

УДК 541.64

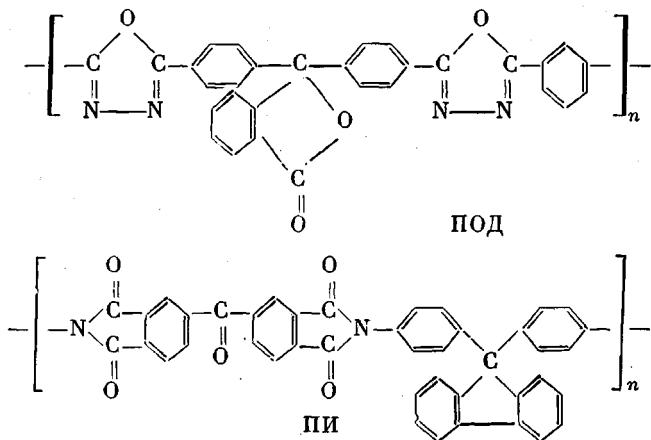
**ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ВЯЗКОУПРУГОГО
ПОВЕДЕНИЯ ТЕПЛОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРОВ (НА ПРИМЕРЕ
ПОЛИОКСАДИАЗОЛА И ПОЛИИМИДА)**

*Аскадский А. А., Вихаускас З. С., Банявичюс Р. Б.,
Марма А. И.*

Исследована релаксация напряжения в широком интервале деформаций, напряжений и температур для двух представителей теплостойких ароматических полимеров — полиоксадиазола и полииимида. Особенности вязкоупругих свойств этих систем выражаются в нелинейном механическом поведении и плавном изменении релаксационных параметров с ростом температуры практически до точки стеклования. Проведена классификация теплостойких полимеров по характерным особенностям их релаксационного поведения и наличию релаксационных переходов в стеклообразном состоянии.

Данная работа посвящена детальному исследованию релаксационных свойств двух представителей перспективных классов теплостойких полимеров — полиоксадиазола (ПОД) и полииимида (ПИ) и сравнительному анализу вязкоупрого поведения ряда теплостойких полимеров.

В качестве объекта исследования были выбраны ПОД и ПИ следующего строения¹:



Из порошкообразных ПОД и ПИ методом горячего прессования были получены монолитные образцы в виде брусков размером 90×65×10 мм, из которых затем вырезали призматические образцы размером 3×3×4,5 мм. Эти образцы испытывали на релаксацию напряжения в изотермических условиях на приборе для микромеханических испытаний материалов системы Дубова — Регеля [1].

Исследования проводили при одновременном сжатии, скорость задания деформации, поддерживаемой затем постоянной в течение опыта, составляла 1,5 мм/мин. Интервал температур составлял от 20° до температуры стеклования каждого полимера; интервал деформаций выбирался от 1,7% до величин, при которых наблюдалась явная нелинейность вязкоупрого поведения (за пределом вынужденной эластичности).

В результате таких измерений были получены серии релаксационных кривых при каждой выбранной температуре и различных постоянных деформациях.

¹ ПОД был предоставлен для испытаний А. Я. Черниховым (Научно-производственное объединение «Пластмассы»), а ПИ — Я. С. Выгодским (Институт элементоорганических соединений АН СССР), которым авторы выражают благодарность.

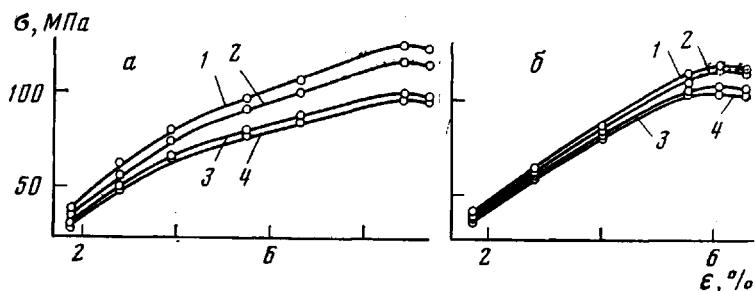


Рис. 1. Изохронные зависимости релаксирующего напряжения σ от задаваемой деформации ε для ПОД (а) и ПИ (б), определенные при 120° . Длительность релаксационного процесса 0,5 (1); 1,5 (2); 15 (3) и 60 мин (4)

При росте задаваемой деформации кривые релаксации напряжения закономерно смещаются вверх в область больших напряжений, но при увеличении задаваемой деформации до значительной величины релаксация напряжения заметно ускоряется и релаксационные кривые начинают смещаться в область меньших напряжений. Это свидетельствует о явном проявлении нелинейности релаксационных процессов.

Обработку экспериментальных данных и анализ механической работоспособности исследованных полимеров проводили по методике, изложенной в работах [2, 3].

Согласно этой методике, по данным релаксационных измерений строятся изохронные зависимости релаксирующего напряжения от величины задаваемой деформации ε . Если опыты проведены в широком интервале деформаций и напряжений, перекрывающих предел вынужденной эластичности, изохронные кривые $\sigma-\varepsilon$, как правило, имеют максимум. Для исследованных полимеров этот максимум σ_{kp} наблюдается при достаточно больших деформациях, составляющих для ПИ от 11,5% при 20° до 3,5% при 270° , а для ПОД – от 7,5% при 20° до 2,2% при 300° .

Характер изохронных зависимостей $\sigma-\varepsilon$ хорошо виден из рис. 1, на котором в качестве примера такие зависимости продемонстрированы для 120° ; каждая кривая соответствует определенной длительности релаксационного процесса. Положение максимума на зависимости $\sigma-\varepsilon$ не зависит от длительности релаксационного процесса, но, как отмечено выше, существенно зависит от температуры (рис. 2, а).

Вообще говоря, критическое напряжение σ_{kp} и соответствующая ему деформация ε_{kp} представляют собой аналоги предела вынужденной эластичности σ_{ba} и соответствующей ему деформации ε_{ba} .

В первом случае величины σ_{kp} и ε_{kp} определяют из экспериментов по релаксации напряжения, а во втором – из кривых сжатия при постоянной скорости деформирования.

Совершенно очевидно, что чем выше значение ε_{kp} (при прочих равных условиях), тем в большем интервале деформаций может работать материал, не достигая механического размягчения. В этом смысле исследованный ПИ обладает преимуществом перед ПОД, так как кривая зависимости ε_{kp} от температуры для ПИ всегда лежит выше аналогичной кривой для ПОД (рис. 2, а). Следовательно, ПИ является более податливым материалом, чем ПОД.

Согласно работам [2, 3], объективной характеристикой механической работоспособности полимеров, учитывающей проходящие в них релаксационные процессы, является температурная зависимость критических напряжений σ_{kp} . Такие зависимости для ПОД и ПИ показаны на рис. 2, б и в. Каждая кривая на этих рисунках соответствует определенной длительности релаксационного процесса, а область напряжений и температур под каждой кривой дает возможность определить условия, при которых полимер может работать, не разрушаясь и не размягчаясь. Естественно, что длительность такого состояния полимера зависит от напряжения и температуры; эта длительность указана на кривых.

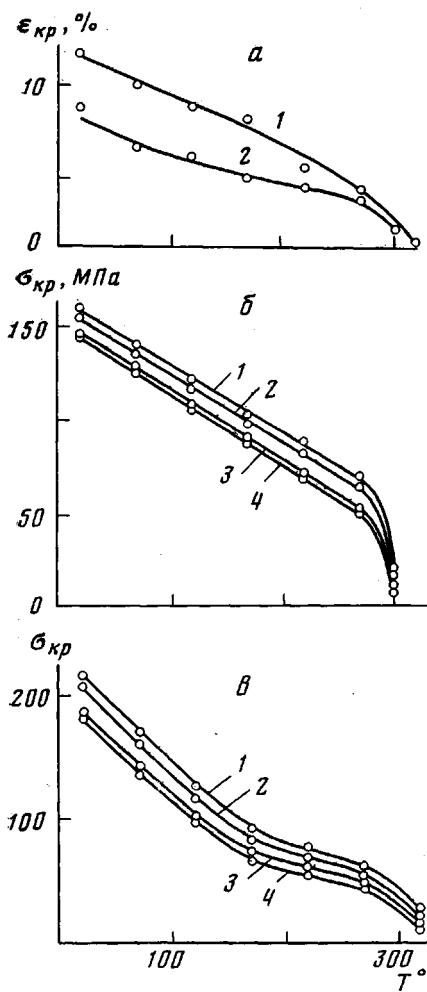


Рис. 2

Рис. 2. Зависимости ϵ_{kp} для ПОД (1) и ПИ (2) (*a*) и критических напряжений σ_{kp} для ПОД (б) и ПИ (в) от температуры. Длительность релаксационного процесса при определении σ_{kp} равна 0,5 (1), 1,5 (2), 15 (3) и 60 мин (4)

Рис. 3. Зависимости $\lg t_p$ от $\lg \sigma_{kp}$ для ПОД (*a*) и ПИ (*b*) при 20 (1), 70 (2), 120 (3), 170 (4), 220 (5), 270 (6), 300 (7) и 320° (8)

Рис. 4. Зависимости $\operatorname{tg} \alpha$ от температуры для ПОД (1), ПИ (2), полибензоксазола (3) и поликарбоната на основе бисфенола А (4)

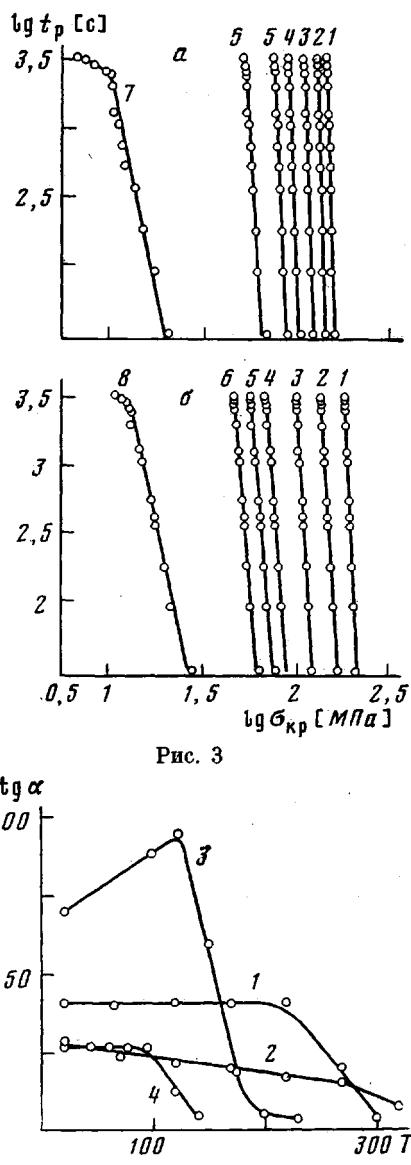


Рис. 3

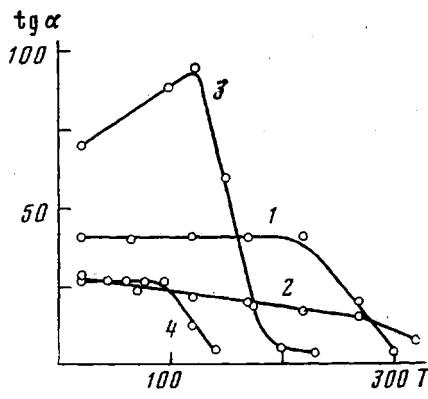


Рис. 4

Сравнивая зависимости σ_{kp} от температуры для ПОД и ПИ, можно отметить различие в их вязкоупругом поведении. Так, сопоставляя рис. 2, б и в можно отметить, что в области высоких температур ПИ пре-восходит ПОД по величинам механических напряжений, которые полимер может выдержать не размягчаясь, при равной температуре и длительности релаксационного процесса. Это вполне естественно, так как ПИ обладает более высокой температурой стеклования (382° по сравнению с 335° для ПОД). Однако в интервале температур от 270° до $70-100^\circ$ (в зависимости от длительности релаксационного процесса) ПОД по величине критического напряжения превосходит ПИ. В области сравнительно низких тем-

ператур ПИ по этому признаку вновь начинает превосходить ПОД (рис. 2, б и в).

Кинетической характеристикой механической работоспособности полимера в условиях релаксации напряжения является длительность t_p сохранения критических напряжений σ_{kp} определенной величины. При этом величина t_p зависит от температуры. На рис. 3 показаны зависимости $\lg t_p$ от $\lg \sigma_{kp}$ для ПОД и ПИ. Каждая кривая на этом рисунке соответствует определенной температуре. Для исследованных ранее полимеров [2–4] зависимости $\lg t_p$ от σ_{kp} на достаточно большой протяженности t_p представляют собой прямые, что особенно характерно для области сравнительно низких температур. В нашем случае такая картина характерна для ПОД и ПИ (рис. 3). Абсолютное значение тангенса угла наклона этих прямых $\operatorname{tg} \alpha$ является кинетической характеристикой скорости релаксации критических напряжений. Зависимости $\operatorname{tg} \alpha$ от температуры для всех исследованных ранее теплостойких полимеров имеют весьма характерный вид: в области сравнительно низких температур величина $\operatorname{tg} \alpha$ практически не зависит от температуры, но с дальнейшим ростом ее внутри интервала стеклообразного состояния наблюдается резкое снижение величины $\operatorname{tg} \alpha$, что свидетельствует об ускорении релаксационного процесса. Это хорошо видно из рис. 4. Исследованные в данной работе полимеры обладают существенной особенностью – резкое снижение величины $\operatorname{tg} \alpha$ с повышением температуры (т. е. ускорение релаксационных процессов) наблюдается лишь при температурах, достаточно близких к T_c . Остановимся на этом вопросе более подробно.

Анализ рис. 4, показывает, что температурные зависимости $\operatorname{tg} \alpha$ для полимеров различных классов имеют неодинаковый вид. Для полибензоксазола, полиарилата и ряда других полимеров характерна следующая картина: в некотором интервале сравнительно низких температур величина $\operatorname{tg} \alpha$ остается практически постоянной или даже слабо возрастает, а в середине температурного интервала стеклообразного состояния начинает резко убывать. При дальнейшем росте температуры резкое снижение $\operatorname{tg} \alpha$ замедляется и наблюдается плавный спад этой величины вплоть до температуры стеклования. Это свидетельствует о том, что задолго до температуры стеклования происходит релаксационный переход, в результате которого наступает быстрое ускорение релаксационных процессов в твердом состоянии. По существу мы имеем дело с переходом твердое тело – твердое тело, причем этот переход отличается от γ - и β -переходов, определяемых динамическими механическими методами по температурной зависимости тангенса угла механических потерь. Переход в твердом стеклообразном состоянии, описанный нами выше, будем называть T_{ss} -переходом. Проследим, как проявляется T_{ss} -переход для полимеров различного химического строения (рис. 4).

Для изученных в данной работе полимеров (ПОД и ПИ) зависимость $\operatorname{tg} \alpha$ от температуры имеет иной вид по сравнению с другими полимерами. Для ПОД и ПИ характерна весьма слабая зависимость $\operatorname{tg} \alpha$ от температуры в очень широком интервале ее изменения. Так, для ПОД $\operatorname{tg} \alpha$ практически не зависит от температуры вплоть до 220° и лишь затем начинает заметно уменьшаться, особенно при 300° , т. е. вблизи температуры стеклования. Еще более отчетливо эта тенденция выражена для ПИ: резкое снижение $\operatorname{tg} \alpha$ наблюдается лишь при 320° , а в очень широком интервале температур $\operatorname{tg} \alpha$ сохраняет практически постоянное значение, лишь очень незначительно убывая с ростом температуры. По этому признаку изученные в данной работе полимеры обладают существенным преимуществом по сравнению с ранее исследованными, поскольку параметры их релаксационных свойств практически не зависят от температуры почти до точки стеклования.

Выше было отмечено, что абсолютная величина $\operatorname{tg} \alpha$ характеризует скорость релаксации критических напряжений, т. е. работоспособность полимера в экстремальных условиях. Чем больше абсолютная величина $\operatorname{tg} \alpha$, тем в меньшей степени релаксируют критические напряжения. По этому признаку, например, полибензоксазол существенно превосходит

ПОД и ПИ в интервале температур 20–120°, но с повышением температуры это преимущество утрачивается.

Таким образом, теплостойкие ароматические полимеры по параметрам релаксационных свойств можно подразделить на два класса. К первому классу относятся полимеры, у которых релаксация напряжения в определенном интервале сравнительно низких температур выражена очень слабо даже в экстремальных условиях (при действии критических напряжений). Однако в середине температурного интервала стеклообразного состояния релаксация напряжения резко усиливается, что может привести к потере механической работоспособности задолго до температуры стеклования. Ко второму классу относятся полимеры, у которых релаксация напряжения выражена гораздо сильнее (о чем свидетельствуют малые значения $\operatorname{tg} \alpha$), но параметры релаксационных процессов стабильны почти до температуры стеклования даже в экстремальных условиях. Такими полимерами являются ПОД и ПИ.

Следовательно, если по условиям работы от полимерного материала требуется сохранение заданных в нем напряжений, то для таких материалов следует выбирать полимеры первого класса, которые, однако, могут работать в сравнительно узком интервале температур. Если же полимерные материалы должны отчетливо проявлять вязкоупругие свойства, то следует выбирать полимеры из второго класса.

Зависимости t_p от σ_{kp} при $T=\text{const}$ выражаются зависимостью

$$t_p = B \sigma_{kp}^{-\alpha},$$

где B и α – параметры материала.

Величина α на линейном участке графиков на рис. 4 описывается соотношением

$$\alpha = \alpha_0 - \kappa T,$$

где параметр κ может быть как равным нулю (ПОД), так и отличаться от него (ПИ).

Температурная зависимость B , как показали проведенные нами эксперименты и расчеты, описывается формулой

$$B = A e^{U/RT},$$

где A и U – параметры материала, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Значение параметров, характеризующих вязкоупругие свойства ПОД и ПИ

Полимер	α_0	κ	$\lg A$	$U, \text{ кДж/моль}$	$\lg C_0$	γ	a	b
ПОД	40	0	63	153	-0,92	25,3	-3,57	0,75
ПИ	38,9	0,044	-19	477	-1,28	14,46	-1,57	0,86

Значения параметров α_0 , κ , A и U представлены в таблице. Их использование позволяет прогнозировать релаксационное поведение изученных полимеров.

Проведенный выше анализ релаксационного поведения требует длительных экспериментов. Для упрощения процедуры отыскания температуры T_{ss} -перехода можно воспользоваться упрощенной характеристикой, представляющей собой относительную величину спада релаксирующего напряжения: $1/\beta = \sigma_n / (\sigma_n - \sigma_t)$, где σ_n – начальное напряжение, действующее в момент окончания задания деформации, σ_t – релаксирующее напряжение в момент времени t .

Ранее эта характеристика использовалась для сравнительного анализа релаксационного поведения ряда полимеров [3, 5–7], причем в качестве σ_t выбиралось конечное значение релаксирующего напряжения.

В данной работе рассматривается вопрос о влиянии выбора величины σ_t и начальной деформации на ход температурных зависимостей β^{-1} . На рис. 5 показаны температурные зависимости β^{-1} для ПОД и ПИ, опре-

деленные при различных значениях длительности релаксационного процесса. Можно видеть, что в широком интервале температур величина β^{-1} слабо зависит от температуры в широком ее интервале. Лишь при приближении к T_c величина β^{-1} начинает резко убывать. Это особенно отчетливо проявляется при сравнительно малых деформациях, составляющих от 1,7 до 3,9%. Характер температурной зависимости β^{-1} зависит также и от длительности релаксационного процесса и от соответствующей ей величины σ_t . При $t=0,5$ мин зависимости β^{-1} от температуры подобны и могут быть приведены к единому виду путем вертикального смещения. При больших длительностях релаксационного процесса и значительных деформациях (5,6–6,7%) заметное снижение β^{-1} наблюдается уже при

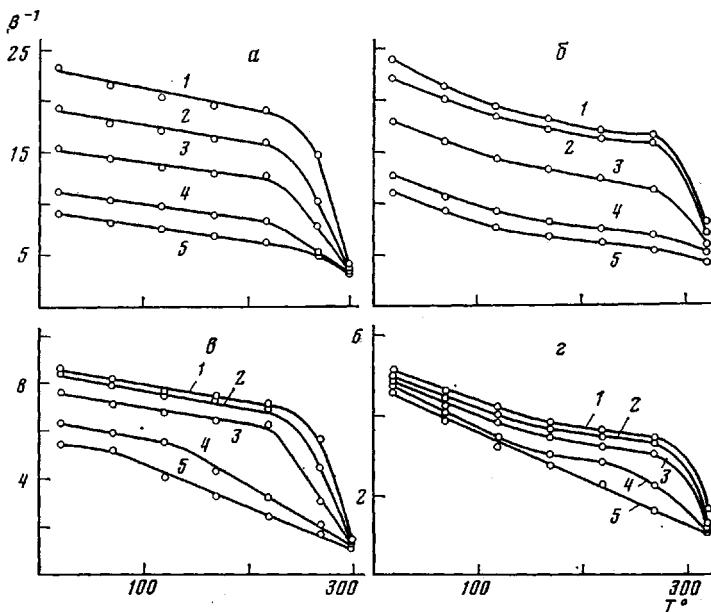


Рис. 5. Температурные зависимости β^{-1} для ПОД (а, в) и ПИ (б, г) при длительности релаксационного процесса 0,5 (а, б) и 60 мин (в, г). Деформация составляет 1,7 (1); 2,8 (2); 3,9 (3); 5,6 (4) и 6,7% (5)

сравнительно низких температурах. Так, для ПОД при $t=15$ мин и $\epsilon=5,6\%$ отклонения β^{-1} от первоначальной зависимости наблюдается при 120° , а при $\epsilon=6,7\%$ уже при 70° . Для ПИ такие эффекты наблюдаются при 220° . Для анализа этих закономерностей необходимо рассмотреть кривые сжатия всех изученных образцов при различных температурах, полученные при той же скорости деформации (1,5 мм/мин), при которой задавалась постоянная величина ϵ , когда измерялась релаксация напряжения. Эти зависимости показаны на рис. 6. Они имеют характерный вид с начальным линейным участком и изгибом в области предела вынужденной эластичности. При малых деформациях (1,7–3,9%) практически во всем интервале температур начальные напряжения лежат на линейном участке зависимости σ от ϵ . Однако при сравнительно больших деформациях (5,5–6,7%) начальные напряжения находятся в пределах области вынужденной эластичности. Этим объясняется отличие температурных зависимостей β^{-1} при малых и больших деформациях. В области малых деформаций и напряжений (до предела вынужденной эластичности) температурные зависимости β^{-1} подобны, а температура T_{ss} -перехода (в стеклообразном состоянии) не зависит от величины деформации (эта температура определяется по излому зависимости β^{-1} от T). В области больших деформаций температура T_{ss} -перехода зависит от величины деформации, убывая с ростом последней. Все сказанное выше справедливо и для ПИ. Длительность релаксационного процесса практически не влияет на температуру T_{ss} -перехода; температура T_{ss} -перехода не зависит от t , что отличает его от обычного γ - или β -перехода.

Учитывая результаты проведенного выше анализа, можно сделать два вывода. Во-первых, для отыскания температуры T_{ss} -перехода опыты по релаксации напряжения следует проводить в линейной области зависимости σ от ϵ (что требует предварительной оценки границы этой области), а длительность релаксации напряжения при этом может быть весьма малой; следовательно, температура T_{ss} -перехода может быть определена весьма быстро. Во-вторых, исследованные полимеры отличаются по температурным зависимостям β^{-1} от изученных ранее [3, 5–7]. Резкое снижение β^{-1} с ростом температуры наблюдается лишь вблизи точки стекловидения. У ряда других полимеров спад значений β^{-1} происходит в середине температурного интервала стеклообразного состояния. По этому признаку

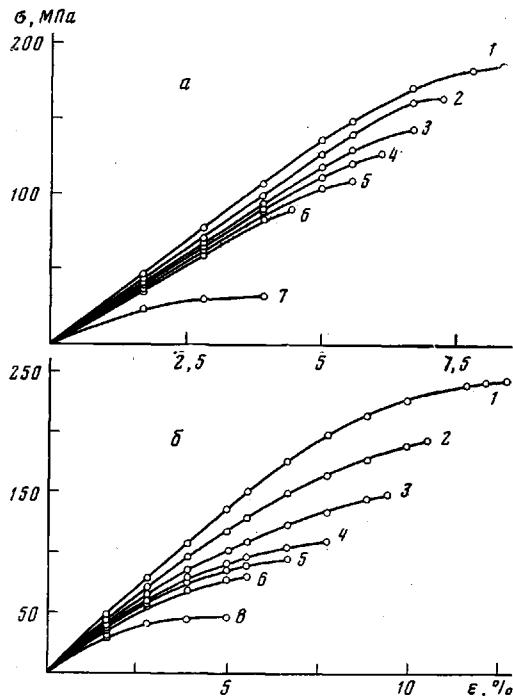


Рис. 6. Кривые сжатия для ПОД (а) и ПИ (б) при скорости деформации 1,5 мм/мин и температуре 20 (1), 70 (2), 120 (3), 170 (4), 220 (5), 270 (6), 300 (7) и 320° (8)

ПОД и ПИ обладают преимуществом по сравнению с ранее изученными полимерами (рис. 7).

Перейдем теперь к обобщению релаксационных данных, используя принцип температурно-временной суперпозиции. Для этого зависимости релаксирующего модуля E от времени t , построенные в логарифмических координатах, смещаются вдоль оси $\lg t$ до совмещения друг с другом. В качестве температуры приведения выбирается 20°. Исходные и обобщенные релаксационные кривые показаны на рис. 8, причем в качестве примера выбирается деформация $\epsilon=2,8\%$. Для исследованных полимеров принцип температурно-временной суперпозиции выполняется достаточно хорошо с получением обобщенной кривой для каждого уровня деформации ϵ .

Обычно для теплостойких ароматических полимеров обобщенные релаксационные кривые состоят из двух отчетливо выраженных участков [8]. На первом участке обобщенная кривая имеет малый наклон, что свидетельствует о слабой зависимости релаксирующих напряжений от температуры. На втором участке наклон обобщенной кривой существенно увеличивается, что обусловлено ускорением релаксационных процессов, наблюдаемым внутри температурного интервала стеклообразного состояния. В отличие от описанных выше зависимостей обобщенные релаксационные

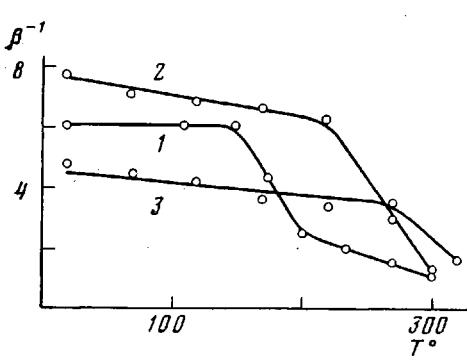


Рис. 7

Рис. 7. Температурные зависимости β^{-1} для полиарилата терефталевой кислоты и фенолфталеина (1), ПОД (2) и ПИ (3)

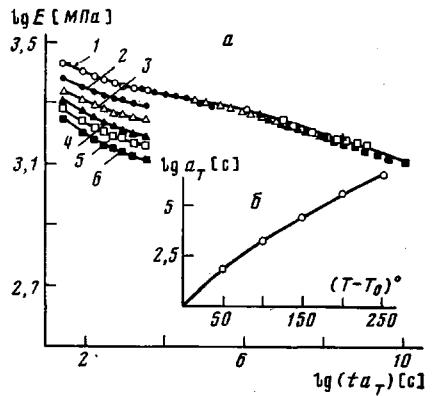


Рис. 8

Рис. 8. Исходные и обобщенная релаксационные кривые (а), а также температурная зависимость фактора сдвига $\lg a_T$ (б) для ПИ при $\varepsilon=2,8\%$ и температурах 20 (1), 70 (2), 120 (3), 170 (4), 220 (5) и 270° (6). Температура приведения 20°

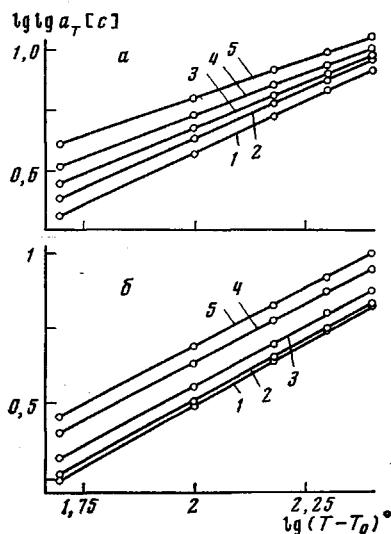


Рис. 9

Рис. 9. Температурные зависимости фактора сдвига $\lg a_T$ в логарифмических координатах для ПОД (а) и ПИ (б) при деформациях 1,7 (1); 2,8 (2); 3,9 (3), 5,6 (4) и 6,7% (5)

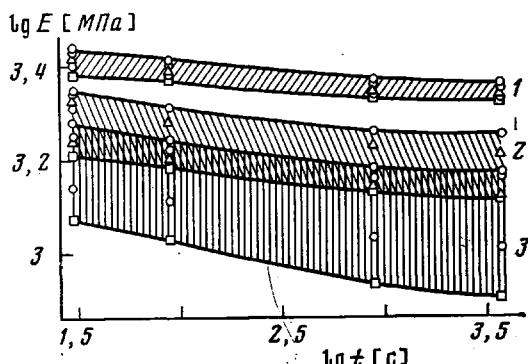


Рис. 10

Рис. 10. Зависимости релаксирующего модуля E от времени t для ПИ при различных деформациях и температурах: 20 (1), 120 (2) и 220° (3)

кривые для ПОД и ПИ имеют плавный характер, наблюдается лишь незначительное снижение E с ростом $\lg t$.

Температурные зависимости фактора сдвига $\lg a_T$ хорошо описываются степенной функцией

$$\lg a_T = C(T - T_0)^n$$

Доказательством этого служит спрямление указанной функции в логарифмических координатах (рис. 9)

$$\lg \lg a_T = \lg C + n \lg(T - T_0).$$

По получаемым прямым легко определяются значения $\lg C$ и n , которые зависят от величины задаваемой деформации ε , поддерживаемой постоянной в процессе релаксации напряжения. Возможность описания зависимости $\lg a_T$ от $(T - T_0)$ степенной функцией была показана ранее и

для других теплостойких полимеров [9], причем в цитированных работах $n < 1$, как и в данном случае, т. е. для ПОД и ПИ. Следовательно, такое поведение характерно для всех теплостойких полимеров. Величины $\lg C$ и n зависят от ε . Это свидетельствует о нелинейности механического поведения изученных полимеров. Прямая проверка, проведенная построением зависимостей $\lg E$ от $\lg t$ при различных деформациях, подтверждает (рис. 10), что оба полимера проявляют нелинейное механическое поведение при всех исследованных температурах. Заштрихованные области на рис. 10 охватываются кривыми, полученными при крайних деформациях. Эти области достаточно широки, что не позволяет отнести механическое поведение ПОД и ПИ к физически линейному даже при низких температурах и малых деформациях.

Зависимости $\lg C$ и n от ε выражаются следующими функциями:

$$C = C_0 e^{\gamma \varepsilon}$$

$$n = a\varepsilon + b$$

Значения параметров C_0 , γ , a и b приведены в таблице. Зная эти параметры, можно прогнозировать релаксационное поведение полимеров в очень широком интервале деформаций, напряжений, температур и длительностей процесса.

Таким образом, исследование релаксационных свойств изученных в настоящей работе новых теплостойких полимеров позволило выявить отличительные признаки их релаксационных свойств и провести классификацию теплостойких ароматических полимеров по особенностям их релаксационного поведения. Это в свою очередь позволяет подойти к целенаправленному выбору полимера для разработки полимерных материалов с заданным комплексом механических свойств.

ЛИТЕРАТУРА

- Регель В. Р., Бережкова Г. В., Дубов Г. А. Заводск. лаб., 1959, т. 25, № 1, с. 101.
- Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Мжельский А. И. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 5, с. 1162.
- Аскадский А. А. Деформация полимеров. М.: Химия, 1968, с. 213.
- Банявичюс Р. Б., Марма А. И., Аскадский А. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 6, с. 1383.
- Аскадский А. А. Физикохимия полиарилатов. М.: Химия, 1977, 214 с.
- Нурмухаметов Ф. Н., Аскадский А. А., Слонимский Г. Л., Коршак В. В., Салазкин С. Н., Выгодский Я. С., Виноградова С. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 4, с. 812.
- Мавричева А. А., Аскадский А. А., Гуль В. Е. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 10, с. 2379.
- Марма А. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. Каунас: Каунасский политехн. инт. им. Антанаса Снечкуса, 1979. 140 с.
- Аскадский А. А., Тодадзе Т. В. Механика композитных материалов, 1980, № 4, с. 713.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
18.II.1982

Каунасский политехнический институт
им. Антанаса Снечкуса

**STUDY OF REGULARITIES OF VISCOELASTIC BEHAVIOUR
OF HEAT-RESISTANT POLYMERS (POLYOXADIAZOL AND POLYIMIDE)**

Askadskii A. A., Vitkhauskas Z. S., Banyavichyus R. B., Marma A. I.

Summary

The stress relaxation has been studied in the wide range of strains, stresses and temperatures for two heat-resistant aromatic polymers – polyoxadiazol and polyimide. The features of viscoelastic properties of these polymers are characterized by the non-linear mechanical behaviour and smooth change of relaxational parameters with enhancing of temperature almost up to the glass transition point. The heat-resistant polymers are classified according to the characteristic features of their relaxational behaviour and existence of relaxational transitions in glassy state.