

УДК 541.64:539.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛЗУЧЕСТИ ПОЛИИМИДНЫХ ПЛЕНОК

© 1998 г. В. Е. Смирнова, Н. А. Долотова, В. И. Алешин, **В. П. Володин**

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 13.11.97 г.

Принята в печать 15.01.98 г.

Экспериментально исследованы вязкоупругие свойства изотропных и ориентированных полиимидных пленок в условиях ползучести при разных напряжениях и температурах. Показано, что кривые ползучести могут быть описаны степенным соотношением (ядро Абеля), допускающим далекую временную экстраполяцию. Оценены пределы линейности вязкоупругости и область механической работоспособности полиимидных пленок на основе пиromеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилового эфира.

Задача нашей работы состоит в исследовании ползучести ПИ-пленок при длительном нагружении и аналитическом описании кривых ползучести, позволяющем экстраполировать развитие деформаций к большим временам.

Кратковременная ползучесть изотропных ПИ-пленок на основе пиromеллитового диангидрида и 4,4'-диаминодифенилового эфира (ПМ) в широком интервале температур и напряжений исследована в работе [1]. Время исследования ограничено 70 мин, для расширения временного диапазона при анализе результатов использовали метод температурно-временной суперпозиции.

Объектами наших исследований были выбраны изотропные и ориентированные пленки ПИ трех классификационных групп [2], что позволило рассмотреть влияние надмолекулярной и химической структуры на ползучесть. Интервал исследованных времен ползучести свыше 6 ч.

Химические формулы и некоторые физические характеристики исследованных ПИ приведены в таблице. Полиимиды классификационных групп I и II, а именно, полимер на основе пиромеллитового диангидрида и бензидина (ПМ-Б) и полимер на основе диангидрида дифенилтетракарбоновой кислоты и парафенилендиамина (ДФ-ПФ), характеризуются большим значением сегмента Куна и по механическим свойствам значительно отличаются от более гибкоцепного полиимиды ПМ, относящегося к группе III. Их модуль Юнга и прочность при разрыве значительно выше, а разрывные деформации ниже, чем у ПМ [2]. Следовало ожидать, что будут наблюдаться существенные различия в вязкоупругих характеристиках этих материалов. Наиболее подробно исследован полиимид ПМ. Разрывная прочность изотропной пленки ПМ равна 160 МПа, удлинение при разрыве – 40%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ползучесть исследовали в условиях одноосного растяжения. Размеры рабочей части пленочных образцов 0.03 × 1 × 40 мм.

Обычно при изучении ползучести полимеров, как и других материалов, учитывают изменение поперечного сечения образца по мере его деформирования и уменьшают нагрузку F пропорционально уменьшению поперечного сечения [3]. В этом случае в ходе эксперимента растягивающее напряжение σ , действующее на образец, остается постоянным.

Использованная в настоящей работе установка позволяла поддерживать силу F , действующую на образец, постоянной. При небольших деформациях постоянство силы, а в наших экспериментах относительное удлинение образцов не превышало 30%, отвечает постоянству нагрузки на единичную цепь [4]. На практике в большинстве случаев работа материала происходит именно в таких условиях. В экспериментах задавали температуру T и начальное (номинальное) напряжение σ_0 , которое в масштабе длительности эксперимента устанавливалось практически мгновенно. С ростом деформации при условии поддержания постоянной силы и фактической неизменности объема образца (коэффициент Пуассона полиимидов равен 0.45 [5]) напряжение, действующее в поперечном сечении образца в ходе опыта, увеличивалось в соответствии с соотношением

$$\sigma = F/S = FL_0/S_0L = \sigma_0\lambda, \quad (1)$$

где S и L – текущие поперечное сечение и длина образца, S_0 и L_0 – их начальные значения, а λ – относительное удлинение.

Обычно продолжительность эксперимента составляла 6 ч. Этого времени было достаточно для выхода на стационарный режим с постоянной

скоростью ползучести. В отдельных случаях продолжительность эксперимента достигала 6 суток.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Общая деформация образца ϵ складывается из условно мгновенной "туковской" деформации ϵ_0 (в условиях нашего эксперимента это деформация, которая измеряется через 4 с после приложения силы) и нарастающей со временем деформации ползучести ϵ_n

$$\epsilon(t, \sigma) = \epsilon_0(\sigma) + \epsilon_n(t, \sigma) \quad (2)$$

На рис. 1 приведены кривые ползучести образцов ПИ разного химического строения при комнатной температуре. Они демонстрируют очень сильное влияние химического строения на деформацию ползучести. При одинаковых напряжениях деформации ползучести для образцов разных ПИ различаются более чем на 1 порядок.

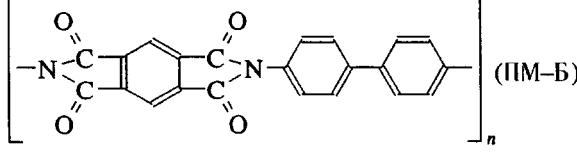
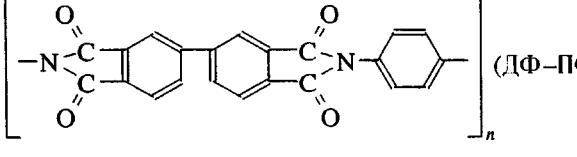
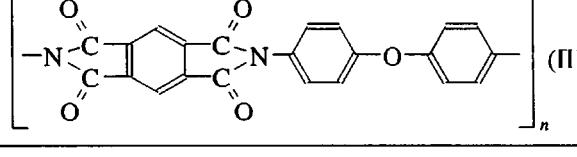
Для ПМ ползучесть была исследована во всем интервале температур и напряжений, в пределах которого долговечность образцов превышала длительность эксперимента. По приведенным данным была оценена область механической работоспособности. Для этого кривые ползучести были перестроены так, как это было предложено в работе [1], в виде изохронно-изотермических зависимостей $\sigma_0 - \epsilon$ ($t = 6$ ч), а именно, зависимостей между начальным напряжением и деформацией образца, развившейся при разных температурах за 6 ч. При $\sigma < 50$ МПа и $T < 200^\circ\text{C}$ деформация ползучести невелика, увеличивается с постоянной скоростью и слабо зависит от темпе-

ратуры. При повышении напряжения все кривые претерпевают перелом, выше которого происходит ускорение процесса ползучести. Для каждой температуры можно найти критическое напряжение σ_k , ниже которого наблюдается стационарный режим развития деформации ползучести. Величина σ_k находится по пересечению двух касательных, проведенных к начальному (до перелома) и конечному (выше перелома) участкам изохронно-изотермических зависимостей. По этим данным построена зависимость критических напряжений от температуры, ограничивающая область механической работоспособности полимера (рис. 2). По сравнению с величинами, приведенными в работе [1], она смещена к меньшим напряжениям, что вполне естественно, поскольку длительность наших опытов существенно превышает длительность опытов, описанных в работе [1], а опыты, выполненные при коротких временах, дают завышенные оценки работоспособности.

Среди результатов, получаемых при изучении ползучести, самым важным является возможность экстраполяции деформации к большим временам, трудно достижимым в эксперименте. Наиболее точный прогноз может быть получен при наличии аналитических эмпирических зависимостей, допускающих далекие временные экстраполяции.

Прежде всего необходимо оценить саму возможность отыскания таких зависимостей, т.е. оценить, какие параметры определяют развитие ползучести и в каких пределах изменения этих параметров сохраняется неизменным механизм

Химические формулы и физические характеристики полиимидов

Группа	Полимер	A/S	$T_p, ^\circ\text{C}$	C, %
I			Нет	~45
II		118/15	Нет	~50
III		72/4	370	~20

Примечание. A – сегмент Куна, S – количество жестких участков в сегменте, C – кристалличность.

ползучести. В работе [6] предложен метод обработки экспериментальных данных, позволяющий провести такие оценки. В соответствии с этой работой мы соотнесли изохронные значения деформации ползучести пленок ПМ, а именно, разность

$$\varepsilon_n(t, \sigma) = \varepsilon(t, \sigma) - \varepsilon_0(\sigma)$$

с линеаризированной функцией времени $\langle \varepsilon_n(t) \rangle$. Она представляет собой изохронные значения деформаций, усредненные по всему семейству кривых, полученных при напряжениях $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N$

$$\langle \varepsilon_n(t) \rangle = 1/N \{ \varepsilon_{n\sigma_1}(t) + \dots + \varepsilon_{n\sigma_N}(t) \} \quad (3)$$

Зависимости $\varepsilon_n(t) - \langle \varepsilon_n(t) \rangle$, построенные при разных σ и T , представляют собой прямые линии. Все они, за исключением прямых, отвечающих напряжениям выше критических, пересекаются в начале координат. Это значит, что при напряжениях ниже критических изохронные значения деформаций пропорциональны друг другу. Механизм ползучести одинаков и в каждый момент времени деформация ползучести, измеряемая при постоянной температуре, определяется только одним коэффициентом, зависящим от напряжения. Тогда общую деформацию нужно искать в форме

$$\varepsilon(t, \sigma) = \varepsilon_0(\sigma) + \varepsilon^*(\sigma)f(t), \quad (4)$$

где $f(t)$ – монотонно возрастающая функция времени, а $\varepsilon_0(\sigma)$ и $\varepsilon^*(\sigma)$ – коэффициенты, зависящие от напряжения.

При более высоких (предразрывных) напряжениях механизм ползучести усложняется, и в формулу (4) необходимо вводить поправки.

К настоящему времени в механике полимеров разработан богатый материал, касающийся использования наследственных ядер в линейных уравнениях вязкоупругости [7]. Для описания неупругих свойств полимеров в условиях длительного нагружения в стеклообразной области часто успешно применяют ядро Абеля, соответствующее степенному закону ползучести [8]

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 + \varepsilon^* t^n \quad (5)$$

(ε_0 и ε^* – коэффициенты, зависящие от напряжения, а n чаще всего является константой).

Мы использовали это выражение для аналитического описания кривых ползучести ПИ. Оказалось, что для ПИ все три коэффициента зависят от напряжения и температуры. На рис. 3 приведены эти зависимости для полииамида ПМ. Можно видеть, что коэффициенты ε_0 и ε^* возрастают с увеличением напряжения по экспоненциальному закону, а показатель степени n проходит через минимум. С повышением температуры обсуждаемые зависимости смещаются по шкале напряже-

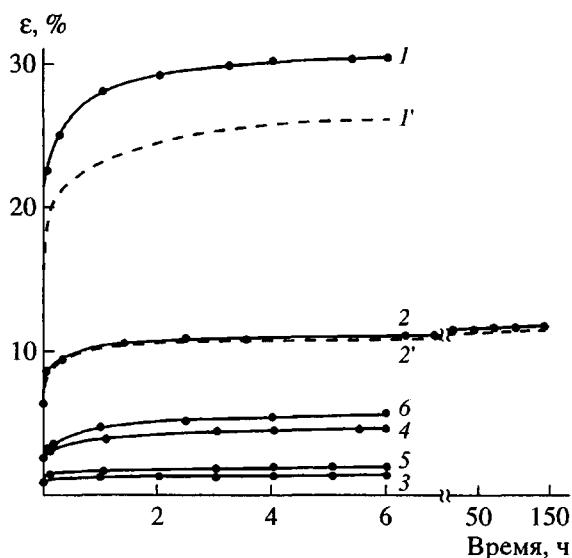


Рис. 1. Кривые ползучести ПИ-пленок при комнатной температуре и различных начальных напряжениях: 1, 2 – пленки ПМ при напряжениях 100 и 75 МПа; 3, 4 – пленки ПМ-Б при напряжениях 100 и 160 МПа; 5, 6 – пленки ДФ-ПФ при напряжениях 100 и 160 МПа. Штриховые линии 1' и 2' – расчет по формуле (5).

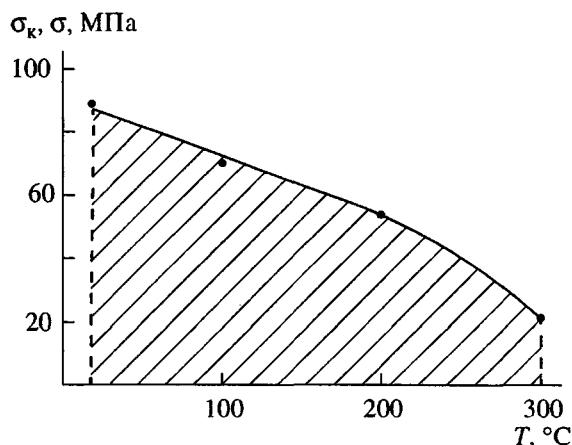


Рис. 2. Зависимость критических напряжений σ_k от температуры, ограничивающая область механической работоспособности пленок ПМ.

ний в меньшую сторону, оставаясь по форме подобными друг другу в интервале напряжений, не превышающих σ_k . Если сместить все экспериментальные точки на величину, зависящую от температуры (коэффициент редукции σ_p), то можно привести наблюдаемые зависимости к одной температуре. За температуру приведения была принята комнатная температура 20°C. Изменение σ_p с температурой для всех трех коэффициентов

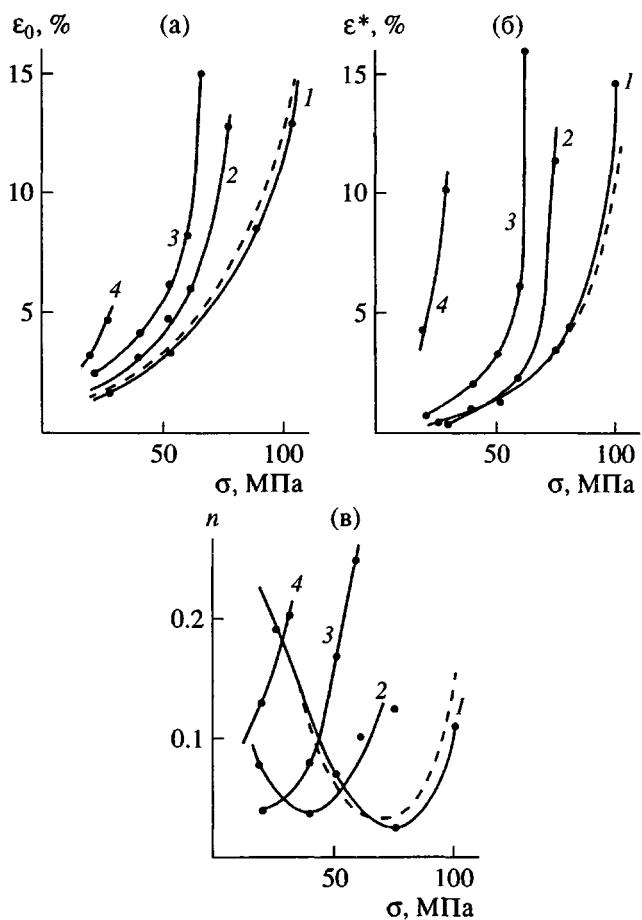


Рис. 3. Зависимости коэффициентов уравнения ползучести пленок ПМ ϵ_0 (а), ϵ^* (б) и n (в) от напряжения. $T = 20$ (1), 100 (2), 200 (3) и 300°C (4). Штриховые линии – расчет по формулам (6).

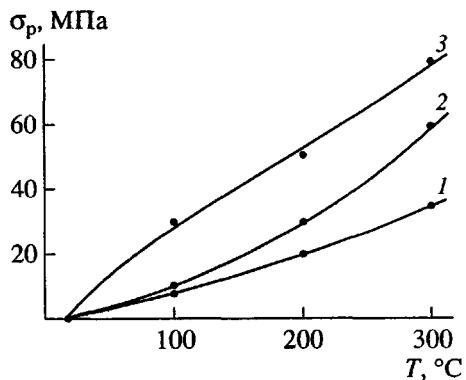


Рис. 4. Зависимости коэффициентов редукции для трех коэффициентов уравнения ползучести пленок ПМ от температуры: 1 – ϵ_0 , 2 – ϵ^* , 3 – n .

представлено на рис. 4. После приведения всех кривых, показанных на рис. 3, к комнатной температуре были подобраны аналитические выражения, описывающие зависимости всех трех ко-

эффициентов от напряжения. Они имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}\epsilon_0 &= 0.7e^{0.03(\sigma_p + \sigma)} \\ \epsilon^* &= 0.14e^{0.04(\sigma_p + \sigma)} \\ n &= 0.45 - 0.013(\sigma_p + \sigma) + 10^{-4}(\sigma_p + \sigma)^2\end{aligned}\quad (6)$$

Рассчитанные по этим формулам кривые показаны штриховыми линиями на рис. 3.

При временах от 5 с до нескольких суток ползучесть ПМ-пленок может быть описана формулой (5) с коэффициентами (6) с ошибкой, не превышающей 10%. Расчетные кривые приведены на рис. 1 штриховыми линиями. При напряжениях выше критических ошибка возрастает до 30–40%, т.е. эти формулы становятся непригодными.

Изучение ползучести позволило осуществить экспериментальную оценку предела линейности вязкоупругих свойств полиимида ПМ. Необходимость в таких характеристиках материала возникает при решении инженерных задач с применением аппарата линейной теории вязкоупругости. Предел линейности определяется требованием удовлетворения двум условиям [9].

Первое – условие однородности

$$L\{c\epsilon(t)\} = cL\{\epsilon(t)\}, \quad (7)$$

где c – постоянное число, L – оператор.

Второе – условие аддитивности

$$L\{\epsilon_1(t) + \epsilon_2(t)\} = L\{\epsilon_1(t)\} + L\{\epsilon_2(t)\} \quad (8)$$

Для оценки предела линейности вязкоупругости σ_{l1} , удовлетворяющего условию (7), все кривые ползучести при одной температуре нужно привести к кривой ползучести при наименьшем напряжении, в нашем случае $\sigma_1 = 20$ МПа. Для этого шкалу деформаций надо сократить в k_1 раз, где $k_1 = \sigma_1/\sigma_{l1}$. Получаем пучок накладывающихся друг на друга приведенных кривых ползучести (рис. 5). То наибольшее напряжение, при котором кривая ползучести еще проходит внутри доверительного интервала в 10%, принимается за σ_{l1} . При комнатной температуре σ_{l1} составляет 60 МПа.

Для определения σ_{l2} , предела линейности, удовлетворяющего условию аддитивности, проводили эксперименты на ползучесть и эксперименты с чередованием ползучести и отдыха и измерением обратной ползучести при снятии напряжения. Проверяли выполнение равенства между деформацией непрерывной ползучести и суммой деформаций ползучести и последействия при одинаковых временах. Подробно схема эксперимента изложена в работе [9]. Наибольшее напряжение, при котором выполняется это равенство, принимали за σ_{l2} . При комнатной температуре для полиимида ПМ $\sigma_{l2} = 50$ МПа. Эта величина является пределом линейности вязкоупругого поведения материала. С повышением температуры

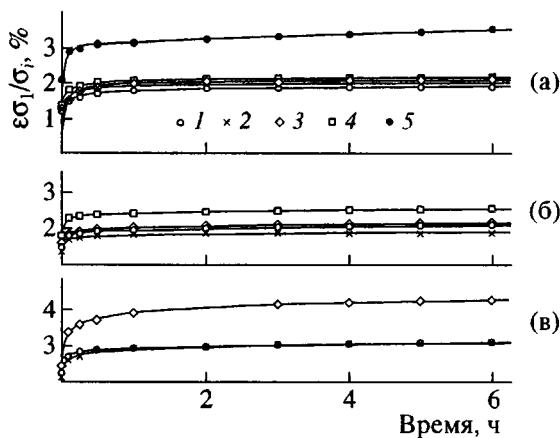


Рис. 5. Кривые ползучести ПМ, приведенные к напряжениям 20 МПа. Напряжения ползучести 20 (1), 40 (2), 50 (3), 60 (4) и 75 МПа (5). $T = 20$ (а), 100 (б) и 200°C (в).

пределы линейности снижаются, но весьма незначительно. Так, при 100°C предел линейности составляет 45 МПа, при 200°C – 40 МПа.

Выявленный нами предел линейности ПМ по напряжениям отвечает уровням деформаций в пределах 2–10% в зависимости от температуры испытаний. Общая тенденция проявления нелинейности деформационного поведения ПМ полностью соответствует классической картине для твердых тел. Отмеченная в работе [1] аномалия нелинейности ПМ, а именно, переход к линейному поведению с ростом напряжений может быть связан с тем, что характерные значения деформаций в этой работе превышают 20%, что лежит выше выявленного нами предела. Подобная “линеаризация” может быть связана со структурными перестройками, начинающимися, как показано в работах [10, 11], уже при деформациях 5–10%, а также с постепенной стабилизацией структуры полимера в предразрывном состоянии.

Представляется интересным оценить влияние на ползучесть модификации надмолекулярной структуры ПМ, например, путем молекулярной ориентации. В наших работах [10, 11] показано, что даже небольшие степени вытяжки пленок ПИ приводят к высокой молекулярной ориентации и анизотропии механических свойств. На рис. 6 представлены кривые ползучести изотропных и предварительно вытянутых на 100% пленок ПМ при напряжении 60 МПа. Деформации ползучести для образцов, вырезанных поперек оси вытяжки, выше всего лишь на ~20%, чем для изотропных, тогда как для образцов, вырезанных вдоль оси вытяжки, деформации ползучести падают в 6–7 раз.

Анизотропия ползучести ориентированных образцов была исследована в широком интервале напряжений при комнатной температуре и кривые ползучести обработаны по приведенной выше схеме.

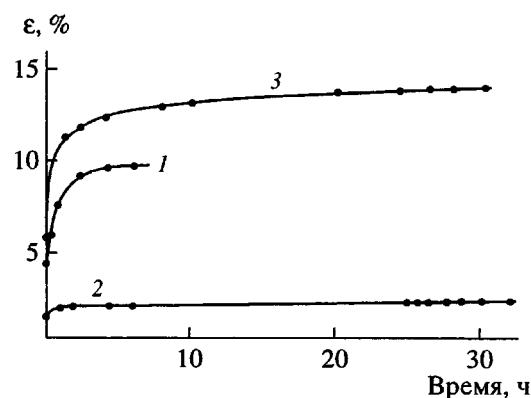


Рис. 6. Кривые ползучести изотропной (1) и предварительно вытянутой на 100% пленки ПМ в направлении вдоль (2) и поперек (3) оси вытяжки при начальном напряжении 60 МПа и комнатной температуре.

Зависимости коэффициентов ϵ_0 , ϵ^* и n от напряжения для ориентированных полимеров показаны на рис. 7. Все они по форме очень близки к зависимостям, полученным на изотропных образцах. Очевидно, общие закономерности и механизм

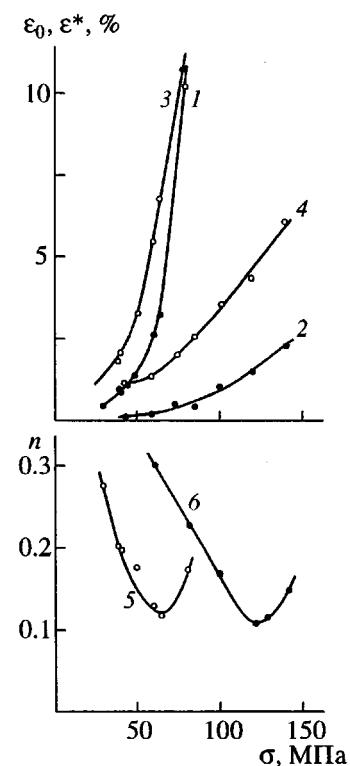


Рис. 7. Зависимости коэффициентов уравнения ползучести ориентированных пленок ПМ от напряжения при комнатной температуре. 1, 2 – ϵ_0 , 3, 4 – ϵ^* , 5, 6 – n ; 1, 3, 5 – вдоль оси вытяжки, 2, 4, 6 – поперек.

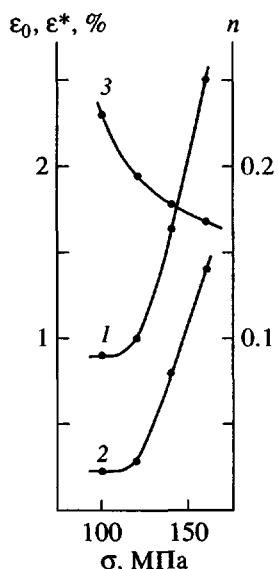


Рис. 8. Зависимости коэффициентов уравнения ползучести пленок ПМ-Б от начального напряжения при комнатной температуре: 1 — ϵ_0 , 2 — ϵ^* , 3 — n .

ползучести после ориентационной вытяжки сохраняются неизменными. Отличие состоит в том, что для образцов, вырезанных вдоль оси вытяжки, все зависимости, значительно сдвинуты в сторону больших напряжений. Эти результаты количественно демонстрируют высокую анизотропию ползучести ориентированных ПМ-пленок и указывают на возможность значительно снизить ползучесть предварительной ориентационной вытяжкой.

Исследование ползучести жесткоцепных полиимидов ПМ-Б и ДФ-ПФ показало, что простое

выражение (5) с высокой точностью может быть использовано для описания ползучести и этих полимеров. На рис. 8 приведены зависимости от напряжения при комнатной температуре трех коэффициентов уравнения (5), рассчитанные по кривым ползучести ПМ-Б. По сравнению с кривыми, полученными для ПМ, они значительно смещены к более высоким напряжениям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вихаускас З.С., Банявичус Р.Б., Аскадский А.А., Морма А.И. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 11. С. 2351.
2. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимиды — класс термостойких полимеров / Под ред. Бессонова М.И. Л.: Наука, 1983. С. 328.
3. Малкин А.Я., Аскадский А.А., Коврига В.В. Методы измерения механических свойств полимеров. М.: Химия, 1978. С. 336.
4. Лайус Л.А. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1986.
5. Smirnova V.E., Bessonov M.I. Polyimides: Materials, Chemistry and Characterization / Ed. by Feger C., Khojasteh M.M., McGrath J.E. Amsterdam: Elsevier, 1989.
6. Володин В.П., Кувшинский Е.В. // Механика композит. материалов. 1983. № 4. С. 736.
7. Екельчик В.С., Рябов В.М. // Механика композит. материалов. 1981. № 3. С. 393.
8. Findley W.N. // Polym. Eng. Sci. 1987. V. 27. № 8. P. 582.
9. Андреевский В.Г. // Механика композит. материалов. 1979. № 4. С. 718.
10. Смирнова В.Е., Бессонов М.И., Склизкова В.П. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 2. С. 328.
11. Смирнова В.Е., Бессонов М.И. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 1050.

Study of Creep in Polyimide Films

V. E. Smirnova, N. A. Dolotova, V. I. Aleshin, and **V. P. Volodin**

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi Prospect 31, St. Petersburg, 199004 Russia

Abstract—The viscoelastic properties of isotropic and oriented polyimide films were studied under the conditions of creep at various temperatures and applied stresses. It is shown that the creep curves can be described by a power relation (Abelian kernel) capable of extended time extrapolation. The limits of linear viscoelasticity were assessed and the domain of mechanical durability was determined for the polyimide films based on pyromellitic dianhydride and 4,4'-diaminodiphenyl ester.