100$ (1, 1'), 200 (2, 2'), 300 (3, 3'), 400 (4, 4'), 500 kG/cm^2 (5, 5'); 1—5 — исходный; 1'—5' — прогретый полиарилат; б — температуры опыта: 1, 1' — 20, 2, 2' — 90, 3, 3' — 150°; 1—3 — исходный; 1'—3' — прогретый полиарилат

Рис. 5. Дифрактограммы исходного (1) и Γ , отн. ед прогретого (2) полиарилатов

Рис. 6. Кривые ползучести, снятые при постоянном $\sigma=400 \text{ kG/cm}^2$ и температурах: 1—4 — 20, 5—8 — 150° (a) и при постоянной $T=20^\circ$ и напряжениях: 1—4 — 300, 1'—4' — 700 kG/cm^2 (б):

a — 1, 2, 5, 6 — сетчатые системы, содержащие 5 (2, 6) и 20 вес.ч. (1, 5) эпоксидного полимера на 100 вес.ч. полиарилата, 3, 7 — прогретый, 4, 8 — исходный полиарилат; б — 1, 1' — исходный, 2, 2' — прогретый полиарилат, 3, 3', 4, 4' — сетчатые системы, содержащие 5 (3, 3') и 33 вес.ч. (4, 4') эпоксидного полимера на 100 вес.ч. полиарилата

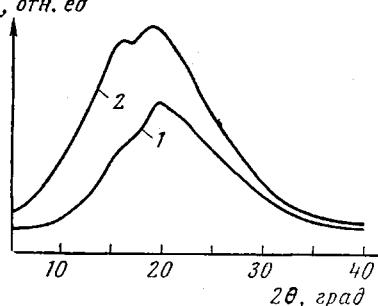


Рис. 5

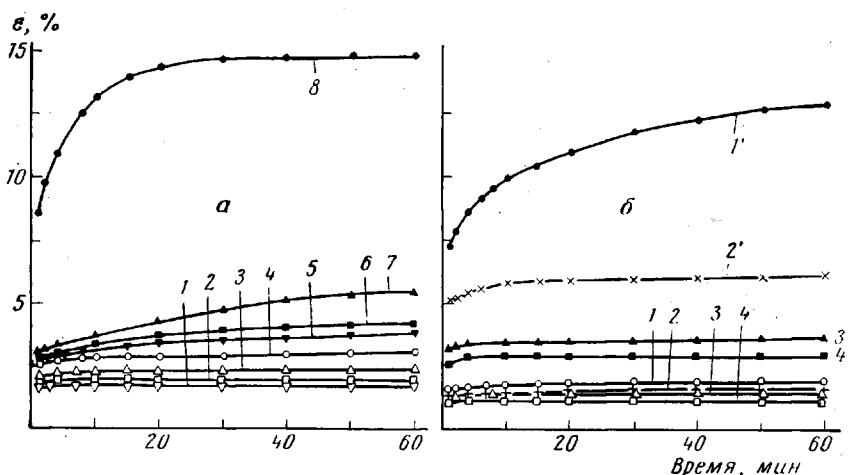


Рис. 6

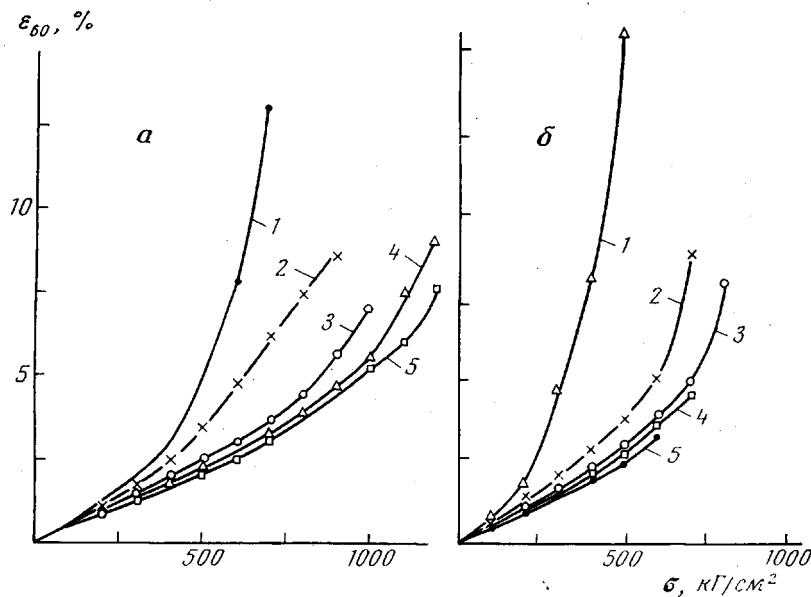


Рис. 7. Зависимость ε_{60} от σ для исходного (1) и прогретого полиарилатов (2) и сетчатых систем, содержащих 10 (3), 20 (4) и 33 вес. ч. (5) эпоксидного полимера на 100 вес. ч. полиарилата при 20 (а) и 90° (б)

ческих связей существенно меняются деформационные свойства полимера в сторону снижения величины и скорости ползучести. При этом за счет варьирования состава можно достигнуть практически полного прекращения развития деформации во времени при действии весьма больших напряжений.

Что касается сравнительного поведения теплостойких ароматических систем и традиционных стеклообразных полимеров в условиях ползучести, то первые из них обладают неоспоримым преимуществом даже при низких температурах, весьма удаленных от температуры стеклования. Из рис. 8 хорошо видно, что как абсолютная величина деформации ползучести, так и ее скорость для ПС существенно выше. В еще большей степени скорость ползучести и абсолютную величину податливости можно снизить, как уже было отмечено выше, получением сетки на основе ароматических теплостойких полимеров (например, полиарилатов) и эпоксидных полимеров.

На рис. 9 представлены обобщенные кривые податливости, построенные с привлечением принципа температурно-временной суперпозиции путем сдвига вдоль оси $\lg t$ кривых податливости, построенных в логарифмических координатах. В качестве температуры приведения была выбрана температура $T_0 = 20^\circ$. На рисунке показаны три серии обобщенных кривых податливости, каждая из которых отображает поведение в условиях ползучести исходного и прогретого полиарилата, а также сетки, образованной при взаимодействии полиарилата с эпоксидным полимером, взятых в соотношении 100 на 33 вес. ч. Из рис. 9 можно сделать два вывода. Во-первых, обобщенные

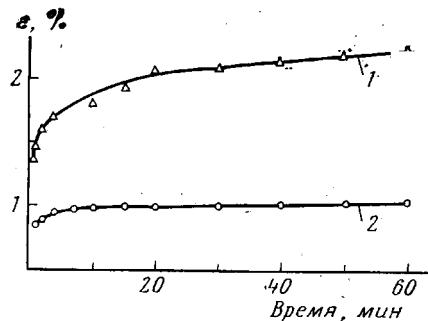


Рис. 8. Кривые ползучести для ПС (1) и прогретого полиарилата (2), снятые при $\sigma = 200 \text{ кг}/\text{см}^2$ и 20°

кривые податливости, определенные при разных постоянных напряжениях, для исходного и прогретого полиарилата не накладываются друг на друга. При этом чем больше приложенное напряжение, тем выше податливость данного полимера. Все это свидетельствует о явной нелинейности механического поведения полиарилатов в широкой области напряжений и температур. Однако поведение сетчатой системы на основе полиарилата и эпоксидного полимера существенно отличается. В данном случае обобщенные кривые податливости в широком интервале напряжений практически совпадают, особенно в области небольших длительностей процесса. Лишь

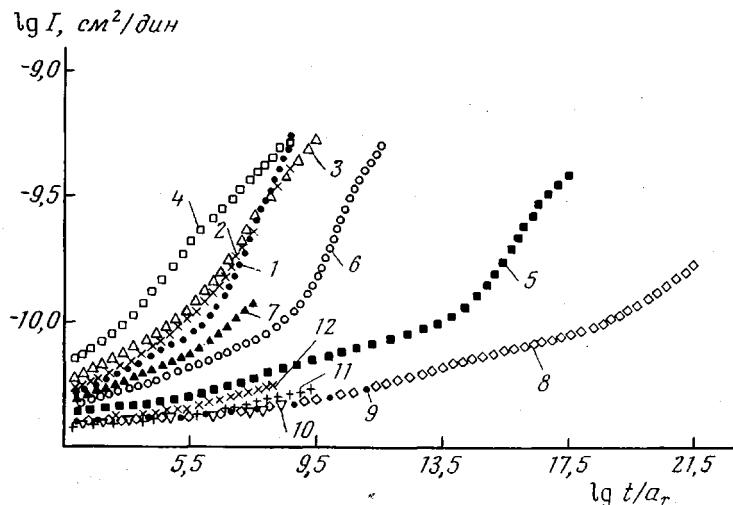


Рис. 9

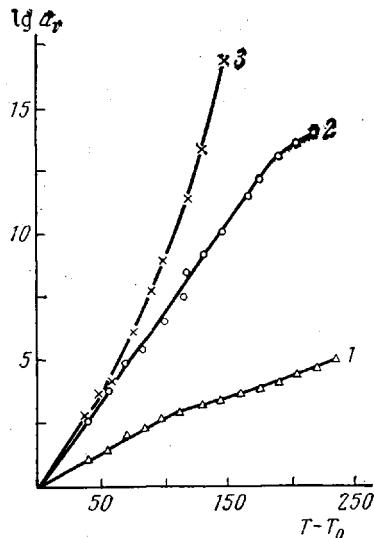


Рис. 10

Рис. 9. Обобщенные кривые податливости для исходного (1–4) и прогретого полиарилатов (5–7) и сетчатого полимера, содержащего 33 вес. ч. эпоксидного полимера на 100 вес. ч. полиарилата (8–12), полученные для разных σ : 1, 5, 8 – 200, 2, 6, 9 – 300, 3, 7 – 400, 4, 10 – 500, 11 – 600, 12 – 900 kG/cm^2 ; $T_0 = 20^\circ$

Рис. 10. Температурные зависимости фактора приведения a_r для исходного (1), прогретого полиарилатов (2) и сетчатого образца, содержащего 33 вес. ч. эпоксидного полимера на 100 вес. ч. полиарилата (3)

при больших напряжениях (600 – 900 kG/cm^2) обобщенные кривые податливости начинают отклоняться в сторону ее увеличения при сравнительно небольших длительностях процесса. Другой особенностью сетчатой системы является пониженная величина податливости на всем протяжении обобщенной кривой по сравнению с исходным и прогретым полиарилатом.

Температурные зависимости фактора приведения представлены на рис. 10, из которого следует, что зависимость $\lg a_r$ от $(T - T_0)$ не подчиняется уравнению Вильямса — Ландела — Ферри, а имеет более сложный характер, свидетельствующий о различных механизмах релаксации.

Следует также обратить внимание на еще одно обстоятельство. Из рис. 9 следует, что обобщенные кривые, определенные при сравнительно малых напряжениях, состоят из двух участков с разными наклонами зависимости $\lg I - \lg(t/a_t)$. Первый участок имеет малый наклон, свидетельствующий о небольшой скорости ползучести в данном интервале $\lg(t/a_t)$, которому соответствует определенный интервал сравнительно низких температур. Второй участок имеет большой наклон, свидетельствующий о сравнительно быстром процессе ползучести. Пользуясь принципом температурно-временной аналогии, можно определить температурный интервал перехода между этими двумя участками сравнительно медленной и быстрой ползучести. В случае исходного полиарилата Ф-2 этот интервал составляет $150-200^\circ$ (при напряжении $200-400 \text{ кГ/см}^2$). Данный интервал температур, в котором наступает резкое ускорение процесса ползучести, в точности совпадает с температурным интервалом, в котором наступает резкое ускорение процесса релаксации напряжения, что было независимо определено ранее [3].

Таким образом, полученные нами данные по ползучести теплостойких систем позволили обнаружить класс полимерных материалов, обладающих очень малой ползучестью даже при больших нагрузках. Установлена возможность регулирования скорости ползучести в изученных системах. Еще раз подтверждена целесообразность подразделения температурной области стеклообразного состояния на две подобласти, в которых различны скорости релаксационных процессов (релаксации напряжения и ползучести). Значение существования этих подобластей состоит в том, что при использовании материалов в неизотермических условиях переход из одной подобласти в другую будет вызывать не только резкое ускорение релаксации напряжения, но и быстрое возрастание скорости ползучести. Следовательно, учет этого необходим при прогнозировании работоспособности материала.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
30 VI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Павлов, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., A9, 385, 1967.
2. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Мжельский, Высокомолек. соед., A12, 1161, 1970.
3. А. А. Аскадский, Физико-химия полиарилатов, «Химия», 1968.
4. Л. И. Комарова, С. Н. Салазкин, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. И. Николайчик, Е. Э. Зaborовская, И. А. Булгакова, Высокомолек. соед., B16, 718, 1974.

CREEP STUDY OF LINEAR AND NETWORK POLYMERS ON THE BASIS OF POLYARYLATES AND EPOXIDE POLYMERS

Kochergin Yu. S., Askadskii A. A., Salazkin S. N., Bulgakova T. A., Alekseev V. F., Vinogradova S. V., Slonimskii G. L., Korshak V. V.

Summary

A creep study has been carried out in wide temperature and stress ranges on uniaxially stretched linear and network polymers based on polyarylates and epoxide polymers. Generalized pliability curves testify to nonlinearity of the mechanical behavior of polyarylates, whereas the network systems are characterized by linearity in a wide stress range, particularly for short-term processes. For all systems studied the generalized pliability curves show distinctly two sections on which the rates of relaxation processes differ sharply.