

УДК 541.64:539.3

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ РАБОТОСПОСОБНОСТИ
ТЕПЛОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРОВ В УСЛОВИЯХ РЕЛАКСАЦИИ
НАПРЯЖЕНИЯ**
(на примере полибензоксазола)

Банявичюс Р. Б., Марма А. И., Аскадский А. А.

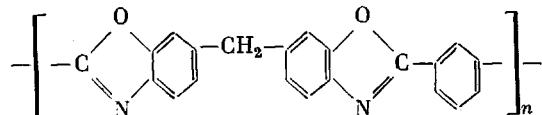
Исследованы релаксационные свойства полибензоксазола ароматической структуры в широком интервале температур и деформаций. Детальный анализ релаксационного поведения этого полимера позволил в области стеклообразного состояния выявить подсостояния, отличающиеся различной скоростью протекания релаксационных процессов. Установлено, что линейность механического поведения полибензоксазола соблюдается в достаточно широком интервале температур и деформаций. Показано, что принцип температурно-временной аналогии достаточно хорошо выполняется как при малых, так и при больших значениях деформаций, хотя температурная зависимость фактора сдвига во всей области температур стеклообразного состояния не подчиняется уравнению Вильямса – Ланделла – Ферри.

За последнее время большое внимание уделяется синтезу и исследованию свойств теплостойких полимеров [1, 2]. Это вызвано возросшим интересом к полимерным материалам, применяемым в областях, требующих повышенной тепло- и химической стойкости, а также больших значений механической прочности при высоких температурах. Ввиду комплекса ценных свойств все более широкое применение находят различные полигетероарилены [3], к которым относятся и полибензоксазолы (ПБО) [4, 5]. Эти полимеры, обладая высокой термо-, радиационно- и химической стойкостью, отличаются достаточно хорошими механическими свойствами при высоких температурах, что позволяет отнести их к перспективному классу полимеров.

Полибензоксазолы, как показали проведенные нами исследования, обладают хорошей способностью к переработке в монолитные изделия методом горячего прессования. Поэтому такие полимеры могут служить удобными моделями для анализа релаксационного поведения монолитных тел на основе теплостойких полимеров. Следует также отметить, что если релаксационные свойства ряда теплостойких полимеров других классов (полиарилатов, ароматических полиимидов и полиамидов) достаточно хорошо изучены, то ПБО как объекты исследования в этом направлении остались без внимания. В связи с этим в данной работе рассматриваются релаксационные свойства одного из ПБО, определяющие механическую работоспособность полимера. Всесторонняя оценка релаксационных свойств, изученных во всем возможном интервале деформаций и температур, необходима для прогнозирования поведения этого полимера при эксплуатации в различных условиях, а также для оценки его перспективности и возможных областей применения.

Исследуемый ПБО представляет собой продукт циклизации полиоксиамида, полученного низкотемпературной поликонденсацией в амидном растворителе (диметилацетамид). В результате термообработки в вакууме

при 250–320° образуется ПБО следующего строения:



Переработка ПБО в виде пресс-порошка может быть осуществлена методом прямого прессования, а также пресс-литием. Для изготовления образцов прямым прессованием на базе стандартного пресса была создана специальная установка и определены параметры режима технологического процесса переработки ПБО [6]. Температура прессования составляла 380–400°, удельное давление – 350 кГ/см². Охлаждение отпрессованных образцов обеспечивалось потоком воздуха, направленного по каналам в объеме прессформы, содержащем формирующие элементы. Анализ дифрактограмм

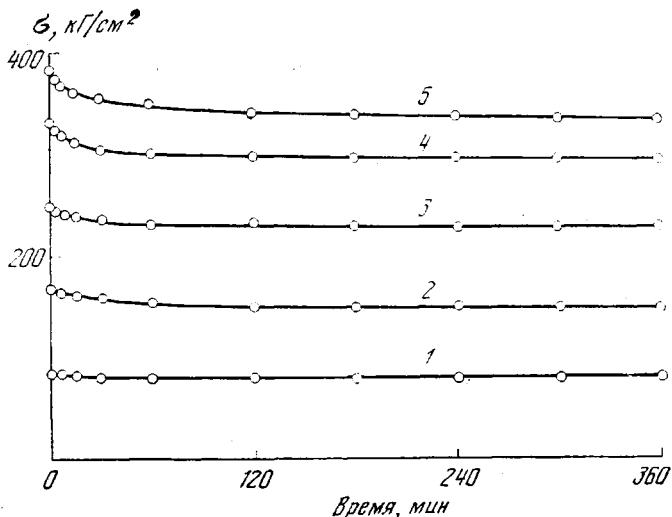


Рис. 1. Кривые релаксации напряжения для ПБО при 150°; деформации $\varepsilon_0=0,5$ (1), 1 (2), 1,5 (3), 2,0 (4) и 2,5% (5)

(рентгеновский дифрактометр ДРОН-05), полученных при рентгеноструктурном исследовании поверхностных слоев и средней части отпрессованных образцов, показал, что по всему сечению образца формируется полимер с одинаковой структурой.

Для определения релаксационных свойств ПБО была разработана установка [7], конструкция которой позволяет получить данные как по деформационно-прочностным свойствам, так и по релаксации напряжения при температурах до 400°. Установка обеспечивает постоянную скорость деформирования (10 мм/мин) и автоматическую запись диаграмм растяжения и релаксации напряжения. Постоянство деформации при испытаниях в условиях релаксации напряжения обеспечивается использованием упругих элементов, деформация которых не превышает 2% от задаваемой деформации образца. Высокочувствительные индуктивные датчики бесконтактного типа силоизмерения (IWT-202) и измерения деформации (IWT-302) совместно с усилителем UM-131 (производство ГДР) образуют стабильную электронную систему, позволяющую с точностью $\pm 1\%$ измерять деформацию и усилие в образце.

Эксперименты по релаксации напряжения были проведены в изотермических условиях при одноосном деформировании образцов в виде лопаток с размерами рабочей части 3×5×40 мм. Релаксационные кривые определяли при постоянной деформации в течение 6 час во всем возможном

диапазоне деформаций вплоть до деформации разрушения. Таким образом, деформации затрагивали области линейной и нелинейной вязкоупругости во всем температурном интервале стеклообразного состояния ПБО.

На рис. 1 в качестве примера приведены кривые релаксации напряжения при 150° и различных уровнях начальных деформаций. Аналогичные зависимости были получены и при других температурах. Изучение релаксационного поведения ПБО, проведенное в широком интервале начальных деформаций и температур, позволило установить ряд характерных особенностей. В температурном интервале $22-200^\circ$ при увеличении задаваемой деформации наблюдается постоянное смещение релаксационных кривых в область больших напряжений. Это указывает на отсутствие ускорения релаксационных процессов при значительном увеличении начальной деформации. При этом интенсивное снижение напряжения наблюдается только в начальном периоде релаксации. С ростом температуры в интервале $210-250^\circ$ увеличивается интенсивность снижения напряжения в начальном периоде, а также наблюдается ускорение релаксационного процесса при увеличении начальной деформации. Это приводит к смещению релаксационных кривых из области больших значений в область меньших значений напряжений.

Как было показано в работах [8, 9], процесс релаксации напряжения для полимерных систем многих типов с достаточно высокой точностью описывается уравнением Кольрауша

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp[-(t/\tau_p)^k] + \sigma_\infty, \quad (1)$$

где $\sigma(t)$ — напряжение в момент времени t , σ_0 — релаксирующая часть напряжения, τ_p — время релаксации, k — дробный показатель степени времени, σ_∞ — равновесное напряжение. Параметры σ_0 , τ_p , k и σ_∞ рассчитывали на основе статистической обработки экспериментальных данных методом наименьших квадратов. Расчеты проводили на ЭВМ по программе, предложенной в работе [10].

Как уже было отмечено выше, ПБО является удобным модельным соединением для анализа релаксационного поведения монолитных теплостойких полимеров. При таком анализе возникает ряд методических вопросов. Один из них заключается в выявлении влияния длительности наблюдения за релаксационным процессом, на его параметры, оцениваемые аппроксимацией. В данной работе мы провели такой анализ, рассчитав релаксационные кривые по уравнению Кольрауша, определенные при длительности наблюдения, равной 60 и 360 мин.

Сравнение параметров уравнения (1), определенных при различных длительностях испытания (60 и 360 мин), показывает, что в довольно широком интервале температур равновесное напряжение и релаксирующая часть напряжения σ_0 меняются мало. Расхождение между величинами σ_∞ , определенными при различных длительностях наблюдения, возрастает с ростом начальной деформации. В области температур от 130 до 200° разница между σ_∞ наибольшая. Вблизи температуры стеклования ($T_c=230^\circ$) различие в σ_∞ уменьшается и значения его практически одинаковы. К этому вопросу мы вернемся ниже.

Анализ полученных данных показывает, что с ростом начальной деформации ϵ_0 равновесное напряжение σ_∞ закономерно увеличивается. Замечено, что релаксирующая часть напряжения σ_0 и время релаксации τ_p в достаточно широком интервале температур мало изменяются. Существенное увеличение σ_0 и τ_p наблюдается в области $130-175^\circ$ при всех начальных деформациях. Также замечена некоторая тенденция к росту релаксирующей части напряжения σ_0 с увеличением ϵ_0 . В целом наблюдается существенный разброс кинетических параметров уравнения Кольрауша, что отражает некоторую неоднородность материала. Это отмечалось и при исследовании других теплостойких полимеров [11].

Таким образом, в температурном интервале стеклообразного состояния ПБО можно выделить участки, где параметры релаксационных процессов мало зависят от длительности наблюдения, и на основании кратковременных опытов прогнозировать механическое поведение полимера на длительное время. Однако существует область температур внутри стеклообразного состояния, в которой параметры релаксационного процесса обнаруживают весьма существенные зависимости от длительности наблюдения. Эту область в дальнейшем будем называть переходной. Характерной особенностью механического поведения в переходной области, как показали проведенные нами эксперименты и расчеты, является аномальное увеличение времени релаксации с ростом температуры (рис. 2). Для классических

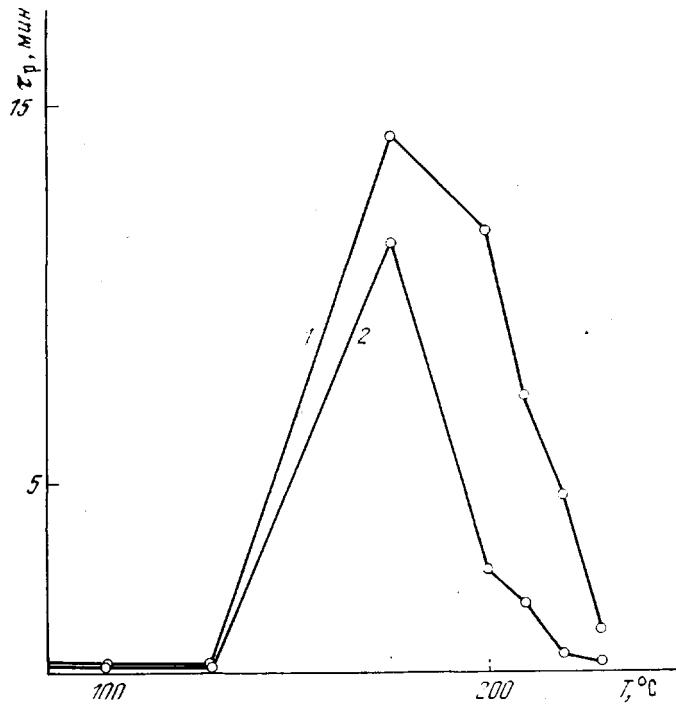


Рис. 2. Температурная зависимость времени релаксации τ_p для ПБО при деформации $\varepsilon_p = 2\%$ и длительности опыта 60 (1) и 360 мин. (2)

объектов (традиционные пластики) время релаксации является убывающей функцией с ростом температуры. В нашем случае существует интервал температур (20 – 120°C), в котором время релаксации практически не зависит от температуры, интервал, в котором время релаксации увеличивается с ростом температуры (130 – 170°C), и температурный интервал, в котором время релаксации столь же резко снижается с ростом температуры (170 – 230°C). Таким образом, для теплостойких полимеров (ПБО) характерно аномальное возрастание времени релаксации с ростом температуры при одновременном увеличении спада напряжения. Видимо, в случае традиционных пластиков, имеющих низкую температуру стеклования и сравнительно высокую температуру хрупкости, температурный интервал вынужденной эластичности имеет небольшую протяженность и соответствует последнему участку температурной зависимости τ_p , показанной на рис. 2.

Критерием для оценки механической работоспособности полимера при его размягчении могут служить максимальные (критические) напряжения σ_{kp} , способные сохраняться в полимере в течение заданного времени [11].

Для оценки критических напряжений релаксационные кривые были перестроены в изохронные зависимости, на которых в температурном интервале 22–200° максимумы отсутствуют (рис. 3). Поэтому за величину σ_{kp} принимаются напряжения, возникающие в полимере при максимально возможной деформации. Наличие ускорения релаксационных процессов при более высоких температурах (210–250°) обусловливает появление на изохрон-

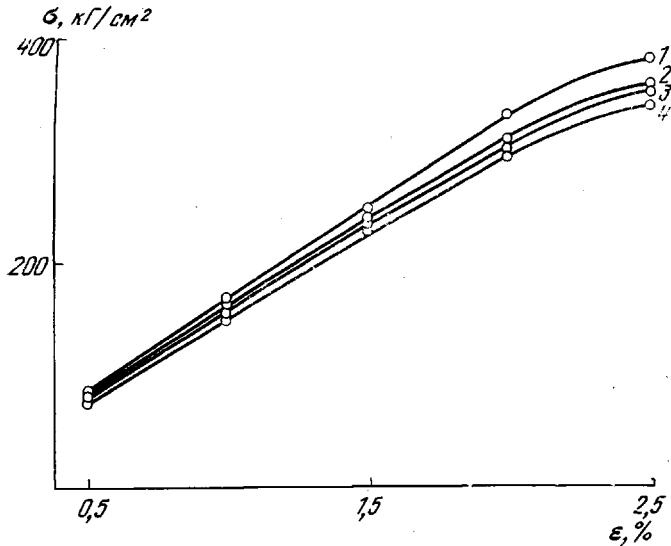


Рис. 3. Изохронные зависимости напряжения от деформации для ПБО при 150°; длительность релаксационного процесса 1,5 (1), 30 (2), 60 (3) и 360 мин (4)

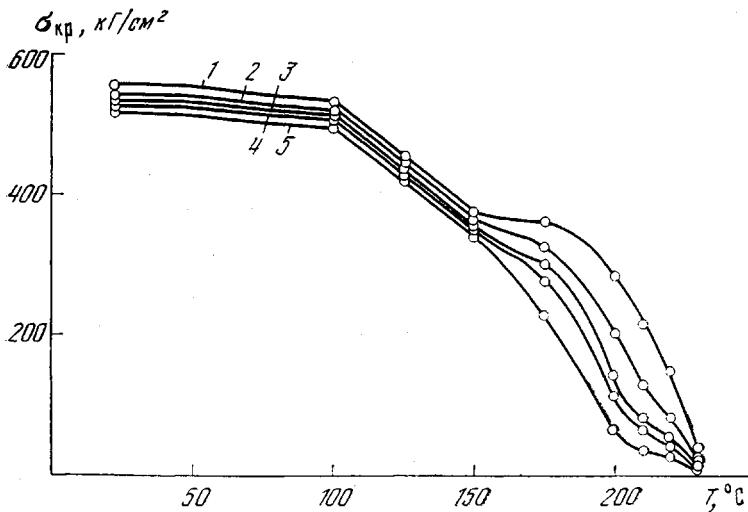


Рис. 4. Зависимости критических напряжений от температуры для ПБО при длительности релаксационного процесса 1,5 (1), 9 (2), 30 (3), 60 (4) и 360 мин. (5)

ных кривых ярко выраженного максимума, соответствующего критическому напряжению.

Как видно из рис. 3, по изохронным зависимостям можно выявить, с одной стороны, величину задаваемой деформации ε_0 , способной обеспечить поддержание максимально возможного напряжения, с другой — длительность сохранения напряжения этой величины в полимере.

Для определения области механической работоспособности полимера были построены зависимости критических напряжений от температуры при постоянных продолжительностях релаксационного процесса (рис. 4). Если на рис. 4 провести прямую, соответствующую изотермическому состоянию, то можно определить функцию $t_p = f(\sigma_{kp})$. Такая зависимость позволяет установить максимальную температуру, при которой полимер может выдержать напряжение определенной величины в течение заданного времени t_p .

Для получения соотношений между σ_{kp} , t_p и T зависимости между t_p и σ_{kp} были построены в логарифмических координатах. Как видно из рис. 5, эти зависимости спроямляются при малых значениях t_p , причем протяжен-

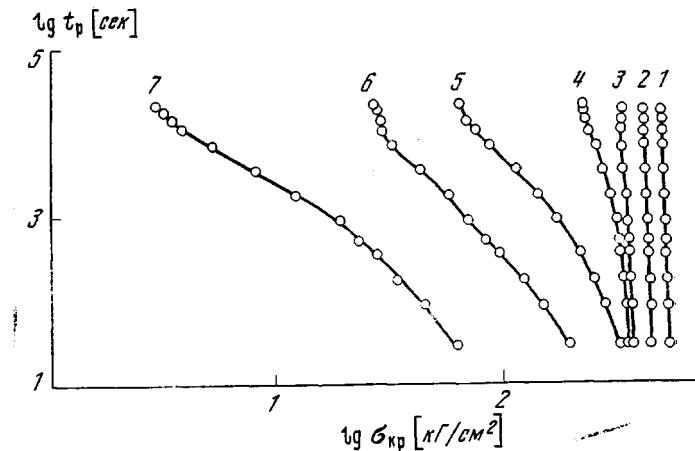


Рис. 5. Зависимость $\lg t_p$ от $\lg \sigma_{kp}$ для ПВО. Здесь и на рис. 7 температура испытания 22 (1), 125 (2), 150 (3), 175 (4), 200 (5), 220 (6) и 230° (7)

ность интервала t_p , в котором возможно спрямление, зависит от температуры испытания.

При повышении температуры опыта наблюдается существенное отклонение от линейной зависимости $\lg t_p - \lg \sigma_{kp}$. Проведенные нами расчеты показали, что эта зависимость на всем ее протяжении хорошо описывается соотношением

$$\lg t_p = A[1 - \exp(-B\sigma_{kp}^{-c})] \quad (2)$$

Параметры соотношения (2) определяли на ЭВМ с помощью метода наименьших квадратов для всех кривых, показанных на рис. 5. Эти параметры приведены в таблице *.

Характеристикой релаксационного процесса на линейном участке зависимости $\lg t_p$ от $\lg \sigma_{kp}$ является абсолютное значение тангенса угла наклона α этой зависимости. Как видно из рис. 6, температурная зависимость α имеет характерную форму, показывающую, что в области сравнительно низких температур ($20-130^\circ$) α слабо зависит от температуры, несколько увеличиваясь с ее ростом. При $T > 130^\circ$ величина α резко уменьшается, что свидетельствует о быстром ускорении релаксационных процессов. Такая зависимость позволяет условно подразделить температурный интервал стеклообразного состояния на участки, в которых различны скорости релаксационных процессов. При этом резкое ускорение релаксационных процессов наблюдается в середине температурного интервала стеклообразного состояния. В этом отношении исследованный полимер ведет себя подобно другим теплостойким полимерам [11].

* Авторы выражают благодарность Ю. А. Борисову за помощь в проведении расчетов.

Такие подсостояния не обнаруживаются динамическими механическими методами испытания, которые проводились нами по методике, приведенной в работе [12], по которой определяли температурные зависимости составных частей комплексного модуля упругости E' и тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta$ на частоте 140 Гц. Релаксационные переходы, обнаруживаемые динамическим механическим методом исследования, проявляются при совершенно других температурах по сравнению с переходами, обнаруживаемыми по температурной зависимости параметров статической релаксации напряжения [13]. Полученные результаты позволили определить значения равновесного критического напряжения $\sigma_{\text{кр.}\infty}$, имеющего смысл максимального равновесного напряжения, способного сохраняться в материале неограниченно долго. По температурной зависимости $\sigma_{\text{кр.}\infty}$, которая ограничивает область напряжений и температур, где отсутствуют быстропротекающие релаксационные процессы, была определена область механической работоспособности ПБО в условиях релаксации напряжения. Полученные зависимости в сравнении с аналогичными данными для традиционных пластиков показывают, что теплостойкие полимеры, обладающие широким интервалом температур стеклообразного состояния, способны выдерживать значительное время гораздо большие напряжения и при низких температурах. Поэтому если по конструктивным соображениям от полимерного материала требуется сохранение механической работоспособности при высоких напряжениях, то даже при низких температурах следует отдать предпочтение теплостойким ароматическим полимерам.

Значения параметров A , B и C в уравнении (2) *

Температура опыта, °C	A	B	C
150	4,39	24,1	9,65
175	4,47	5,91	2,63
200	4,56	4,25	2,08
220	5,03	3,24	1,83
230	4,51	1,77	1,41

* Время выражено в секундах, а σ — в kG/cm^2 .

Как уже отмечалось ранее, в области малых деформаций и температур релаксационные кривые закономерно смещаются вверх при увеличении ε_0 . В области больших деформаций релаксация напряжения проходит глубже, и кривые начинают смещаться вниз. Это свидетельствует о проявлении нелинейности релаксационных процессов. Для определения областей линейного и нелинейного механического поведения ПБО был применен способ, заключающийся в построении зависимости релаксационного модуля $E_p = \sigma(t)/\varepsilon_0$ от времени, определенного при различных постоянных деформациях. В случае наложения кривых, соответствующих различным деформациям, можно судить о линейности механического поведения в данном интервале деформаций. Как видно из рис. 7, линейность механического поведения практически соблюдается в достаточно широком интервале температур (22–175°, кривые 1–4). При более высоких температурах проявляется нелинейность механического поведения (кривые 5–7). Заштрихованые

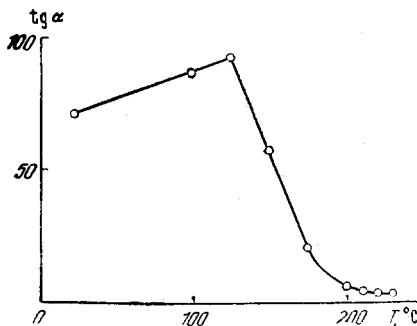


Рис. 6. Зависимость α от температуры для ПБО

области ограничиваются кривыми, полученными при крайних деформациях.

Опыты, проведенные по изучению релаксационных свойств при различных температурах, охватывают небольшую часть временной шкалы (360 мин.), являющейся доступной и удобной для измерения вязкоупругих свойств. Для выявления возможности прогнозирования релаксации напряжения ПБО в области дальних времен был использован принцип температурно-временной аналогии [14]. При этом также было прослежено, влияют ли переходы, обнаруживаемые статическими релаксационными методами, на соблюдение этого принципа. С этой целью нами были построены обобщенные кривые релаксации напряжения в координатах $\lg E_p - \lg t/a_t$, где a_t — фактор сдвига. Построение осуществлялось сдвигом релаксационных кривых в координатах $\lg E_p - \lg t$ вдоль оси $\lg t$. Установлено, что для ПБО принцип температурно-временной аналогии достаточно хорошо выполня-

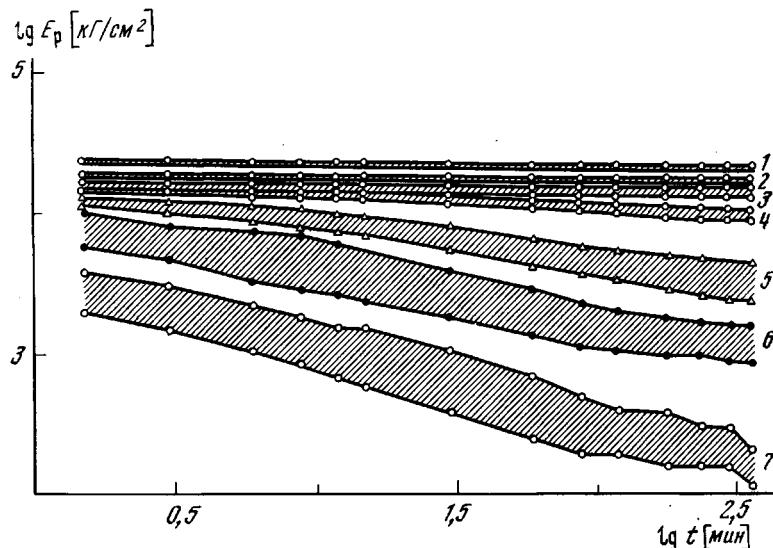


Рис. 7. Зависимость релаксационного модуля от времени для ПБО является как при малых, так и при больших значениях деформаций. Переходы, обнаруживаемые статическими релаксационными методами, не препятствуют выполнимости принципа температурно-временной аналогии. На рис. 8, а в качестве примера приведена обобщенная кривая релаксации напряжения при деформации $\varepsilon_0 = 1,5\%$.

Как показали опыты, при оценке релаксации напряжения ПБО обобщенные кривые охватывают шесть-семь десятичных порядков во времени. Температурная зависимость фактора сдвига $\lg a_t = f(T - T_0)$ (рис. 8, б) представляет сложную функцию, не подчиняющуюся уравнению Вильямса — Ланделла — Ферри во всей температурной области стеклообразного состояния. В каждом из подсостояний действует своя зависимость $\lg a_t = f(T - T_0)$.

Наличие переходов из одного подсостояния в другое необходимо учитывать для объективной оценки механической работоспособности полимера в условиях релаксации напряжения. Если полимер применяется как конструкционный материал при температурах, близких к температуре стеклования, то он может быть нагружен очень малыми нагрузками при незначительных временах их действия. Однако при использовании полимерных материалов в условиях переменных температур, когда обнаруживается переход из одного подсостояния в другое, связанный с резким ускорением релаксационных процессов, может произойти потеря механической работоспособности при температуре, намного меньшей температуры стеклования. Таким образом, для ПБО зона устойчивой механической работоспо-

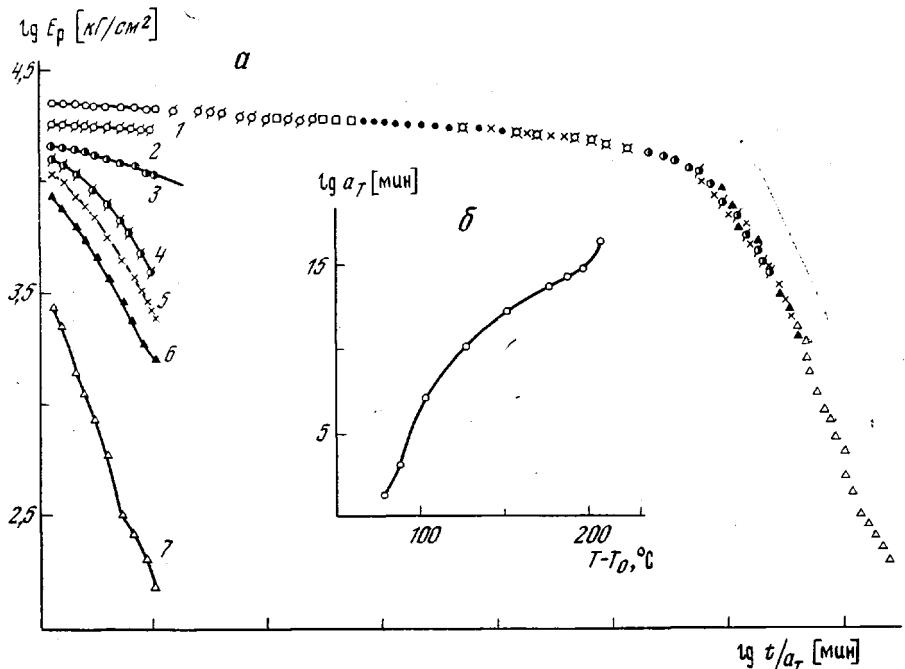


Рис. 8. а — Обобщенная зависимость $\lg E_p$ от $\lg t/a_r$ для ПБО при $\varepsilon_0=1,5\%$ (температура испытания 22 (1), 125 (2), 175 (3), 200 (4), 210 (5), 220 (6) и 230° (7); температура приведения 22°); б — зависимость фактора сдвига a_r от температуры

собности лежит в интервале температур 22—125°, отвечающих подсостоянию, в котором скорость протекания релаксационных процессов мало чувствительна к температуре.

Каунасский политехнический институт
им. Антанаса Снечкуса
Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию
16 VI 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Термостойкие полимеры, «Наука», 1969.
2. А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Успехи химии, 44, 1688, 1975.
3. А. Я. Чернихов, Д. А. Соловых, М. Н. Яковлев, В. А. Исаева, Н. В. Леонтьев, Р. М. Маркина, В. П. Попова, Б. Е. Восторгов, Пластические массы, 1977, № 7, 40.
4. J. Imai, I. Taoka, K. Uno, Y. Iwakura, Makromolek. Chem., 83, 167, 1965; J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1973, 43, 55.
5. Информационный листок № 84, серия ОЗ-10. Новые термостойкие материалы НИПЛОН-1 и НИПЛОН-2, НИИТЭХим, Москва, 1976.
6. Р. Б. Банявичюс, А. И. Бараускас, А. И. Марма, А. Я. Чернихов, Тезисы IV все-союзного научно-технического симпозиума по переработке пластических масс, Ростов-на-Дону, 1977.
7. Р. Б. Банявичюс, А. И. Марма, Л. С. Нагинявицене, В. В. Нагинявичюс, В кн. Сопротивление материалов, Каунасский политехнический ин-т, 1977.
8. Г. Л. Слонимский, Ж. техн. физики, 9, 1791, 1939.
9. В. И. Павлов, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., A9, 385, 1967.
10. Ф. Н. Нурмухаметов, В. Г. Дацевский, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Механика полимеров, 1976, 579.
11. А. А. Мавричева, А. А. Аскадский, В. Е. Гуль, Высокомолек. соед., A18, 2671, 1976.
12. А. А. Аскадский, Ю. И. Матвеев, Ф. Н. Нурмухаметов, Б. Д. Тартаковский, Г. С. Слонимский, Механика полимеров, 1975, № 2, 340.
13. Ф. Н. Нурмухаметов, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, С. Н. Салазкин, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, Высокомолек. соед., A18, 812, 1976.
14. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963.

THE STUDY OF THE MECHANICAL WORKABILITY OF THERMOSTABLE
POLYMERS UNDER THE CONDITIONS OF STRESS RELAXATION
(BY EXAMPLE OF POLYBENZOXAZOL)

Banavichus R. B., Marma A. I., Askadsky A. A.

S u m m a r y

Relaxation properties of polybenzoxazol of the aromatic structure are investigated in the wide range of temperatures and strains. The detailed analysis of this polymer relaxation behavior has allowed in the region of glass-like state to reveal substates, differ in the rate of the carrying out of relaxation processes. It is found that the linearity of polybenzoxazol mechanical behavior is observed in wide enough range of temperatures and strains. It is shown that the principle of temperature-time superposition is well fulfilled for both small and large strain values, although the temperature dependence of shear factor in all the region of glass temperatures does not obey the Williams - Landell - Ferry equation.
