

УДК 541.64:539.3

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ВЯЗКОУПРУГОГО
ПОВЕДЕНИЯ ТЕПЛОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРОВ В УСЛОВИЯХ
ПОЛЗУЧЕСТИ (НА ПРИМЕРЕ ПОЛИБЕНЗОКСАЗОЛА)**

*Банявичюс Р. Б., Еараускас А. И., Амбразявичюс А. В.,
Аскадский А. А.*

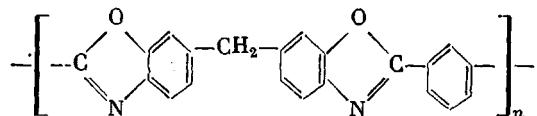
На примере полибензоксазола рассмотрены вопросы вязкоупрого поведения блочных теплостойких полимеров в изотермических условиях ползучести. Установлено положение температурных переходов, разделяющих область стеклообразного состояния на подобласти, в которых различны скорости релаксационных процессов. Определены области линейного и нелинейного вязкоупрого поведения. Проведен сравнительный анализ областей механической работоспособности блочного теплостойкого полимера в условиях ползучести и релаксации напряжения.

Тепло- и термостойкие полимеры обладают высокими температурами размягчения и протяженным диапазоном температур стеклообразного состояния [1–3]. Высокие тепловые и механические характеристики таких полимеров способствуют использованию их при высоких температурах, однако там имеют место более ярко выраженные релаксационные процессы.

Ранее [4, 5] нами на примере полибензоксазола (ПБО) было изучено вязкоупругое поведение блочных теплостойких полимеров в изотермических условиях релаксации напряжения. Принципиальный интерес представляют вопросы изучения поведения теплостойких полимеров в условиях ползучести, поскольку во многих случаях они работают именно в таких режимах нагружения. При этом очень важно охарактеризовать механическую работоспособность таких полимеров, что позволяет выявить границы напряжений, температур и длительностей процесса, при которых деформация в материале не превышает заданную величину. Однако следует отметить, что исследования поведения теплостойких полимеров в условиях ползучести проведены пока весьма ограниченно и главным образом на пленочных образцах [6, 7]. При этом имеются лишь отдельные данные по ползучести некоторых полигетероариленов в неизотермических условиях. Поведение блочных теплостойких полимеров в условиях ползучести практически не исследовано.

В связи с этим в данной работе на примере ПБО исследованы закономерности вязкоупрого поведения блочных теплостойких полимеров в изотермических условиях ползучести. Проведенные опыты по ползучести во всем возможном для данного полимера интервале температур и напряжений позволили полностью охарактеризовать его область механической работоспособности и сравнить ее с областью в условиях релаксации напряжения.

Исследовали ПБО¹ следующего строения



Материал на основе этого полимера [8] вследствие высоких тепловых характеристик и хорошей перерабатываемости в блочные изделия является удобной модельной системой для анализа вязкоупрого поведения монолитных теплостойких

¹ Авторы благодарят А. Я. Черникова (НПО «Пластмассы»), предоставившего материал.

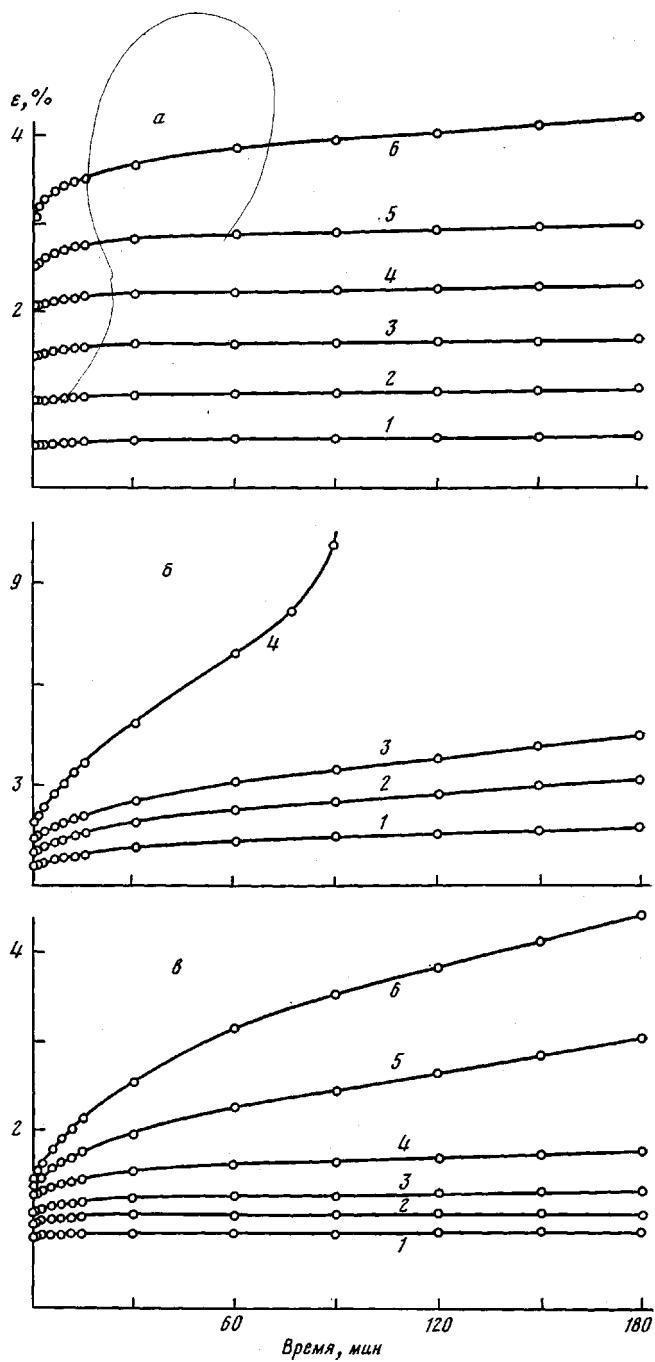


Рис. 1. Кривые ползучести при 100° (а) и 210° (б) и различных напряжениях: 10 (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4), 50 (5), 60 МПа (6) (а); 10 (1), 15 (2), 20 (3), 25 МПа (4) (б), а также при напряжении 20 МПа (с) и температурах: 22 (1), 100 (2), 150 (3), 175 (4), 200 (5), 210° (6)

полимеров [5]. Исследования ползучести ПБО проведены в изотермических условиях при одноосном растяжении на блочных образцах типа лопаток (размеры рабочей части $3 \times 5 \times 40$ мм). Образцы изготовлены методом горячего прессования при 380° и удельном давлении 350 МПа. Опыты проведены на модернизированной установке РПУ-1-1 [9] в широком диапазоне температур (22 – 230°) и начальных напряжений (10–60 МПа). Продолжительность опыта 3 ч. Измерение деформации и запись кривой ползучести осуществляли измерительной системой, включающей высокочувствительные индуктивные датчики линейных перемещений типа IWT-302, усилитель UM-131 и двухкоординатный графопостроитель Н 306.

Влияние напряжения на процесс ползучести. Проведенные опыты на ползучесть во всем возможном для ПБО диапазоне напряжений (10–60 МПа) позволили установить следующие закономерности вязко-

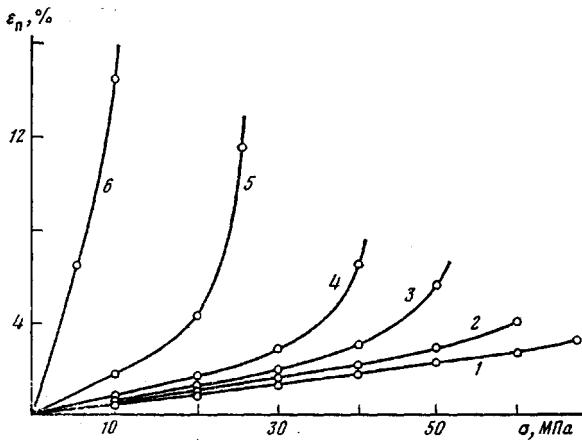


Рис. 2. Зависимость деформации ползучести ε_p от напряжения при 22 (1), 100 (2), 150 (3), 175 (4), 210 (5), 230° (6)

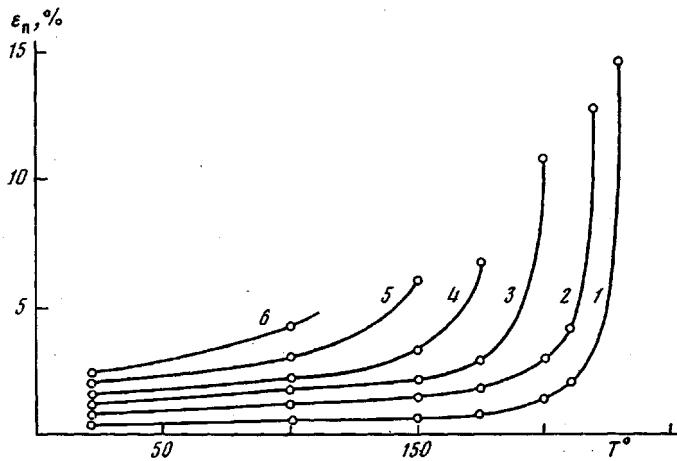


Рис. 3. Зависимость деформации ползучести ε_p от температуры при различных уровнях напряжений: 10 (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4), 50 (5), 60 МПа (6)

упругого поведения. На рис. 1 в качестве примера приведены серии кривых ползучести, определенных при различных температурах и напряжениях. Как видно, последовательное возрастание напряжения при постоянной температуре опыта приводит к закономерному перемещению кривых ползучести в область больших деформаций. Немонотонное (ускоренное) увеличение деформаций и скорости ползучести с ростом напряжения наблюдается при более высоких температурах (рис. 1, б).

За время опыта (180 мин) во всех случаях при определенных уровнях напряжений достигалась практически линейная зависимость деформации ползучести от времени. При более высоких уровнях напряжений (рис. 1, б, кривая 4) в сравнительно небольшом интервале времени наблюдается заметный подъем, соответствующий быстрому нарастанию скорости ползучести, предшествующей разрушению материала. Для каждой температуры существует определенное напряжение, приложение которого приводит к резкому возрастанию скорости и величины деформации ползучести.

Влияние напряжения на деформацию ползучести более наглядно может быть показано построением зависимости $\varepsilon_p(\sigma)$ при различных постоянных температурах (рис. 2). За ε_p принята деформация ползучести, развивающаяся в течение 180 мин. Как видно из рис. 2, деформация ползучести закономерно увеличивается с ростом напряжения во всем его интервале. Следует отметить, что при более высоких температурах ПБО обнаруживает довольно большую способность к ползучести (рис. 2, кривая 6).

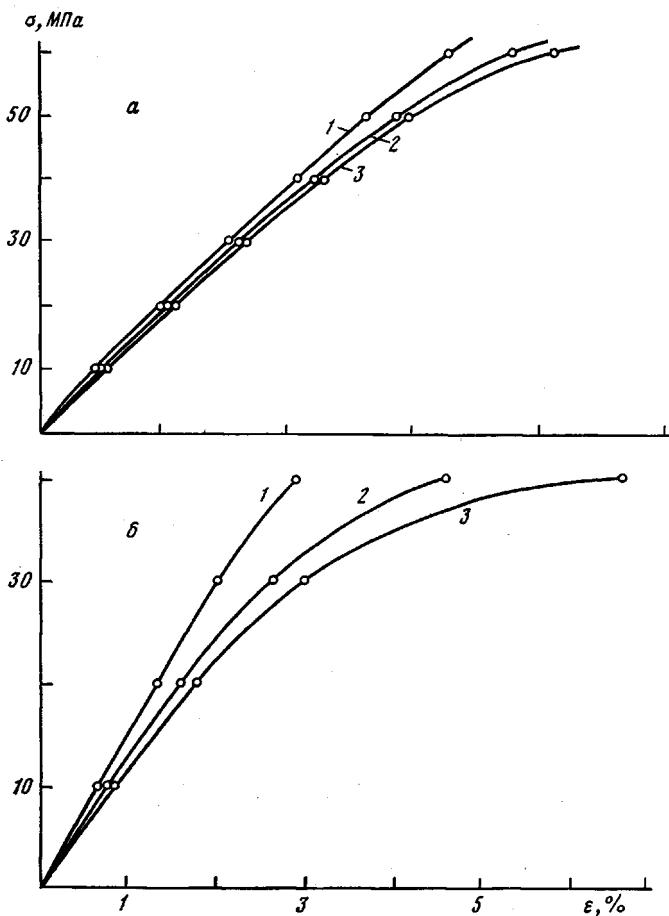


Рис. 4. Изохронные зависимости ползучести для ПБО при 100 (а) и 175° (б). Длительность процесса: 3 (1), 60 (2), 180 мин (3)

Влияние температуры на процесс ползучести. Влияние температуры на деформацию ползучести было исследовано в интервале 22–230°. На рис. 1, в качестве примера приведены серии кривых ползучести, определенные при постоянном напряжении (20 МПа) и разных температурах. Как видно, с ростом температуры деформация ползучести закономерно увеличивается. Характерной особенностью ПБО является весьма слабая зависимость деформации ползучести от температуры в очень широком ее интервале.

Для обобщения полученных результатов на рис. 3 представлены температурные зависимости деформации ε_n , развивающейся за 180 мин процесса ползучести. Как видно, деформация ε_n (величина которой зависит от приложенного напряжения) в широком интервале температур слабо меняется с температурой. Резкое возрастание деформации наблюдается лишь при температурах, близких к области размягчения полимера при данном напряжении. Эти зависимости позволяют выделить два участка в интервале температур стеклообразного состояния полимера, в которых наблюдаются различные скорости протекания процесса ползучести. Так, при напряжении 20 МПа эти участки составляют 22–150° (малая скорость ползучести) и 150–230° (большая скорость ползучести). Положение области перехода от малой скорости ползучести к большой на графике ε_n-T зависит от величины приложенного напряжения. Как видно из рис. 3, с ростом напряжения указанная область смещается в сторону меньших температур. При более высоких уровнях напряжений участок, соответствующий большой скорости ползучести, вырождается. Таким образом, внутри температурного интервала стеклообразного состояния можно выделить область

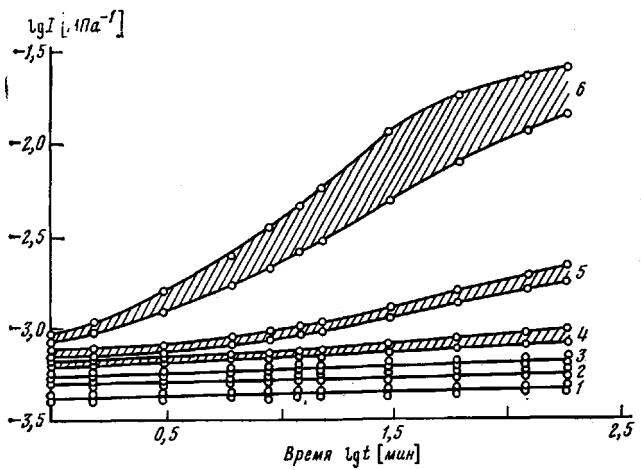


Рис. 5. Зависимость вязкоупругой податливости от длительности процесса ползучести при 22 (1), 100 (2), 150 (3), 175 (4), 210 (5), 230° (6)

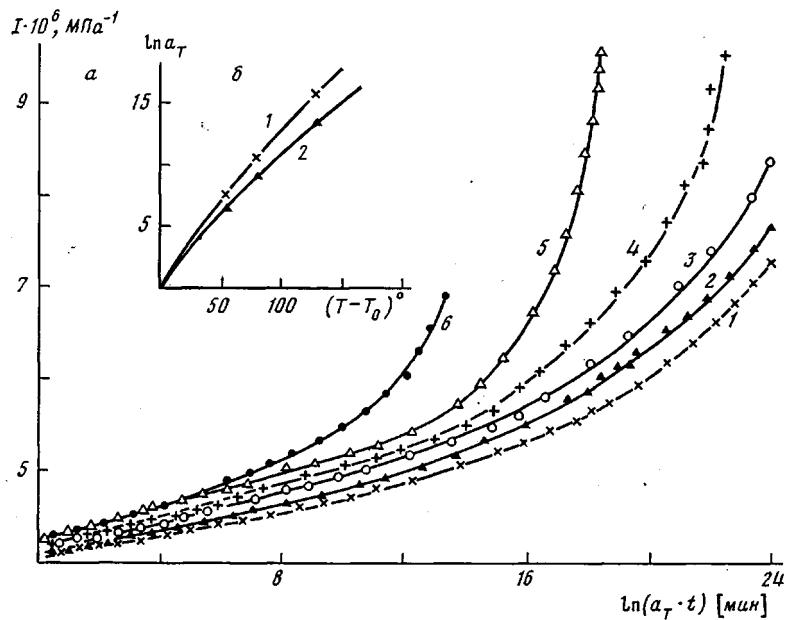


Рис. 6. Обобщенные кривые податливости (а) при напряжениях: 10 (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4), 50 (5), 60 МПа (б) и температурная зависимость коэффициента редукции (б) при напряжениях 10 (1) и 50 МПа (2)

температур, при которой наступает существенное ускорение процесса ползучести.

Линейность и нелинейность вязкоупругого поведения. Для установления связи между напряжением и деформациями в условиях ползучести были построены изохронные зависимости. Такие зависимости представляют собой семейство кривых, соответствующих различным продолжительностям процесса ползучести. В качестве примера на рис. 4 представлены изохронные зависимости при двух постоянных температурах (100 и 175°). Если изохронные зависимости σ от ϵ линейны, значит, модуль (или податливость) не зависит от напряжения, т. е. соблюдается линейность вязкоупругого поведения. Характерно, что линейность вязкоупругого поведения соблюдается в довольно широком интервале деформаций и напряжений (до 80% от предельных значений, предшествующих разрушению материала).

Для определения температурной области линейной и нелинейной вяз-

коупругости в условиях ползучести были сопоставлены зависимости податливости, построенные при постоянных температурах и различных уровнях напряжений. Расчеты показали (рис. 5), что кривые податливости, построенные при постоянной температуре (в интервале 22–175°) и различных напряжениях (от 10 до 40 МПа), складываются на одну зависимость с разбросом, не превышающим 10%. Таким образом, в указанном температурном интервале наблюдается линейность вязкоупругого поведения в сравнительно большом диапазоне напряжений.

С повышением температуры (в интервале 175–230°) диапазон линейной вязкоупругости сокращается и временные зависимости податливости расходятся. Это свидетельствует о явной нелинейности процессов в рассматриваемом интервале температур. Заштрихованные области на рис. 5 охватываются кривыми, полученными при крайних уровнях напряжений.

В работе [4] сопоставлением временных зависимостей релаксационного модуля были определены температурные области вязкоупругого поведения ПБО в условиях релаксации напряжения. Сравнение результатов показывает, что как в условиях релаксации напряжения, так и в условиях ползучести обнаруживаются те же самые температурные области, в которых соблюдается линейность и нелинейность вязкоупругого поведения.

Таким образом, для теплостойких полимеров типа ПБО наблюдается широкая область как по напряжениям (деформациям), так и по температуре линейного вязкоупругого поведения. В этом отношении теплостойкие полимеры существенно отличаются от традиционных полимеров, для которых область линейной вязкоупругости мала и обычно рассматривается с известным приближением.

Применимость принципа температурно-временной аналогии (ТВА). Многочисленные примеры использования принципа ТВА показывают, что нельзя заранее сделать какие-либо определенные выводы о соблюдении его для любых полимеров. Поэтому в каждом конкретном случае должны быть найдены пределы его применяемости. Для выявления возможности использования ТВА для ПБО были построены обобщенные зависимости податливости I в интервале температур 22–230° при пяти уровнях напряжений. На рис. 6, а представлены такие зависимости, построенные с привлечением принципа ТВА путем сдвига вдоль оси $\ln t$ кривых податливости. В качестве температуры приведения была принята температура $T_0 = -22^\circ$. Как видно из рис. 6, а для каждого уровня напряжений метод ТВА дает положительный результат. При этом кривые податливости, определенные при небольших уровнях напряжений (20–40 МПа) и в области небольших длительностей процесса, практически накладываются на одну зависимость, что свидетельствует о линейности вязкоупругого поведения. Лишь при очень больших длительностях процесса нарушается линейность механического поведения для указанных уровней напряжения. При больших уровнях напряжений (50–60 МПа) кривые податливости не накладываются друг на друга. При этом чем больше приложенное напряжение, тем выше податливость исследуемого полимера. Это свидетельствует о явной нелинейности механического поведения ПБО при больших уровнях напряжений и значительных продолжительностях процесса ползучести.

Анализ обобщенных зависимостей податливости позволяет выявить два участка, отличающихся разными наклонами. Первый участок имеет небольшой наклон, что свидетельствует о малой скорости ползучести в данном временном интервале. Этому участку на основании ТВА соответствует интервал сравнительно низких температур. Второй участок с большим наклоном свидетельствует о сравнительно быстром процессе ползучести. Пользуясь принципом ТВА, можно определить температурный интервал перехода между этими участками сравнительно медленной и быстрой ползучести. Так, например, для интервала напряжений 20–40 МПа — температурные переходы в диапазоне 120–150°. Данный интервал температур, в котором наступает резкое ускорение процессов ползучести, в точности совпадает с температурным интервалом, в котором наступает резкое ускорение процесса релаксации напряжения [4].

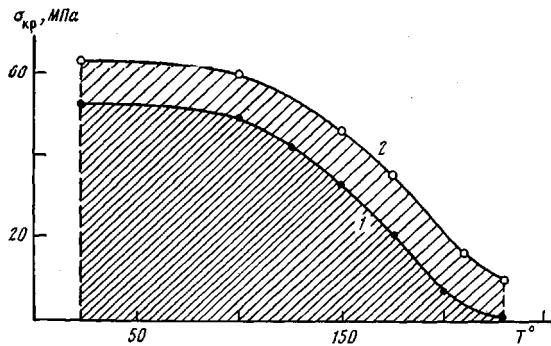


Рис. 7. Области механической работоспособности для ПБО в изотермических условиях релаксации напряжения (1) и ползучести (2)

Как показывают результаты исследований (рис. 6), процесс ползучести резко ускоряется в узком интервале напряжений (40–60 МПа). Увеличение приложенного напряжения от 30 до 40 МПа приводит к значительно большему смещению обобщенных кривых податливости по сравнению со смещением кривых при переходе от напряжения 20 к напряжению 30 МПа. Таким образом, помимо релаксационного перехода, разделяющего две температурные области с различной скоростью релаксационных процессов для каждого уровня напряжений, существует релаксационный переход по напряжению. Такой переход разделяет две области напряжений, в которых существенно различны скорости ползучести.

Температурные зависимости коэффициента редукции a_T представлены на рис. 6, б. Как видно, коэффициент редукции является функцией статического напряжения и его величина при одной и той же температуре, но разных напряжениях не является постоянной. Анализ результатов показал, что зависимость $\ln a_T$ от $(T - T_0)$ описывается степенной функцией: $\ln a_T = D(T - T_0)^m$.

Анализ полученных данных показал, что параметры D и m являются линейными функциями от напряжения σ .

Тогда $D = b + k\sigma$, $m = c + d\sigma$, где $b = 0,227$, $k = 5 \cdot 10^{-4}$, $c = 0,885$, $d = -1,27 \cdot 10^{-3}$ (σ в МПа).

Зная эти параметры, можно прогнозировать вязкоупругое поведение монолитных образцов ПБО в условиях ползучести с точностью $\pm 5\%$ от величины деформации.

Механическая работоспособность в условиях ползучести. Если полимер предназначен для работы в условиях ползучести, то его механическая работоспособность будет определяться способностью не изменять свою форму при нагревании под действием различных нагрузок. По зависимостям $\epsilon_{\text{п}} - \sigma$, полученным при различных температурах, были определены критические деформации и соответствующие им напряжения, выше которых начинается быстрое ускорение процесса ползучести. Величины критических напряжений были определены по точкам изгиба изотермических зависимостей $\epsilon_{\text{п}} - \sigma$. Температурная зависимость $\epsilon_{\text{kp}} - T$ наряду с зависимостью $\sigma_{\text{kp}} - T$ дает полную характеристику механической работоспособности теплостойкого материала в условиях ползучести. Область работоспособности ПБО в условиях ползучести в сравнении с областью работоспособности материала в условиях релаксации напряжения представлена на рис. 7. Как видно по этим данным, кривые, ограничивающие области работоспособности ПБО, являются подобными, что свидетельствует об общей природе этих процессов вязкоупругого поведения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В. Термостойкие полимеры. М.: Наука, 1969, с. 217.
2. Термоустойчивость пластиков конструкционного назначения / Под ред. Тростяньской Е. Б. М.: Химия, 1980, с. 240.
3. Аскадский А. А., Слонимский Г. Л. Успехи химии, 1975, т. 44, № 9, с. 1688.

4. Банявичюс Р. Б., Марма А. И., Аскадский А. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 6, с. 1383.
5. Банявичюс Р. Б., Бараускас А. И., Марма А. И., Аскадский А. А. Механика композитных материалов, 1980, вып. 6, с. 978.
6. Кочергин Ю. С., Аскадский А. А., Слонимский Г. Л., Травникова А. П., Кронгауз Е. С., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 11, с. 2543.
7. Кочергин Ю. С., Аскадский А. А., Салазкин С. Н., Булгакова И. А., Алексеев В. Ф., Виноградова С. В., Слонимский Г. Л., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 4, с. 880.
8. Черников А. Я., Исаева В. А. В кн.: Пластические массы и синтетические смолы: Обзорн. инф. М.: НИИТЭХИМ, 1980, с. 36.
9. Банявичюс Р. Б., Амбрязавичюс А. В., Бараускас А. И., Юшкевичене И. Е. В кн.: Сопротивление материалов. Вильнюс: Изд-во Минвуза ЛитССР, 1981, с. 75.

Каунасский политехнический
институт им. А. Снечкуса

Поступила в редакцию
14.1.1982

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

STUDY OF REGULARITIES OF VISCOELASTIC BEHAVIOUR OF HEAT-RESISTANT POLYMERS IN CREEP CONDITIONS

*Banyavichyus R. B., Barauskas A. I., Ambrazyavichyus A. V.,
Askadskii A. A.*

Summary

The viscoelastic behaviour of bulk heat-resistant polymers in isothermal creep conditions has been studied for polybenzoxazol. The position of temperature transitions dividing the region of glassy state on parts with different rates of relaxational processes was found. The regions of linear and non-linear viscoelastic behaviour were determined. The fields of mechanical serviceability of bulk heat-resistant polymer in conditions of creep and stress relaxation were comparatively analysed.