ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXV 1983 № 11

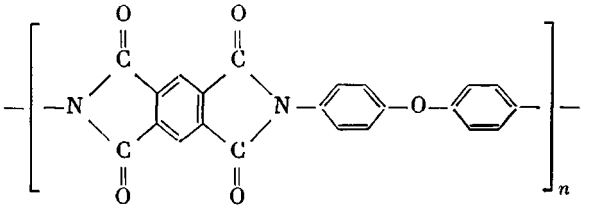
УДК 541.64:539.3

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ РАБОТОСПОСОБНОСТИ ПОЛИИМИДНОЙ ПЛЕНКИ В УСЛОВИЯХ ПОЛЗУЧЕСТИ

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

Изучены релаксационные свойства пленки полиимида на основе пиромеллитового диангидрида и 4,4′-диаминодифенилового эфира в условиях ползучести в широком интервале температур и напряжений. Проанализирована механическая работоспособность пленки. Оценены области линейного и нелинейного механического поведения и проведено обобщение полученных данных с привлечением принципа температурно-временной аналогии. Выявлены оптимальные области напряжений и температур для практического использования данного материала и для осуществления ориентационных процессов.

Среди теплостойких полимеров, находящих широкое применение, наибольший интерес представляют ароматические полиимиды [1]. Характерным представителем этого класса полимеров является полиимид (**ПИ**) на основе пиромеллитового диангидрида и 4,4′-диаминодифенилового эфира



Хотя этот полимер достаточно широко применяется на практике, его релаксационные свойства, определяющие механическую работоспособность, изучены недостаточно. Имеются данные о поведении указанного полимера в виде монолитного материала в условиях релаксации напряжения [2]. Однако этот ПИ применяется практически в виде пленки, работающей в условиях повышенных температур и нагрузок.

В связи с этим представляло интерес изучить механическое релаксационное поведение ПИ-пленки в широком интервале температур и напряжений, чтобы выявить границы его механической работоспособности и связанные с этим области линейного и нелинейного механического поведения.

Для исследования использовали промышленную пленку ПИ [1] толщиной 85 мкм. Испытания проводили на приборе, описанном в работе [3], который поддерживал постоянное напряжение на протяжении всего опыта по ползучести. Особый интерес для нас представляло исследование механического поведения ПИ в экстремальных условиях, т. е. при действии высоких температур и больших механических напряжений. Поэтому исследовали кратковременную ползучесть (до 70 мин) ПИ во всем возможном для него интервале температур и начальных напряжений. Верхний интервал температур ограничивался температурой размягчения, зависящей от механического напряжения, а верхний интервал напряжений – способностью материала сохранять целостность в пределах заданной длительности эксперимента.

Анализ механической работоспособности в условиях ползучести проводили по методике [4]. Согласно этой методике, при каждой выбранной температуре определяется серия кривых ползучести, каждая из которых соответствует выбранному напряжению.

[1] Пленка для испытаний была предоставлена Э. П. Донцовой и В. Ф. Блиновым, которым авторы выражают благодарность.

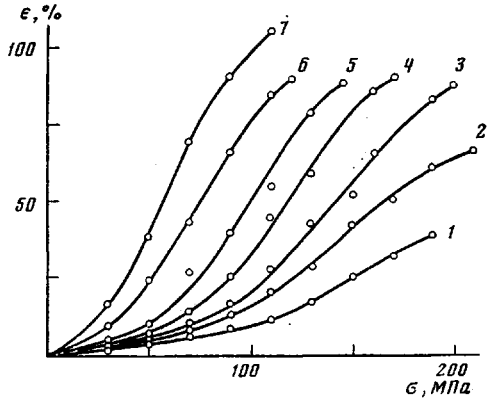


Рис. 1

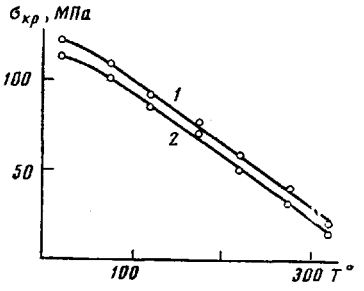


Рис. 2

Рис. 1. Изохронно-изотермические зависимости деформации ползучести от напряжения при длительности процесса 70 мин и температуре 20 (*1*), 70 (*2*), 120 (*3*), 170 (*4*), 220 (*5*), 270 (*6*) и 320° (*7*)

Рис. 2. Температурные зависимости критических напряжений при длительности нагружения 2,5 (*1*), 70 мин (*2*)

Особенность полиимидной пленки, согласно проведенным исследованиям, заключается в том, что с ростом температуры (от 20 до 120° включительно) максимально возможное механическое напряжение, при котором пленка не разрушается при заданном времени эксперимента (70 мин), не убывает, а остается практически постоянным. Так, при 20° максимально возможное механическое напряжение составляет 190, при 70° — 210, а при 120° — 200 МПа. Это связано с большей ориентацией пленки (при одинаковом значении σ) при более высоких температурах, что видно из величин деформаций. При 20° предельная деформация составляет 40, при 70° — 67 и при 120° — 88%.

Далее кривые ползучести перестраиваются в изохронно-изотермические зависимости ε—σ. Эти зависимости в качестве примера при t=70 мин показаны на рис. 1; каждая кривая соответствует определенной выбранной температуре. Кривые имеют характерный вид: на первом участке деформация незначительно увеличивается с ростом напряжения, а на втором — возрастает быстро, приблизительно с постоянной скоростью. По этим зависимостям нами были найдены критические напряжения $\sigma_{кр}$ и соответствующие им критические деформации $\varepsilon_{кр}$ при быстром ускорении процесса ползучести. Значения $\sigma_{кр}$ и $\varepsilon_{кр}$ определяли по пересечению касательных к двум ветвям изохронно-изотермической кривой. Далее по этим данным были построены температурные зависимости критических напряжений, ограничивающих область напряжений и температур, в которой твердый полимерный материал сохраняет свою форму и целостность, т. е. деформируется относительно мало (рис. 2). Естественно, что границы этой области зависят от длительности процесса ползучести и смещаются в сторону более низких температур и напряжений при ее увеличении. Точка пересечения $\sigma_{кр}$—T характеризует температуру размягчения материала, которая является более низкой, чем определенная другими методами.

Критические напряжения также могут быть найдены другим путем. Для этого по данным измерения ползучести в изотермических условиях при различных температурах можно построить термомеханические кривые (зависимость ε—T) для каждого выбранного уровня напряжений и фиксированного времени наблюдения. Так, например, термомеханические кривые при t=10 мин в интервале напряжений от 50 до 110 МПа показаны на рис. 3. Кривые состоят из двух отчетливо выраженных участков. На первом участке с ростом температуры деформация развивается относительно медленно, а на втором — сравнительно быстро. Температура, при которой наступает ускорение деформационного процесса (излом на зависимости ε от T), зависит от механического напряжения и закономерно снижается с ростом последнего. Эту температуру можно определить по пересечению

Рис. 3. Термомеханические кривые, построенные по результатам измерения ползучести при напряжении 50 (*1*), 70 (*2*), 90 (*3*) и 110 МПа (*4*)

Рис. 4. Изометрические зависимости напряжения (*а*) и податливости (*б*) от температуры при длительности процесса 70 мин и деформации 20 (*1*), 40 (*2*), 60 (*3*) и 80% (*4*)

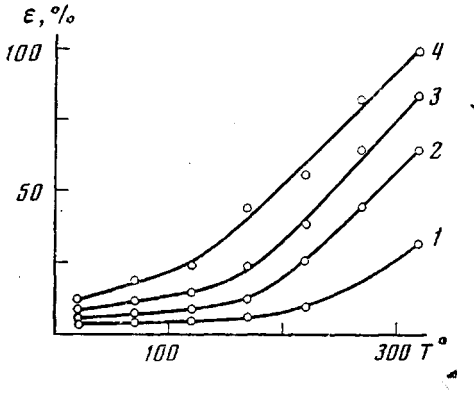


Рис. 3

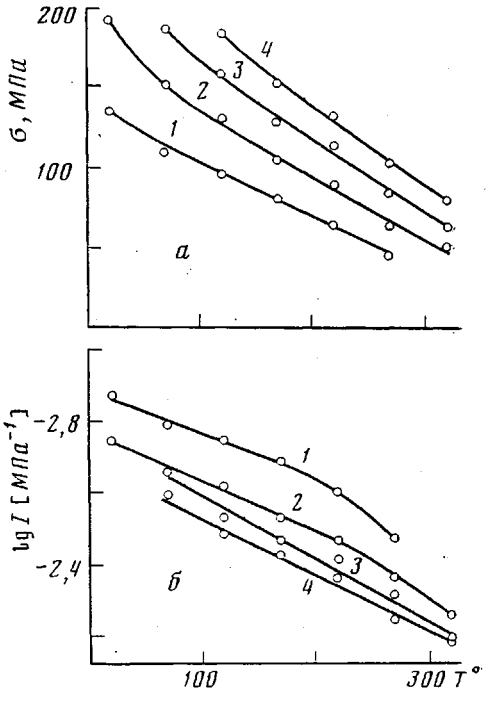


Рис. 4

касательных к двум ветвям термомеханической кривой и таким образом найти зависимость температуры механического размягчения от напряжения.

Возвращаясь к изохронно-изотермическим зависимостям (рис. 1), можно отметить, что после прохождения критического напряжения наблюдается весьма протяженный участок сравнительно быстрого развития деформации с ростом напряжения. На практике это означает, что после превышения критического напряжения полимер способен к значительной ориентации в условиях ползучести при действии постоянного напряжения. В связи с этим представляет интерес определить серию изометрических зависимостей напряжения от температуры, т. е. тех напряжений, которые при разных температурах вызывают одну и ту же деформацию ползучести. Такая серия кривых показана на рис. 4, *а* для длительности процесса t=70 мин. Напряжение, вызывающее одну и ту же деформацию, снижается с ростом температуры и с уменьшением самой величины деформации. Эта зависимость позволяет выбрать режим ориентации, проводимый в условиях действия постоянного напряжения.

Перейдем теперь к анализу линейности и нелинейности механического поведения пленки полиимида в условиях ползучести. Этот анализ проведем двумя способами. Первый способ будет основан на данных, приведенных на рис. 4, *а*. Эти данные на рис. 4, *б* представлены в форме зависимостей податливости от температуры $\lg I=\varepsilon(t)/\sigma_0$, которые при разных деформациях не накладываются друг на друга, а несколько расходятся. Расхождение наблюдается не в области больших деформаций, как это характерно для большинства полимеров, а в области сравнительно малых деформаций, лежащих вблизи критических значений. При существенной ориентации полимера (от 30 до 80%) расхождение между податливостью при разных деформациях не превышает 10%.

Второй способ, примененный нами для анализа линейности и нелинейности механического поведения, является обычным: кривые ползучести, определенные при разных деформациях, перестраиваются в кривые податливости. Расхождение значений податливости более чем на 10% рассматривается как критерий нелинейности механического поведения. На рис. 5

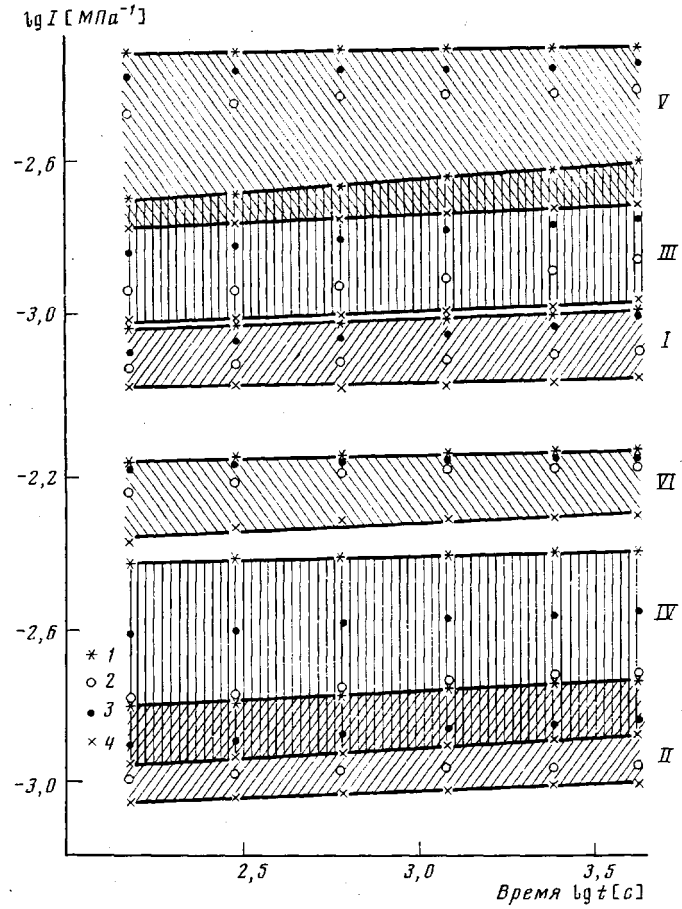


Рис. 5. Зависимости $\lg I$ от $\lg t$ при температуре 20 (I), 70 (II), 120 (III), 170 (IV), 220 (V) и 270° (VI) и напряжении 50 (*1*), 70 (*2*), 90 (*3*) и 110 МПа (*4*)

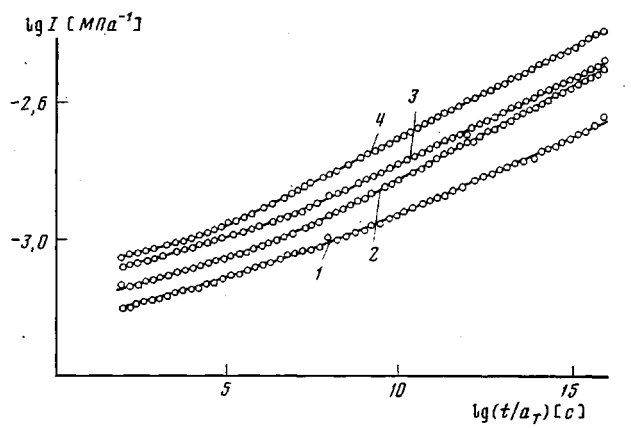


Рис. 6. Обобщенные кривые податливости ПИ при напряжении 50 (*1*), 70 (*2*), 90 (*3*) и 110 МПа (*4*)

показаны кривые податливости в логарифмических координатах, определенные при различных напряжениях и температурах. Анализ этих зависимостей позволяет сделать следующий вывод: в исследованной области напряжений интервал податливостей, охватываемый крайними кривыми, весьма широк, что свидетельствует о явно нелинейном поведении. Однако распределение значений податливости внутри этого интервала (заштрихованные области на рис. 5) позволяет выявить некоторые особенно-

сти механического поведения полиимида в различных областях температур и напряжений. При сравнительно низких температурах (20—120°) кривые податливости, определенные при каждом напряжении, существенно отличаются друг от друга. Напротив, в области высоких температур (при 220 и особенно при 270°) кривые податливости, определенные при больших напряжениях, практически совпадают, что свидетельствует о линейности механического поведения. Отмеченные выше особенности механического поведения ПИ-пленки являются аномальными, так как с повышением температуры и напряжения нелинейность обычно усиливается, а не ослабевает.

Для прогнозирования релаксационного поведения пленки ПИ в условиях ползучести нами был применен принцип температурно-временной аналогии. С этой целью зависимости $\lg I$ от $\lg t$ при разных температурах, но постоянных напряжениях перемещали вдоль оси $\lg t$ на величину a_T до их совпадения с обобщенной кривой. В качестве температуры приведения выбрана $T_0=20°$. Обобщенные кривые податливости для разных уровней напряжения показаны на рис. 6. Как видно, принцип температурно-временной аналогии выполняется достаточно хорошо. В области малых значений $\lg(t/a_T)$ (в области сравнительно низких температур) обобщенные кривые податливости заметно расходятся при сравнительно малых напряжениях.

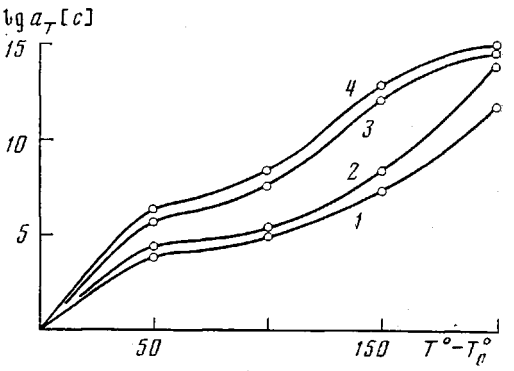


Рис. 7. Температурные зависимости фактора сдвига $\lg a_T$ при напряжениях 50 (*1*), 70 (*2*), 90 (*3*) и 110 МПа (*4*)

В области больших значений $\lg(t/a_T)$ при напряжениях 90 и 70 МПа наблюдается слияние кривых. Ход этих обобщенных кривых податливости отражает особенности линейного и нелинейного поведения ПИ, описанные выше, и позволяет прогнозировать деформацию ползучести при больших значениях длительности процесса.

Температурные зависимости фактора сдвига $\lg a_T$ (рис. 7) для разных уровней напряжений расходятся, что также свидетельствует о нелинейности механического поведения. Эти зависимости имеют сложный S-образный характер и не подчиняются ни одной из предложенных функций (полиному второй степени [5], степенной функции [4], уравнению Вильямса — Ландела — Ферри [6]). В интервале температур от 70 до 120° для приведения кривых податливости к обобщенной кривой требуется весьма небольшой сдвиг. При $T<70°$ и $T>120°$ фактор сдвига существенно изменяется. Слабая зависимость $\lg a_T$ от $(T-T_0)$ в некотором интервале температур свидетельствует о незначительной зависимости деформации ползучести от температуры.

Проведенные нами исследования релаксационных свойств пленки полиимида позволили охарактеризовать ее поведение в условиях ползучести при действии больших напряжений. Это дало возможность определить интервалы напряжений и температур, наиболее благоприятные для использования полимера и осуществления ориентации.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Адрова Н. А., Бессонов М. И., Лайус Л. А., Рудаков А. П.* Полиимиды – новый класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1968, с. 211.
2. *Бычко К. А., Аскадский А. А., Слонимский Г. Л.* Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 5, с. 1100.
3. *Малкин А. Я., Аскадский А. А., Коврига В. В.* Методы измерения механических свойств полимеров. М.: Химия, 1978, с. 336.

4. *Аскадский А. А.* Структура и свойства теплостойких полимеров. М.: Химия, 1981, с. 320.
5. *Уржумцев Ю. С., Максимов Р. Д.* Прогностика деформативности полимерных материалов. Рига: Зинатне, 1975, с. 416.
6. *Ферри Дж.* Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 536.

Каунасский политехнический институт
им. Антанаса Снечкуса

Поступила в редакцию
7.VI.1982

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

STUDY OF MECHANICAL SERVICEABILITY OF POLYIMIDE FILM IN CREEP CONDITIONS

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

Summary

The relaxational properties of the film of polyimide synthesized from pyromellitic dianhydride and 4,4′-diaminodiphenyl ester have been studied in creep conditions in the wide range of temperatures and stresses. The mechanical serviceability of the film is analysed. The regions of linear and non-linear mechanical behaviour are evaluated. The data obtained are generalized from the viewpoint of the principle of temperature-time analogy. The optimal regions of stresses and temperatures for practical usage of given material and for realization of orientational processes are determined.