

© 1991 г. А. А. Аскадский, З. Б. Мигонене, П. Ю. Жилюкас,
С. Н. Салазкин, А. В. Саморядов, В. А. Сергеев

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Изучено влияние количества термоциклов на прочностные и деформационные свойства ряда конструкционных полимеров — поликарбоната, полимида, поликетона, полибензоксазола и фторопласта. Термостойкие ароматические полимеры выдерживают многие сотни циклов нагревания — охлаждение до температуры жидкого азота без изменения прочностных и деформационных характеристик. Фторопласт не обладает такой способностью и уже после нескольких циклов начинает быстро терять прочность.

Использование полимеров в герметизирующих устройствах связано с тем, что они в наибольшей мере отвечают комплексу противоречивых требований: пластичности и формостойчивости, деформативности и износстойкости, максимальной площади касания и одновременно минимального трения в стыке. Разумеется, далеко не все полимеры обладают одинаковой работоспособностью и долговечностью. Пригодность того или другого полимера для изготовления уплотнительных элементов может быть определена только после тщательного изучения его механических свойств.

Изучение механических свойств полимеров может включать в зависимости от требований эксплуатации определение целого ряда механических характеристик (модули упругости и сдвига, предел текучести, предел прочности и др.) в зависимости от температуры, типа окружающей среды и прочих условий. Применительно к герметизирующим устройствам особый интерес представляет сравнительная оценка характеристик сжатия уже нашедших применение в уплотнительной технике и вновь разрабатываемых полимеров. В данной работе в качестве таких выбраны поликарбонат ПК-М-3 [1], поликетон (ПКИТ) [2], фторопласт Ф-4 [3], полимиид ПИ-2 [4] и полибензоксазол (ПБО) [5].

Учитывая актуальность применения указанных полимеров в герметизирующих устройствах криогенных агрегатов, проводили их термоциклирование с последующими испытаниями на прочность.

Использовали образцы размерами $3 \times 5 \times 6$ мм (для ПИ-2, ПБО и ПКИТ) и $6 \times 6 \times 9$ мм (для ПК и Ф-4). В соответствии с требованиями ГОСТ 4648-71 и возможностями машины испытания проводили с постоянной скоростью деформирования 1 мм/мин.

Исходные кривые сжатия изучаемых полимеров приведены на рис. 1. Согласно этим кривым, наиболее прочным является ПИ-2, а наиболее жестким — ПКИТ. Предел текучести для ПИ-2 составляет $\sigma_t = 270$ МПа. Сравнивая ПБО и ПК-М-3, можно отметить, что по модулю упругости они близки, на что указывает практически одинаковый наклон начальных участков кривых. Однако предел текучести ПК-М-3 (88 МПа) значительно ниже, чем ПБО (199 МПа). Ф-4 вообще не имеет выраженной площадки текучести, поэтому для него можно определить только условный предел текучести при 2%-ной остаточной деформации, который равен $\sigma_t = 17$ МПа. Наполненный ПКИТ обладает наибольшим модулем упругости, но наименьшей деформируемостью. Прочность на сжатие ПКИТ составляет 190 МПа.

Стойкость исследуемых полимеров к многократному воздействию термоциклов определяли путем нагревания образцов ПИ-2, ПБО и Ф-4 до 473 ± 5 К, ПК-М-3 — до 398 ± 5 К и последующего резкого охлаждения их при погружении в сосуд Дьюара с жидким азотом (77,3 К). В термо-

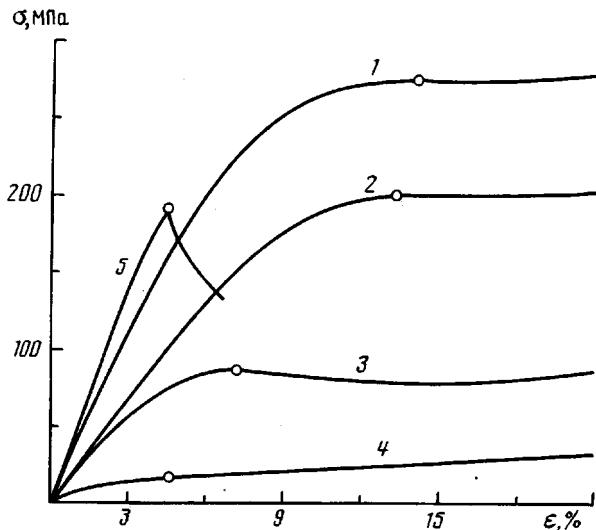


Рис. 1. Кривые сжатия ПИ-2 (1), ПБО (2), ПК-М-3 (3), Ф-4 (4) и ПКИТ (5)

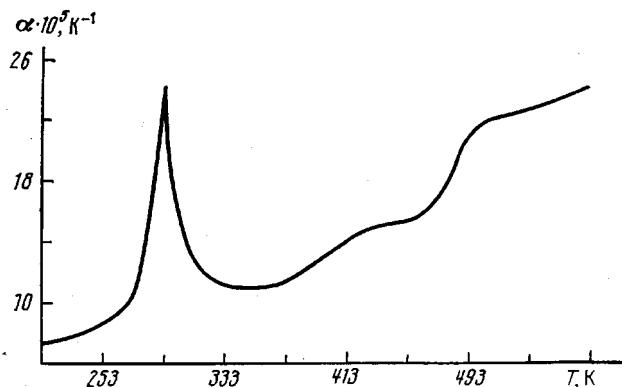


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента линейного расширения Ф-4

статах и в сосудах Дьюара образцы выдерживали по 15 мин. После определенного числа термоциклов часть образцов использовали для снятия кривых сжатия при комнатной температуре. Определенные по ним средние значения предела текучести в зависимости от количества термоциклов приведены в таблице. Согласно приведенным данным и характеру кривых сжатия в целом, механические свойства ПК-М-3 после 500 термоциклов практически не претерпели изменений. Также полностью сохранились форма и вид поверхности образцов. Для ПБО влияние термоциклирования до 300 циклов также неощутимо. При дальнейшей наработке начинается незначительное ухудшение его свойств и при достижении 500 циклов σ_t уменьшается на 5 %. Поверхность образцов при этом становится матовой, их форма незначительно искажается. Причиной этого, согласно предварительному анализу результатов испытаний, следует считать несколько завышенную верхнюю границу температурного диапазона термоциклирования.

По аналогии с ПК-М-3 ПИ-2 при термоциклировании тоже не проявил изменений механических свойств, кроме отмеченного некоторого разброса значений σ_t после старения в течение 2 лет, проведенного после первых

Значения предела текучести σ_t полимеров при термоциклировании

Полимер	Температура термоциклирования	Значения σ_t при количестве термоциклов												
		0	10	50	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
ПК-М-3	77–398±5 К	88	85	85	85	86	88	87	87					
ПВО	77–473±5 К	199	204	200	200	201	200	192	188					
ПИ-2	77–473±5 К	270	272	271	272	274	273	267	268/274 *	263 *	280 *	270 *	268 *	269 *
Ф-4 **	77–473±5 К	17	15–16	14–16	16–17	15,4	12,9							
ПКИТ	77–423±5 К	186–196	210	174	189	181	168–194	192	199					

* Опыты продолжены после старения полимера в течение 2 лет.

** Условный предел текучести при $\varepsilon=2\%$.

500 термоциклов. В период старения образцы хранили в эксикаторе. При достижении 800 термоциклов в целом разброс значений σ_t исчез и до 1000 циклов результаты оставались стабильными.

Ф-4 (в противоположность рассмотренным выше полимерам) показал весьма низкую стойкость к термоциклированию. Предел текучести для него стал снижаться уже после 10 циклов (таблица). Разброс σ_t достигал при этом 10–15%. Однако форма и вид поверхности образцов до 100 циклов практически не изменились. В дальнейшем опыт удалось провести только до 300 термоциклов, так как после 100 циклов началось растрескивание и разрушение образцов. В частности, из исходного количества 50 образцов (18 образцов было использовано на определение промежуточных кривых сжатия) после 300 циклов сохранилось только два, которые тоже не достигли рубежа 400 циклов. Основной причиной низкой термоциклической стойкости Ф-4 следует считать происходящие в нем преобразования кристаллической структуры при 293 К, в связи с чем его температурная зависимость коэффициента линейного расширения имеет выраженный пик (рис. 2). Вследствие этого и низкой теплопроводности ($\lambda \approx 0,25$ Вт/мК) образцы из Ф-4 разрушаются под действием высоких термических напряжений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кацнельсон М. Ю., Балаев Г. А. Полимерные материалы: Справочник. Л., 1982. 317 с.
2. Гилева Н. Г., Золотухин М. Г., Салазкин С. И., Рафиков С. Р., Херхольд Х.-Х., Раабе Д. // Acta Polymerica. 1984. В. 35. № 4. S. 282.
3. Уплотнения и уплотнительная техника: Справочник/Под общ. ред. А. И. Голубева, Л. А. Кондакова. М., 1986. 464 с.
4. Адррова М. А., Бессонов М. И., Лайус Л. А., Рудаков А. П. Полиимида – новый класс термостойких полимеров. Л., 1968. 212 с.
5. Чернихов А. Я., Исаева В. А. Синтез, свойства и применение полибензоксазолов: Обзорная информация. Сер. Пластические массы и синтетические смолы. М., 1980. 36 с.

Каундасский политехнический
институт
Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
АН СССР

Поступила в редакцию
29.06.90

УДК 541.64 : 547.538.141

© 1991 г. В. В. Зуев, Л. В. Осетрова, В. Н. Згонник,
А. С. Хачатуров

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ *пара*-ЗАМЕЩЕННЫХ СТИРОЛОВ

Методами анионной и радикальной полимеризации получены *пара*-замещенные полистиролы как с донорными (*n*-алкил) так и акцепторными заместителями (хлор). С помощью высокоразрешающей ЯМР-спектроскопии в растворе определена тактичность синтезированных полимеров. На основании сравнения тактичности полистиролов, полученных различными способами, высказаны предположения о строении реакционного центра и влияния на реакционный центр условий полимеризации.

Важной проблемой в области полимеризации является изучение механизмов происходящих процессов, определение типа и строения имеющихся реакционных центров, влияния этих факторов на свойства получаемых полимеров. Обычным приемом в органической химии, используемым для определения механизма реакций, является изучение влияния заместите-