

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ
ПРОГРЕВАНИЯ НА ТЕПЛОСТОЙКОСТЬ ТЕРМОСТОЙКИХ
ВОЛОКОН**

Мазов А. Ю.

В последнее время интенсивно изучается устойчивость термостойких полимеров к действию повышенных температур [1–3] путем исследования прочностных характеристик материала [3]. Считается, что методические вопросы, связанные с получением параметров теплостойкости хорошо изучены, т. е. известно влияние на прочность размеров образца [4, 5], времени (скорости) разрыва [6] и изучено влияние числа элементарных нитей на кинетику разрушения анизотропных полимерных систем [7]. Вместе с тем один из наиболее важных факторов — время прогревания перед испытанием — остается неизученным. Изучение данного вопроса и является целью настоящей работы.

Исследовали нити вниивлон [8] и полиимидные комплексные нити с линейной плотностью 31 текс с числом элементарных волокон 100. Испытания проводили на разрывной машине МИ-44 фирмы «Садамел», работающей по принципу постоянной скорости деформирования. Рабочая длина образца $l_0=25$ мм, время разрыва (10 с) сохраняли постоянным.

Образец нагревали в термокамере до температуры испытания со скоростью 50 град./мин и терmostатировали в течение заданного времени: 1, 5, 7, 10, 15, 20, 30 мин. Время подъема температуры не учитывали.

В основу рассмотрения данного вопроса положена термофлуктуационная теория прочности. Для удобства рассмотрения запишем основное уравнение этой теории относительно напряжения

$$\sigma = 1/\gamma (U_0 - RT \Delta \ln \tau) \quad (1)$$

Известно [5], что изменение температуры ведет к изменению долговечности τ материала, а изменение рабочей длины образца (так называемого масштабного фактора) влияет на долговечность и прочность через структурно-чувствительный параметр γ [6], поскольку, согласно работе [4], уменьшение размера образца приводит к уменьшению «числа мест», где возможно развитие очага макроразрушения.

В этой связи рассмотрим влияние продолжительности прогревания на изменение параметров кинетического уравнения (1).

Кинетическая теория не рассматривает вопроса длительности термостатирования, поскольку в условиях $T=\text{const}$ предполагается достижение при данной температуре некоторого квазиравновесного состояния. Достижение такого состояния, видимо, должно предусматривать завершение релаксационных процессов с короткими временами релаксации, обусловленными технологической предысторией образца полимера.

Равновесность условно можно оценить по термомеханическим кривым, полученным без нагрузки на образец (рис. 1). В данном случае мы имеем дело с двумя состояниями: «равновесной» структурой вниивлона (рис. 1, кривая 1) и «неравновесной» полиимида (кривая 3). Искусственным путем

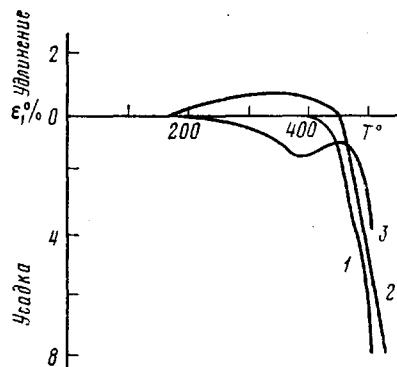


Рис. 1. Термомеханические кривые образцов вниивлон с влагосодержанием $w=1,7$ (1), 10% (2) и полиимида (3)

нить вниивлон можно привести в неравновесное состояние, увеличив влагосодержание до 10% (кривая 2). Наличие таких образцов предполагает рассмотрение двух различных по физической природе процессов: типичных релаксационных, связанных с изменением конформации цепи, и процессов разрыва химической связи. Рассмотрим их влияние на параметры уравнения (1).

На рис. 2 представлены зависимости изменения относительной прочности вниивлона от температуры. Кинетика потери прочности в данном случае может быть разделена на два характерных участка, соответствую-

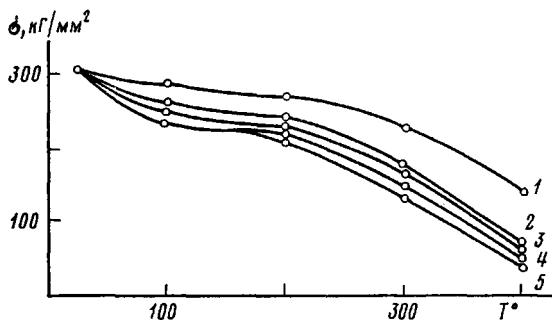


Рис. 2. Зависимость прочности нити вниивлон от температуры при временах прогревания 1 (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 мин (5)

щих температурам 20–300 и 300–400° (точки которых могут быть аппроксимированы прямыми линиями). В области 20–300° (около 100°) наблюдается небольшой «провал», обусловленный удалением из образца сорбированной им влаги (4%). Участок 300–400° находится в непосредственной близости от температур начала разложения [8].

Отсутствие линейности функции $\sigma(T)$ в данном случае не дает возможности оценить константы уравнения (1), согласно работе [9], хотя данные по прочности в функции температуры, полученные на тех же образцах с влагосодержанием 1,7% в области температур 20–300°, могут быть аппроксимированы с коэффициентом корреляции $R=0,9^1$ линейной зависимостью. Однако это приводит и к существенному изменению влияния времени прогревания на прочность.

Поэтому экспериментальные данные были построены в координатах напряжение σ – время прогревания $\lg \tau_n$, где τ_n – время экспозиции в секундах. Видно (рис. 3), что экспериментальные точки дают веер прямых, сходящихся на оси абсцисс вблизи точки, равной прочности материала при 20° ($\sigma_{20}=305$ кГ/мм²).

Дальнейшее перестроение в координатах $\lg \tau_n - 1/T$ и построение зависимости $E(\sigma)^*$ дает возможность определить энергию активации процесса потери прочности ($E_0=48$ ккал/моль), который описывается уравнением вида

$$\sigma_p = \frac{1}{\beta} \left[E_0 - \frac{R \Delta \ln \tau_n}{1/T - 1/T_n} \right], \quad (2)$$

где $\Delta \ln \tau_n = \ln \tau_n - \ln \tau_{no}$, T_n – температура полюса, σ_p – напряжение при разрыве, τ_n – время прогревания, E_0 , β , R – константы; τ_{no} – предэкспонент.

Полученные параметры уравнения имели величины: $\ln \tau_{no}=0$, $\beta=0,14$; $1/T_n=1,2 \cdot 10^{-3}$ град⁻¹.

Из этой зависимости выпала прямая, соответствующая 100° (рис. 3). Было сделано предположение о том, что на искажение зависимости (2)

¹ Аппроксимацию точек здесь и далее вели по методу наименьших квадратов по всем экспериментальным данным.

оказывает влияние большая интенсивность (при 100°) процесса удаления сорбированной образцом влаги. Поэтому был взят высушенный (до 2,5%) образец и снята зависимость $\sigma(\tau_n)$ при 100°. Экспериментальные точки легли около прямой, предсказанный зависимостью (2) (рис. 3, прямая 1). Вид уравнения (2) свидетельствует о том, что процесс потери прочности в функции времени прогревания носит ярко выраженный активационный характер. Необходимо было выяснить, разрушение каких связей активируется, поскольку энергия активации процесса разрушения для данного полимера составляет 56 ккал/моль [10].

В том случае, если рвутся межцепные связи, должно наблюдаться их восстановление при снятии теплового поля. Для проверки этого предположения образцы прогревали в течение 100 мин на воздухе при температурах 100, 200, 300, 400°, после чего кондиционировали и определяли их прочность при 20°. При всех температурах ниже 300° наблюдали почти полное восстановление (90–97%) прочностных свойств (разрывное удлинение сохранилось неизменным)².

При температуре 300° прочность падала на 20%, при 400° – на 85%. Такое резкое снижение показателя прочности, видимо, следует связать с началом процесса термоокислительной деструкции. Это подтверждается тем, что данные, полученные при 300° и выше (рис. 2), дают величину энергии активации для всех времен прогревания, равную 40 ккал/моль,

совпадающую с рассчитанной из данных ДТА по методу Киссинджера (43 ккал/моль) [11].

Указанный механизм потери прочности от времени прогревания, естественно, не является единственным возможным. Для исследованного нами образца полиимида прочность с увеличением времени прогревания возрастает (рис. 4), однако при этом сохраняется линейность зависимости $\sigma(T)$. Если аппроксимировать экспе-

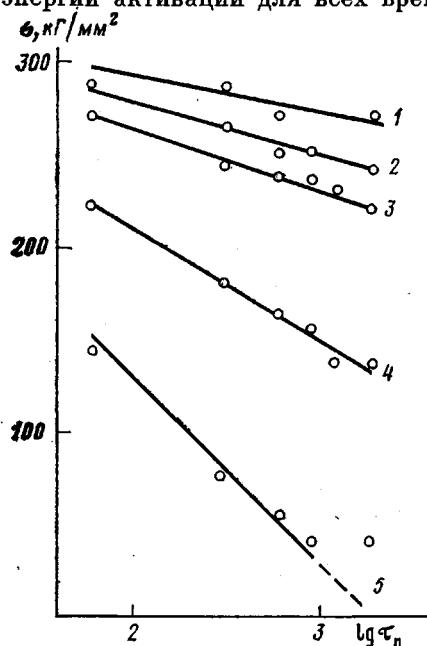


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость прочности нити внивлон от логарифма времени прогревания при температурах 100 (1, 2), 200 (3), 300 (4), 400° (5); $w=1,7$ (1), 4% (2)

Рис. 4. Зависимость прочности полиимида от температуры при времени прогревания 1 (1), 5 (2), 7 (3), 10 (4), 30 мин (5)

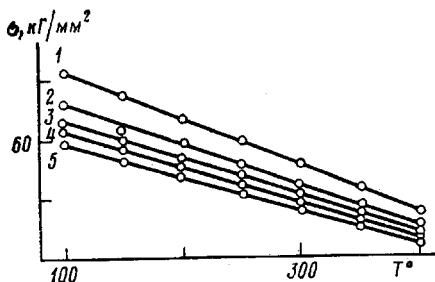


Рис. 4

риментальные данные без учета точки, соответствующей прочности при 20°, то можно вычислить величину U_0 уравнения (1) [9], которая при принятом времени разрыва $t=10$ с и $\tau_0=10^{-13}$ с, оказалась равной $U_0=-50$ ккал/моль, что соответствует уже имеющимся данным [10]. При этом параметр γ изменялся в пределах 0,34–0,48. Таким образом, в данном случае речь идет о структурных превращениях, причем с увеличением времени экспозиции падает γ , т. е. процесс релаксации, протекающий при

² Данные любезно предоставлены И. Ф. Худошевым.

прогревании, приводит к снижению напряженности структуры, возникшей на стадии получения волокна, т. е. к совершенствованию упаковки цепей.

При изучении влияния длительности прогревания на прочностные показатели полимера встает вопрос о том, насколько существенна разница между испытанием в режимах «длительное прогревание – охлаждение до 20° – испытание» (термостабильность [1]) и «прогревание – испытание при той же температуре» (теплостойкость [1]).

Возможно, что при достаточно больших временах (порядка 2000 с) этот вопрос носит чисто методический характер. Что может служить критерием в данном случае? Анализ приведенных данных показывает, что критерием такого различия может служить неизменность параметра U_0 . При этом необратимость потери прочности может быть связана не только с изменением U_0 , но также и с изменением γ . Поэтому явление обратимости не может служить критерием разделения этих двух процессов, так же как и характеристика потери веса [12].

В заключение необходимо отметить, что в данной работе не ставили целью провести количественный анализ описываемых процессов, а приводимые эмпирические зависимости призваны обратить внимание исследователей на три основных момента: 1) явно активационный характер распада межцепных связей (что в определенной степени соответствует существующим представлениям); 2) принципиальные (но не методические) различия метода оценки теплостойкости от методов оценки процессов старения (в частности, термического); 3) смену механизмов разрушения, которые могут быть определены по наличию характерных изломов на зависимости $\sigma(T)$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Термо-, жаростойкие и негорючие волокна, под ред. Конкина А. А., «Химия», 1978, стр. 421.
2. Коршак В. В., В кн. Термостойкие полимеры, «Наука», 1969.
3. Белицын М. Н., В кн. Синтетические нити, «Легкая индустрия», 1970, стр. 192.
4. Петров В. А., Савицкий А. В., Докл. АН СССР, 224, 806, 1975.
5. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е., В кн. Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974, стр. 560.
6. Шамраевская Т. В., Щукин В. М., Гуль В. Е., Механика полимеров, 1976, № 4, 591.
7. Журков С. Н., Абасов С. А., Высокомолек. соед., 3, 441, 1961.
8. Информация, ВНИИВ, Химич. волокна, № 1, 1971, стр. 76.
9. Савицкий А. В., Мальчевский В. А., Санфирова Т. П., Зосин Л. П., Высокомолек. соед., A16, 2130, 1977.
10. Мазов А. Ю., Химич. волокна, 1979, № 3, 40.
11. Уэндландт У., В кн. Термические методы анализа, «Мир», 1978, стр. 526.
12. Савицкий А. В., Демичева В. П., Высокомолек. соед., A19, 225, 1977.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
27.III.1980

УДК 541(64+24):547.553.1

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ОЛИГОМЕРНЫХ ДИГЛИЦИДИЛОВЫХ ЭФИРОВ ДИФЕНИЛОПРОПАНА НА СКОРОСТЬ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С *ж*-ФЕНИЛЕНДИАМИНОМ

Бляхман Е. М., Шевченко З. А., Алексеева Э. М.

Кинетические особенности поликонденсационного процесса формирования густосетчатых полимеров в настоящее время широко исследуются. В работе [1] показано, что этот процесс протекает негомогенно, причем негомогенность проявляется уже на ранних стадиях. Указанный эффект объясняется с учетом особенностей физического состояния системы, т. е.