

УДК 541.64:539.3

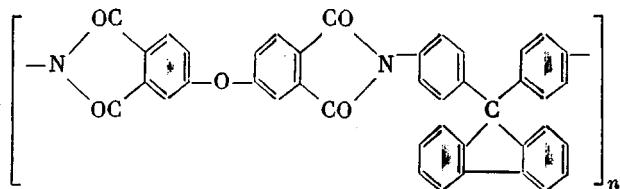
ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ МОНОЛИТИЗАЦИИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Слонимский Г. Л., Тодадзе Т. В., Аскадский А. А.

Изучены релаксационные свойства модельных блочных образцов полиимиды и полиметилметакрилата с различной степенью монолитизации. Определена эмпирическая температурная зависимость фактора сдвига и показано, что увеличение степени монолитизации при переработке уменьшает зависимость релаксационных процессов от деформации. В случае теплостойких полимеров могут быть получены образцы, не являющиеся истинными монолитами, но способные выдерживать воздействие больших нагрузок и температур в статических условиях.

В настоящее время большое внимание уделяется возможности получения блочных образцов из теплостойких полимеров. Переработка таких полимеров традиционными методами горячего прессования и другим способом не всегда приводит к получению монолитных образцов, хотя известно, что даже не в монолитном виде теплостойкие полимеры способны выдерживать значительные механические нагрузки при повышенных температурах. В связи с этим возникает вопрос: насколько механические свойства монолитных образцов будут отличаться от свойств немонолитных образцов, представляющих собой спрессованные при высоких температурах и давлениях материалы, состоящие из отдельных зерен исходного порошка?

Для ответа на этот вопрос необходимо было выбрать ряд модельных полимеров, которые при переработке можно получить как в виде истинного монолита¹, так и в виде немонолитного твердого материала. В качестве таких модельных полимеров мы выбрали карбовый ароматический полиимид [3]



и ПММА, полученный суспензионной полимеризацией.

Оба полимера при соблюдении соответствующих условий переработки можно получить в виде монолитного и немонолитного материала. Эти условия следующие: для полиимиды – давление 90 МПа, температура прессования 425° (монолитный образец) и давление 90 МПа, температура 310° (немонолитный образец); для ПММА – давление 4 МПа, 180° (монолитный образец) и давление 4 МПа, 130 и 115° (немонолитный образец). Во всех случаях давление прикладывали при достижении образцом указанной температуры (скорость подъема температуры 20 град/мин) и сразу охлаждали его (с той же скоростью). Давление сбрасывали после охлаждения об-

¹ Определение истинного монолитного материала дано в работах [1, 2]. Мы пользуемся этим определением.

разца до температуры, которая была ниже температуры прессования на 50° . При этом образец ПММА, отпрессованный при 130° , был прозрачным, но мутнел при нагревании выше T_c . Следовательно, этот образец не обладал всеми признаками истинного монолита, согласно работам [1, 2], и мы считали его немонолитным. Образец, отпрессованный при 115° , был мутным сразу же после переработки.

Плотности полученных при этих условиях образцов представлены в таблице. Все образцы были испытаны на релаксацию напряжения в условиях одноосного сжатия в широком интервале температур и деформаций для сравнительной оценки их механической работоспособности. Измерения проводили на приборе для микромеханических испытаний материалов системы Регеля – Дубова на образцах размером $3 \times 3 \times 4,5$ мм, скорость деформации составляла 1,5 мм/мин.

Для обобщения и анализа экспериментальных данных использовали принцип температурно-временной аналогии. В результате были получены обобщенные зависимости релаксирующего модуля от времени (рис. 1).

Значения параметров a , b , C_0 и γ

Полимер	Плотность, г/см ³	a	b	$-\lg C_0$	γ
Полиимид (монолитный)	1,27	10,8	1,30	1,55	29,9
Полиимид (немонолитный)	1,20	25,4	2,12	3,40	109,2
ПММА (монолитный)	1,18	0	1,06	1,22	0
ПММА (немонолитный) *	1,12	0	0,80	0,70	0

* Образец отпрессован при 115° .

Видно, что для данных систем принцип температурно-временной аналогии выполняется одинаково хорошо как для монолитных, так и для гетерогенных образцов. Обращает на себя внимание тот экспериментальный факт, что обобщенные кривые для ПММА при малых значениях t (следовательно, при низких температурах) располагаются очень близко друг к другу. Кривые начинают несколько расходиться лишь в области сравнительно больших времен (высоких температур). При этом зависимости $\lg E$ от $\lg t/a_t$ для монолитного образца и для немонолитного образца, отпрессованного при 130° , практически совпадают. Это справедливо при деформации $\epsilon = 1,66\%$ (рис. 1, б). При других деформациях обобщенные релаксационные кривые для первого образца располагаются в ряде случаев несколько выше, чем для второго.

Зависимость $\lg E$ от $\lg t/a_t$ для гетерогенного образца располагается лишь немного ниже аналогичной зависимости для гомогенного (монолитного образца). Следовательно, если немонолитный образец получен в условиях прессования, близких к границе области истинной монолитизации [2], то его релаксационные свойства отличаются от свойств истинно монолитного образца весьма незначительно. Что касается теплостойкого полимера (полиимида), то для него обобщенные кривые расходятся несколько в большей степени, хотя они располагаются достаточно близко друг к другу. Следовательно, и в данном случае немонолитные образцы теплостойкого полимера могут обладать хорошими механическими характеристиками. К этому вопросу мы вернемся ниже.

Проанализируем влияние степени монолитизации на параметры релаксационных процессов в исследованных нами модельных полимерах. Ранее было показано [4], что в области стеклообразного состояния температурная зависимость фактора сдвига описывается функцией

$$\lg a_t = C(T - T_0)^n, \quad (1)$$

где a_t – фактор сдвига, T – температура опыта, T_0 – температура приведения, C и n – параметры материала, в общем случае зависящие от деформации.

Эксперименты и расчеты, проведенные нами в данной работе, показали, что зависимости n и C от ϵ имеют вид, показанный на рис. 2. Для

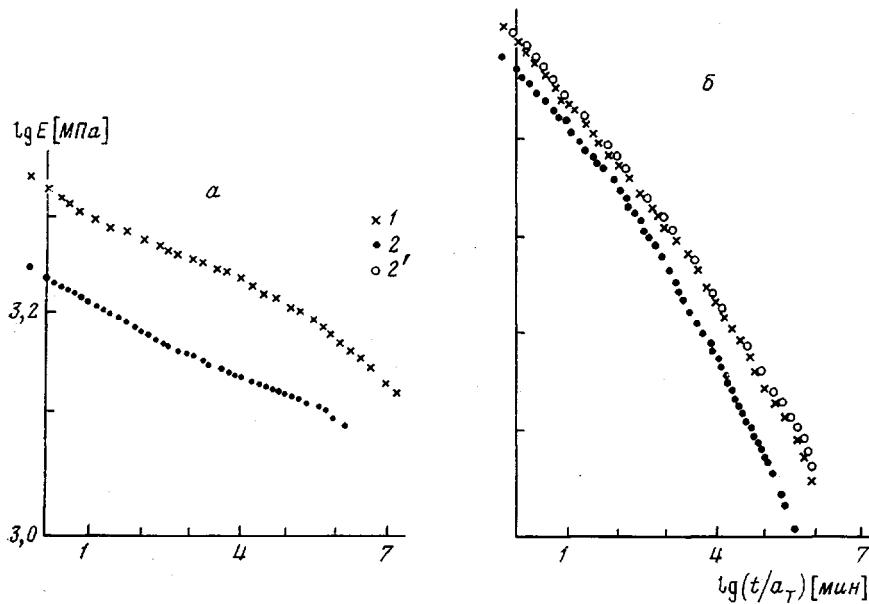


Рис. 1. Обобщенные релаксационные кривые для полиимида при $\varepsilon=2,77\%$ (а) и для ПММА $\varepsilon=1,66$ (б): 1 – монолитный образец, 2, 2' – гетерогенные образцы.
В случае ПММА образец 2 отпрессован при 115° , образец 2' – при 130°

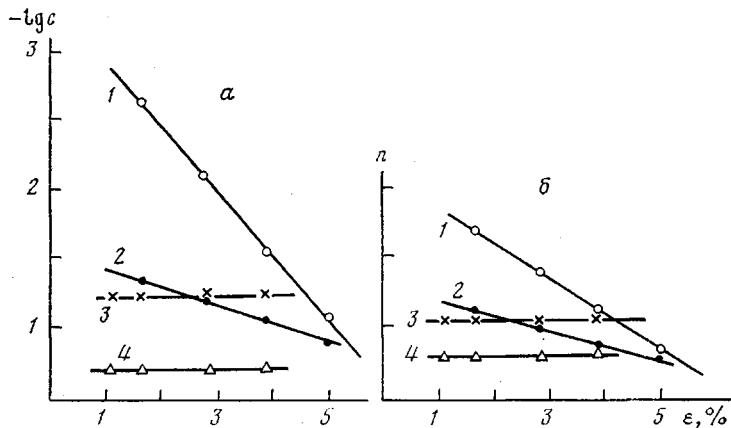


Рис. 2. Зависимости параметров $\lg C$ (а) и n (б) от деформации для полиимида (1, 2) и ПММА (3, 4): 1, 4 – гетерогенные образцы (4 – отпрессован при 115°); 2, 3 – монолитные

полимеров эти зависимости описываются эмпирическими соотношениями

$$n = a\varepsilon + b \quad (2)$$

$$\dot{C} = C_0 e^{\gamma \varepsilon}, \quad (3)$$

где a , b , C_0 и γ – константы (значения этих параметров приведены в таблице).

Для ПММА величины n и C оказались не зависящими от деформации, однако они имели разные значения для гомогенного и гетерогенного образцов. Для гомогенного образца $n \approx 1$, т. е. зависимости $\lg a_t$ от $(T - T_0)$ практически описываются прямыми. Для немонолитного образца $n < 1$, следовательно, наблюдается медленный рост $\lg a_t$ с увеличением $(T - T_0)$. Значения C также существенно различаются для монолитного и немонолитного образцов.

Для полииамида значение C для немонолитных образцов выше, чем для монолитных, а значение C_0 в тех же условиях ниже.

Таким образом, для теплостойкого полимера наблюдаются более существенные зависимости релаксационных параметров от степени монолитизации образца, причем параметры релаксационных процессов n и C существенно зависят от величины деформации; это свидетельствует о явно нелинейном поведении полииамида.

Теперь следует вернуться к анализу влияния степени монолитизации на механическую работоспособность. Согласно работам [5, 6], для анализа механической работоспособности полимеров на основе данных по их релаксационным свойствам следует построить изохронные зависимости

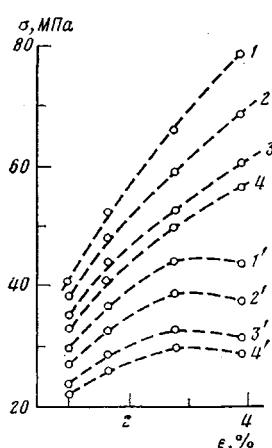


Рис. 3

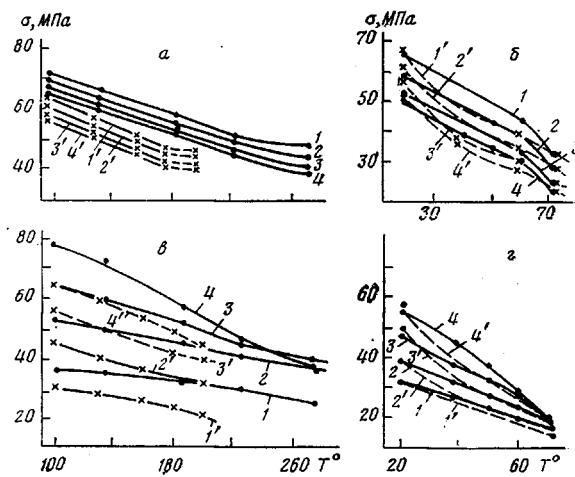


Рис. 4

Рис. 3. Изохронные зависимости релаксирующего напряжения от деформации для монолитного образца ПММА при температуре испытания 20 (1-4) и 60° (1'-4'). Длительность процесса релаксации 1 (1, 1'), 4 (2, 2'), 20 (3, 3') и 60 мин (4, 4')

Рис. 4. Зависимости релаксирующего напряжения от температуры для монолитных (1-4) и гетерогенных (1'-4') образцов полииамида (а, в) и ПММА (б, г): а, б - деформация 3,88 (а) и 2,77% (б); длительность процесса релаксации 1 (1, 1'), 4 (2, 2'), 20 (3, 3') и 60 мин (4, 4'); в - деформация 1,66 (1, 1'); 2,77 (2, 2'); 3,88 (3, 3') и 5% (4, 4'); г - 1,1 (1, 1'); 1,66 (2, 2'); 2,77 (3, 3') и 3,88% (4, 4')

напряжения σ от деформации ϵ . Такие кривые для монолитного образца ПММА в качестве примера показаны на рис. 3. Как видно из рисунка, изохронные зависимости σ от ϵ образуют максимум лишь при сравнительно высоких температурах, наиболее близких к температурам стекловидования (в исследованном интервале деформации). Поэтому анализ механической работоспособности изученных систем будем проводить не по значениям максимальных (критических) напряжений, а по значениям напряжений, соответствующих определенным значениям деформации.

На рис. 4, а, б показаны зависимости напряжения от температуры для полииамида и ПММА при постоянной деформации $\epsilon=3,88\%$ и $\epsilon=2,77\%$ соответственно. Каждая кривая рисунка соответствует определенной длительности релаксационного процесса. В результате оказывается, что серия температурных зависимостей σ для немонолитных образцов полииамида располагается несколько ниже аналогичной серии для монолитных образцов. Максимальное расхождение составляет 12 МПа, что является сравнительно небольшой величиной. Следовательно, полученный из теплостойкого полимера немонолитный материал обладает лишь немногого пониженной работоспособностью во всем интервале температур по сравнению с монолитным материалом. Отсюда можно сделать вывод, что если по ка-

ким-либо причинам (высокая температура размягчения, интенсивная термодеструкция, большая вязкость расплава) из теплостойкого полимера не удается получить истинно монолитный материал, то можно попытаться сформовать методом горячего прессования или штамповки гетерогенный материал, который по свойствам будет лишь немного уступать гомогенному материалу.

В случае ПММА (рис. 4, б) наблюдается аналогичная картина: немонолитный образец лишь немного уступает монолитному образцу по величине релаксирующих напряжений во всем интервале температур.

Чтобы оценить влияние степени монолитизации на работоспособность полимера при различных деформациях, рассмотрим зависимость релаксирующего напряжения от температуры, определенную при различных деформациях (рис. 4, в, г). Все кривые на этом рисунке построены по значениям релаксирующих напряжений, соответствующих длительности процесса релаксации 1 ч. Для теплостойкого полимера — полиимида — значения релаксирующих напряжений для монолитного образца лежат несколько выше, чем для немонолитного при всех температурах и деформациях. Однако это различие, как и на рис. 4, а, не превышает 12,0 МПа. Для ПММА (рис. 4, г) различие еще меньше, а с ростом температуры оно сглаживается.

Таким образом, проведенное нами исследование показало, что хотя степень монолитизации образцов может оказывать существенное влияние на характеристики релаксационных процессов (параметры функции приведения), подбором условий можно получить немонолитные образцы, которые по своей механической работоспособности в статических условиях мало уступают истинно монолитным образцам. Это особенно важно в случае теплостойких полимеров, переработка которых в изделия часто бывает затруднительной.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аржаков С. А., Рылов Е. Е., Слонимский Г. Л., Штаркман Б. П. О роли термической деструкции в процессах прессования монолитных твердых тел из порошкообразного полиметилметакрилата. — Высокомолек. соед., 1963, т. 5, № 10, с. 1513.
2. Аржаков С. А., Слонимский Г. Л., Арулин В. И. Исследование зависимости удельного объема полимеров от температуры и давления полиметилметакрилата, пластифицированного дигидрофталатом. — Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 2, с. 253.
3. Виноградова С. В., Слонимский Г. Л., Выгодский Я. С., Аскадский А. А., Мжельский А. И., Чурочкина И. А., Коршак В. В. О структуре и свойствах ароматических полимидов. — Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 12, с. 2725.
4. Аскадский А. А., Тодадзе Т. В., Слонимский Г. Л. Прогнозирование релаксационных свойств представителей некоторых классов полимеров. — Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 3, с. 647.
5. Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Мжельский А. И. О теплостойкости полимеров. — Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 5, с. 1161.
6. Аскадский А. А. Деформация полимеров. М.: Химия, 1973, 448 с.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
27.III.1980

INFLUENCE OF THE DEGREE OF MONOLITHIZATION ON MECHANICAL RELAXATIONAL PROPERTIES OF POLYMERS

Slonimskii G. L., Todadze T. V., Askadskii A. A.

Summary

The relaxational properties of model bulk samples of polyimide and polymethylmethacrylate with various degree of monolithization have been studied. The empiric temperature dependence of shear factor is determined, and decrease of the dependence of relaxational processes on the strain as a result of insreasing of monolithization degree during treatment is shown. For heat resistant polymers the samples can be obtained being not real monoliths, but resistant to the action of high stresses and temperatures in static conditions.