

УДК 541.64:539.3

ИССЛЕДОВАНИЕ РАБОТОСПОСОБНОСТИ
ПОЛИАЛКИЛЕНТЕРЕФТАЛАТОВ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ

Бунина Л. О., Ратнер С. Б., Гуль Т. И.,
Гущина В. К., Елисеева Л. М., Колеров В. С.

Механическая работоспособность аморфного и кристаллического полиэтилентерефталата, кристаллического полибутилентерефталата, а также литьевого лавсана описывается единым уравнением $\tau = \tau_0 \exp \frac{U}{RT} \exp(-\beta\sigma)$. Получены значения констант этого уравнения, позволившие рассчитать и прогнозировать границы работоспособности этих материалов, т. е. предельные температуры T , напряжения σ и времена их действия t . Для расчета и прогнозирования работоспособности полимеров использованы также математические модели.

Потеря механической работоспособности конструкционных материалов под влиянием нагрузки, температуры и времени их действия происходит вследствие разрушения (прочностная работоспособность) или развития недопустимо большой деформации (деформационная работоспособность) [1–5]. В опытах наиболее удобно задавать нагрузку (напряжение) σ и температуру T , а находить t_{kp} – критическое время (механическую долговечность) – до разрушения (прочностная долговечность τ) или до появления «шейки» (деформационная долговечность θ). Установление зависимости $t_{kp} = f(\sigma, T)$ позволяет определить: при разрушении – «предел прочности», зависящий от температуры и времени $\sigma_{разр} = f_1(T, t)$ и температуру деструкции под нагрузкой $T_{дестр} = f_2(\sigma, T)$; при деформировании – «предел вынужденной эластичности» $\sigma_{в.э.} = f_3(T, t)$ и температуру размягчения (теплостойкость) $T_{разм} = f_4(\sigma, t)$.

Аналитическую связь $t_{kp} = f(\sigma, t)$ искали двумя путями: 1) выявление закономерности, основанной на термофлюктуационных представлениях о разрушении [1] и деформировании [2–5]; 2) поиск математической модели [4], для построения которой тратится примерно в 5 раз меньше времени и образцов, чем на получение вида закономерности.

Наряду с широко известным ПЭТФ исследовали разработанные в НПО «Пластмассы» полибутилентерефталат (ПБТ) и литьевой лавсан (две марки, отличающиеся содержанием наполнителя и его дисперсностью).

Интересно было оценить, как влияет изменение количества групп $-\text{CH}_2-$ в монозвене (от двух в ПЭТФ до четырех в ПБТ), а также наполнение ПЭТФ на вид закономерности.

Исследования механической работоспособности проводили на модернизированном [6] стенде СПП-6 в режиме одноосного растяжения при $\sigma = \text{const}$. Постоянство напряжения поддерживали с помощью фигурных рычагов (улиток Журкова). Стенд позволял измерять основные параметры с точностью: напряжение $\pm 3\%$, температуру $\pm 1^\circ$. За результат испытания принимали среднее значение логарифма долговечности (время в сек.), причем при каждом напряжении и температуре испытывали такое количество образцов (6–18), чтобы относительная ошибка в определении логарифма долговечности не превышала 5–10%. Образец для исследования долговечности пред-

ставлял собой двухстороннюю лопатку (ГОСТ 11262-68), полученную вырубанием из пластин $20 \times 120 \times 1$. Механическую долговечность определяли из кривых ползучести. Математические модели для определения механической долговечности искали в виде

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_1 x_2, \quad (1)$$

где за y брали $\lg t_{\text{кр}}$, поскольку известно, что долговечность t связана с напряжением σ и температурой T , как правило, экспоненциально, а $x_1 = (\sigma_{\text{экстр}} - \bar{\sigma})/h_1$ — кодированное напряжение; $x_2 = (T_{\text{экстр}} - \bar{T})/h_2$ — кодированная температура; $\sigma_{\text{экстр}}, T_{\text{экстр}}$ — максимальное или минимальное значение напряжения и температуры; $\bar{\sigma}, \bar{T}$ — их средние значения; h_1, h_2 — шаги варьирования этих факторов.

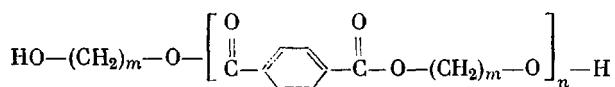
ПЭТФ нашел широкое применение в производстве волокон и пленок. Однако изготовление конструкционных изделий методом литья под давлением из ПЭТФ связано со значительными трудностями. Осложнения при переработке вызваны фазовыми превращениями в ПЭТФ. Скорость кристаллизации ПЭТФ мала (в 500 раз медленнее, чем для ПЭ), а температура максимальной скорости кристаллизации велика ($\sim 170^\circ$) *. В связи с этим возник вопрос о модификации ПЭТФ, для того чтобы при сохранении основных показателей резко улучшить технологичность полимера при переработке.

В НПО «Пластмассы» была разработана модифицированная марка ПЭТФ-литьевой лавсан (ТУ6-05-211-830-76).

ПБТ является полимером второго поколения из ряда полиалкилентерефталатов. Этот полимер сочетает в себе все основные качества ПЭТФ, при этом технология его переработки не вызывает никаких затруднений **.

Производство ПБТ было начато в 1971 г. американской фирмой «Celanese», а в настоящее время его выпускают более 20 фирм Западной Европы, Америки и Японии. В НПО «Пластмассы» была создана пилотная установка для получения ПБТ. Свойства ПБТ, полученного на этой установке, практически не отличаются от свойств ПБТ, изготовленного за рубежом.

Химическая формула полиалкилентерефталатов



(для ПЭТФ $m=2$, для ПБТ $m=4$).

Аморфный ПЭТФ. Во всей исследованной области температур аморфный ПЭТФ при нагружении образовывал шейку. Зависимость логарифма деформационной долговечности от напряжения для аморфного ПЭТФ представлена на рис. 1, а зависимость логарифма деформационной долговечности от обратной температуры — на рис. 2. Этот рисунок построен по точкам, взятым из рис. 1 при ряде значений σ . Кроме того, дополнительно был проведен эксперимент при промежуточных температурах (светлые кружки).

Проведенные исследования показали, что зависимость деформационной долговечности от температуры и напряжения выражается уравнением

$$\theta = \theta_0 e^{U/RT} \cdot e^{-\beta\sigma} \quad (2)$$

Значения констант этого уравнения (θ_0, U, β) приведены в табл. 1.

Следует отметить, что при 70° изменяется угол наклона β в координатах $\lg \theta - \sigma$ (рис. 1), т. е. константы уравнения (2) чувствительны к изменениям, происходящим в полимере в области его стеклования. Из рис. 1

* Температура формы при литье под давлением должна быть $\sim 140^\circ$.

** ПБТ кристаллизуется при комнатной температуре, причем скорость кристаллизации его выше, чем у ПЭТФ, поэтому при литье температура формы может быть $30-60^\circ$.

видно, что при 70° аморфный ПЭТФ может выдерживать нагрузку порядка 50 кГ/см^2 лишь несколько часов, т. е. практически его можно применять лишь ниже 60° .

Полученное нами для аморфного ПЭТФ значение температурного коэффициента $U=60 \text{ ккал/моль}$ оказалось близко к значению $U=55 \text{ ккал/моль}$, приведенному в работе [7]. В области температур (x_2) и напряжений (x_1), указанных в табл. 2, нами была построена математическая модель для рас-

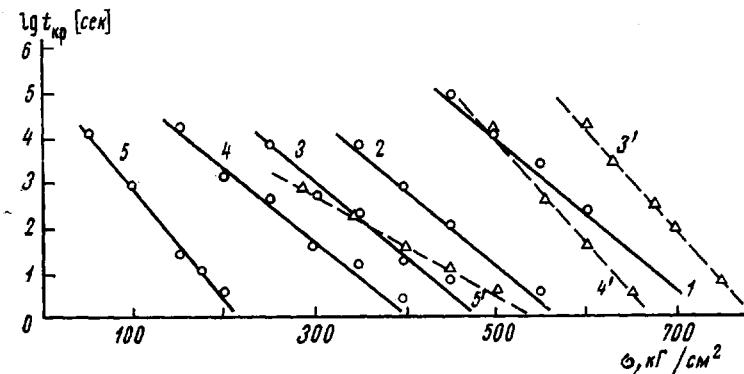


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость логарифма деформационной долговечности аморфного ПЭТФ (1–5) и логарифма прочностной долговечности кристаллического ПЭТФ (3'–5') от напряжения: 1 – 20, 2 – 40, 3, 3' – 50, 4, 4' – 60, 5 – 70, 5' – 80°

Рис. 2. Зависимость логарифма деформационной долговечности аморфного ПЭТФ от обратной температуры: 1 – 550; 2 – 450; 3 – 350; 4 – 250 кГ/см^2

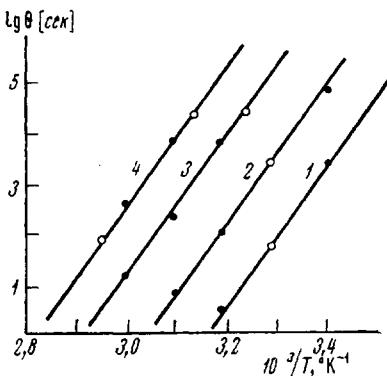


Рис. 2

чета и прогнозирования деформационной работоспособности аморфного ПЭТФ

$$\lg \theta = 2,25 - 0,3x_1 - 1,45x_2, \quad (3)$$

где $x_1 = (\sigma - 525)/25$; $x_2 = (T - 30)/10$.

Интервалы температур и напряжений выбирались так, чтобы экспериментальное время изменялось от нескольких секунд до 8 час.

Поскольку рост σ или T уменьшает θ , то в модели стоит знак минус перед x_1 и x_2 , т. е. данная модель качественно отражает сущность процесса. По модели (3) сделан прогноз на 1 месяц, который подтвердился экспериментально.

Кристаллический ПЭТФ. Кристаллический ПЭТФ (степень кристалличности 50–55%) при 50–60° разрушался квазихрупко, а при 80° – образовывалась шейка.

Из рис. 1 видно, что прочностную работоспособность кристаллического ПЭТФ можно описывать уравнением (2); константы уравнения приведены в табл. 1.

Таким образом, вид уравнения не изменяется ни при изменении вида потери работоспособности, ни при изменении фазового состояния полимера. Следует отметить, что при температуре стеклования аморфных областей

Таблица 1

Константы уравнения (2) для исследованных материалов

Материал	T, °C	Константы		
		U, ккал/моль	lg t ₀ , [сек.]	β, см ² /кГ
ПЭТФ, аморфный криSTALLический	Выше 70	—	—	0,06
	Ниже 60	60	-33	0,03
	Выше 80	—	—	0,025
	Ниже 60	150	-80	0,06
ПБТ Литьевой лавсан марки 030110	Ниже 70	115	-54	0,1
	Выше 80	60	-25	0,056
	Ниже 60	60	-19	0,08
	Ниже 80	180	-87	0,1

Таблица 2

Значения экстремальных и средних температур и напряжений
для моделей 3,5

Лавсан	σ, кГ/см ²			T, °C		
	максимальное	минимальное	среднее	максимальное	минимальное	среднее
Аморфный	550	500	525	40	20	30
Литьевой	625	575	600	40	20	30

у кристаллического ПЭТФ наблюдается изменение вида потери работоспособности (при 50–60° – разрушение, а при 80° – образование шейки). В этой области температур (70–80°) изменяется также и константа β (рис. 1).

В работе [7] также было обнаружено, что кристаллический ПЭТФ проявляет хрупкость при температуре, близкой к температуре стеклования аморфного полимера того же химического строения.

Полибутилентерфталат в области температур 20–70° при растяжении образует шейку; выше 70° образцы тянутся однородно без образования шейки. Из рис. 3 видно, что взаимосвязь между температурой, напряжением и долговечностью для ПБТ можно выразить так же, как и для ПЭТФ, уравнением (2). Константы уравнения (2) для ПБТ приведены в табл. 1, а на рис. 3 пунктиром – результаты сравнительного исследования импортного аналога ПБТ (Ultradur фирмы BASF). Из рис. 3 видно, что ПБТ и Ultradur близки по своим свойствам: у них одинаковый угол наклона β, в координатах lg θ–σ, близко расположены кривые (рис. 3) по оси σ, наблюдается тот же эффект изломов, что и при исследовании ПБТ. В области температур 30–50° для материала Ultradur построена математическая модель

$$\lg \theta = 35,3 - 0,05\sigma - 19T \quad (4)$$

Модель справедлива в области температур 20–60° и напряжений 400–550 кГ/см².

По уравнению (2) для ПБТ и модели (4) для материала Ultradur сделан прогноз предела текучести на 1 месяц и 1 год. Как видно из табл. 3, в области температур 20–40° несколько выше значения предела текучести у ПБТ, а при более высоких – у материала Ultradur.

Литьевой лавсан (марки 030110 и 03012,5). Исследования проводили при 20–100° в интервале напряжений 200–950 кГ/см². При 20–60° образцы обоих марок разрушались, а выше 70° в них образовывались шейки. Из рис. 4 видно, что зависимость механической долговечности литьево-

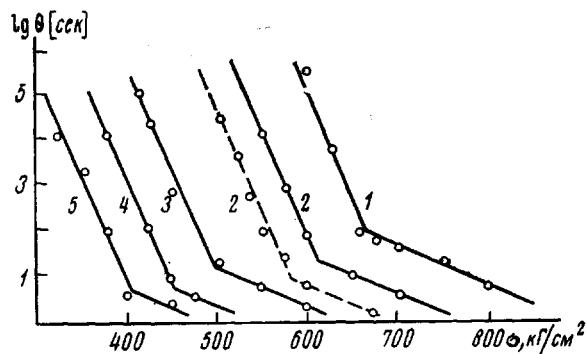


Рис. 3. Зависимость логарифма деформационной долговечности ПБТ от напряжения при 20 (1), 30 (2), 50 (3), 60 (4) и 70° (5)

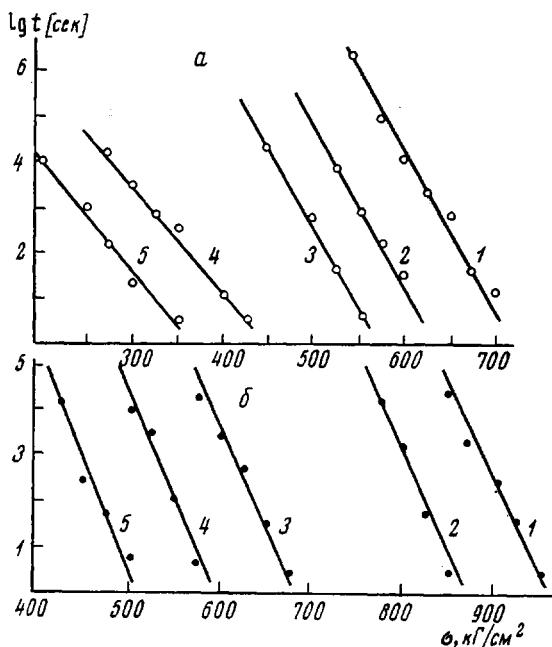


Рис. 4. Зависимость логарифма механической долговечности литьевого лавсана марки 030110 (а) и 03012,5 (б) от напряжения:

а — при 20 (1), 40 (2), 60 (3), 80 (4) и 100° (5); б — при 30 (1), 40 (2), 60 (3), 70 (4) и 80° (5)

го лавсана обоих марок от σ и T можно описывать уравнением (2), константы которого приведены в табл. 1. В области 70° у литьевого лавсана марки 080110 изменяются константы уравнения (2) (рис. 4, а и табл. 1), как это наблюдалось у аморфного и кристаллического ПЭТФ.

В области температур 20–40° (табл. 2) построена математическая модель для литьевого лавсана марки 030110

$$\lg \tau = 2,65 - 0,9x_1 - 1,4x_2, \quad (5)$$

где $x_1 = (\sigma - 600)/25$; $x_2 = (T - 30)/10$.

В табл. 3, 4 приведен прогноз прочности. В табл. 4 нами несколько занижены расчетные значения прочности с учетом погрешности определения констант материала. Эти значения ниже экспериментальной величи-

Таблица 3

Прогноз прочности и предела текучести σ на 1 месяц и на 1 год
для литьевого лавсана и ПБТ при различных температурах

$T, ^\circ\text{C}$	$\sigma, \text{kG/cm}^2$					
	1 месяц			1 год		
	литьевой лавсан 030110	ПБТ отечествен- ный	ПБТ импорт- ный Ultradur	литьевой лавсан 030110	ПБТ отечествен- ный	ПБТ импорт- ный Ultradur
20	540	570	490	500	550	460
30	500	500	450	460	480	420
40	460	430	420	420	410	400
50	430	370	400	400	350	380
60	400	320	390	370	300	370
70	—	270	—	260	250	—
80	170	—	—	120	—	—
100	100	—	—	60	—	—

Таблица 4

Прогноз прочности литьевого лавсана марки 030110 при 120° ,
сделанный различными способами

Время	Вид получения данных	$\sigma, \text{kG/cm}^2$	Время	Вид получения данных	$\sigma, \text{kG/cm}^2$
1 месяц	По модели (5)	520	1 год	По модели (5)	485
	По уравнению (2)	530		По уравнению (2)	480
	Экстраполяция по рис. 4	530		Экстраполяция по рис. 4	500
	Эксперимент	550			

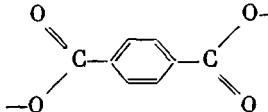
ны, полученной через месяц, что дает некоторый запас границ работоспособности материала и позволяет производить экстраполяцию еще на десятичный порядок — практически на год. Видно, что значения напряжения, рассчитанные по модели (5), по уравнению (2), экстраполированные по рис. 4, а, а также проверенные экспериментально (на 1 месяц), близки. Аналогичные расчеты, сделанные для всех исследованных материалов, дали хорошую сходимость результатов. Это позволяет использовать математические модели для прогнозирования механической долговечности полимеров, что значительно экономит экспериментальное время и количество исследуемых образцов. Интересно отметить, что кэофициенты при x_2 для литьевого и аморфного лавсана в пределах точности их определения одинаковы, что соответствует одинаковым значениям температурных коэффициентов ($U=60 \text{ ккал/моль}$) в формуле (2) для этих материалов. Расчет и прогнозирование, приведенные в статье, выборочно апробированы на ЭВМ.

Обобщение. Проведенные исследования показали, что механическая работоспособность исследованных полиалкилентерефталатов описывается единым уравнением (2).

Для сравнения на рис. 5 приведена зависимость $\lg t_{kp}-\sigma$ для всех исследованных материалов при 60° . Видно, что лучшими свойствами обладает кристаллический ПЭТФ и литьевой лавсан марки 03012,5. Однако широкое применение найдут ПБТ и литьевой лавсан марки 030110, что связано с их лучшей перерабатываемостью, экономичностью.

Изменение фазового состояния, изменение количества групп $-\text{CH}_2-$ в монозвене (от двух в ПЭТФ до четырех в ПБТ), введение наполнителя различного процентного содержания и дисперсности (литьевой лавсан) не изменяет вида уравнения (2). Ранее [4, 5, 8] было показано, что такое же

уравнение справедливо для полиамидов, причем введение в них разнохарактерных добавок — стекловолокна, термостабилизаторов, ПЭ не меняет вида уравнения. Специфика поведения материалов в механическом поле связана, по-видимому, с наличием в полиамидах сильных водородных связей, а в полиалкилентерефталатах — жесткого ароматического звена



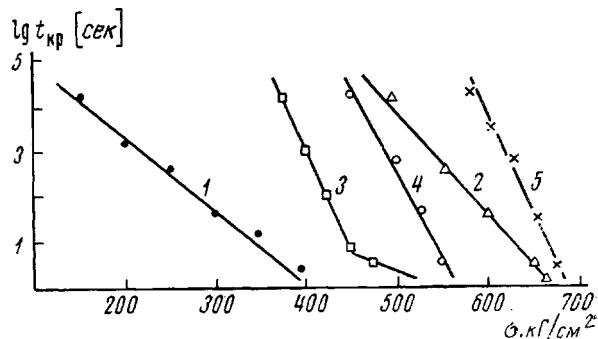
. Наличием водородных связей в полиамидах

и взаимодействием π -электронов соседних бензольных колец и симметричным строением ароматического звена в полиалкилентерефталатах объясняют [9] высокие температуры плавления полиамидов и полиалкилентерефталатов.

В области 60–80° наблюдаются изменения в поведении полиалкилентерефталатов под нагрузкой. Так, у аморфного ПЭТФ и ПБТ при темпе-

Рис. 5. Сравнение зависимости механической долговечности исследованных материалов от напряжения при 60°:

1 — аморфный, 2 — кристаллический ПЭТФ, 3 — ПБТ, 4 — литьевого лавсана марки 030110, 5 — марки 03012,5



ратуре выше 70–80° шейка вырождается, образцы тянутся однородно. У кристаллического ПЭТФ и литьевого лавсана обеих марок при температуре ниже 60–80° под нагрузкой наблюдается разрушение, а выше — образование шейки.

У аморфного и кристаллического, а также у литьевого лавсана марки 030110 в этой области температур изменяются константы уравнения (2). Таким образом, изменения в аморфных участках полимера (стеклование) приводят к изменению поведения материала под нагрузкой.

Наши экспериментальные результаты позволяют считать, так же как и в [1, 4, 7, 10], что вид зависимости долговечности от σ и T чувствителен к структурным изменениям в материале вопреки мнению авторов [11].

Итак, механическая работоспособность исследованных полиалкилентерефталатов: аморфного, кристаллического ПЭТФ, ПБТ, а также литьевого лавсана двух марок описывается единым уравнением (2), константы которого изменяются в области стеклования аморфных участков полимера.

Константы этого уравнения для каждого материала позволяют рассчитать и прогнозировать границы их работоспособности, т. е. предельные температуры, нагрузки и времена их действия.

Для расчета и прогнозирования работоспособности полимеров могут быть также использованы математические модели.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
29 VIII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974.
2. А. А. Аскадский, Деформация полимеров, «Химия», 1973.
3. С. Б. Ратнер, Ю. И. Брохин, Докл. АН СССР, 188, 807, 1969.
4. Л. О. Бунина, Кандидатская диссертация, Москва, НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1974.

5. С. Б. Ратнер, Ю. И. Брохин, Л. О. Бунина, Пласт. массы, 1973, № 7, 38.
 6. Л. О. Бунина, С. Б. Ратнер, Заводск. лаб., 39, 97, 1973.
 7. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, В. В. Казанцева, Высокомолек. соед., A14, 1149, 1972.
 8. Л. О. Бунина, С. Б. Ратнер, Л. А. Носова, Вестник машиностроения, 1975, № 6, 38.
 9. К. Кацзи, И. Сакурада, Кобунси кагаку, 1969, 26, № 296, 823.
 10. С. Б. Ратнер, Л. О. Бунина, И. М. Абрамова, В. С. Биль, Л. А. Зезина, Л. Г. Казарян, Е. В. Самардуков, Докл. АН СССР, 223, 653, 1975.
 11. Т. В. Шамраевская, Т. А. Пирко, Ф. Х. Хакимов, В. Е. Гуль, Механика полимеров, 1974, 979.
-

STUDY OF THE DURABILITY OF POLY(ALKYLENE TEREPHTHALATES) UNDER STRETCHING

*Bunina L.O., Ratner S.B., Gul' T.I., Gushchina V.K.,
Eliseeva L.M., Kolerov V.S.*

S u m m a r y

The mechanical durability of amorphous and crystalline poly(ethylene terephthalate), crystalline poly(butylene terephthalate) and casting Lavsan is described by the same equation $\tau = \tau_0 \exp \frac{U}{RT} \exp(-\beta\sigma)$. The values of the constants of this equation were obtained. By means of these constants it was possible to calculate and predict the durability limits of the materials studied, i.e. the limiting temperatures T , stresses σ , and times of their action. Mathematical models were also used.