

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

ПАВЛОДАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. С. ТОРАЙГЫРОВА



3'2003



ПМУ хабаршысы
Вестник ПГУ

ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК.539.21-036.6/.8

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

В.А. Ковтунец

Павлодарский государственный университет им. С. Торайгырова

Жұмыста статикалық күш және температураның сәулелендірілмеген лавсан және полиимд қабықшаларының физико-механикалық қасиеттеріне әсері зерттелген. Олардың пластикалық қасиеттері, төзімділік шектері, сырғанау динамикасы зерттелген. Алынған нәтижелердің заңдылықтары анықталған және талданған

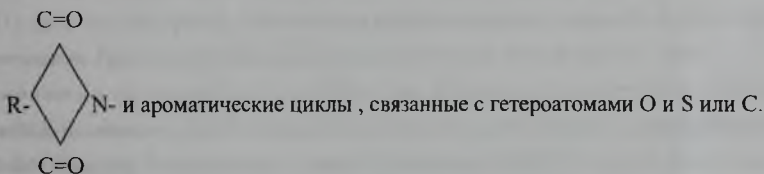
В работе изучено влияние статической нагрузки и температуры на физико-механические свойства необлученных лавсановых и полиимидных пленок. Исследованы их пластические свойства, пределы прочности, динамика ползучести. Найдены закономерности и проведен анализ полученных результатов.

In the work the effect of a statical load and temperature on a physic - mechanical characteristics of irradiated lavsan and polyimide films was studied. Their plastic properties, ultimate strengths, dynamic of a creep was researched. The legitimacies are retrieved and has been conducted analysis of the obtained outcomes.

Механические и другие свойства твердого тела, как известно, формируются строением и расположением образующих его атомов и молекул. Полимеры, кроме того, характеризуются строением макромолекул, их регулярностью на ближнем и дальнем порядке. Было установлено [1], что надмолекулярная организация (НМО) полимеров формирует их внутреннюю структуру, пространственное расположение отдельных структурных элементов, определяющих, в основном, физические свойства полимеров. Все многообразие НМО классифицируется по типу дискретных или флуктуационных [2,3]. Одним из важных факторов, определяющим поведение полимеров, является их температура, т.к. тепловое движение изменяет пространственное расположение атомов и атомных групп макромолекул при сохранении энергии связи и стереометрии. Возникающее внутреннее вращение одних групп макромолекул относительно других образуют пространственные изомеры, а регулярность следования поворотных изомеров вдоль цепи формируют как ближний, так и дальний конформационный порядок [4].

Стабильные термодинамические структуры кристаллизующихся полимеров ниже температуры плавления являются кинетически стабильными. При этом более гибкие макромолекулы легко сворачиваются в глобулы, а агрегация пачек (роевые образования, сформированные из нескольких десятков плотно уложенных макромолекул с преобладающим параллельным их расположением) упорядочивается. Сам процесс структурообразования в полимерах достаточно сложен и многообразен, а размеры структурных элементов существенно влияют на механические свойства полимеров: чем они крупнее, тем больше напряжение рекристаллизации, хрупкость и меньше пластичность (ползучесть) [5].

К внешним факторам, влияющим на кинетическую подвижность макромолекулы и ее частей, относятся: способ приготовления полимера, химическая структура его макромолекул и молекулярная масса (M), образование дефектов, их флуктуации и время жизни. В совокупности это определяет физико-химические свойства полимеров и, соответственно, область их применения [6]. Полиимиды содержат в основной цепи циклическую имидную группу [7,8]



Полиимиды получают поликонденсацией диангидридов тетракарбоновых кислот и ароматических диаминов по одно - или двухстадийной схеме, что и определяет их величину M и, соответственно, другие, в том числе электрофизические характеристики. При двухстадийных процессах электромеханические свойства полиимидов повышаются [9 -10].

Полиимидные пленки используют, в основном, для электроизоляции т.к. они обладают высокой термостойкостью при длительных сроках эксплуатации и сохраняют пластичность вплоть до температуры термического разложения (около 770К), а при воздействии статических нагрузок при различных температурах их относительное удлинение ϵ , отличается в десятки раз. Так при 298К и $f = 1\text{кГц}$ у пленки диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 3,5$; $\text{tg}\sigma = 0,006$ и $\rho_v = 10^{12}\text{Ом}\cdot\text{м}$.

Лавсановые полимеры все шире используются в промышленности и в быту. Их прочностные и другие свойства являются достаточно привлекательными для различных целей, к примеру, как электроизоляторы, для изготовления пленок, волокон. Эти свойства обусловлены в первую очередь особенностями структурного строения лавсанов.

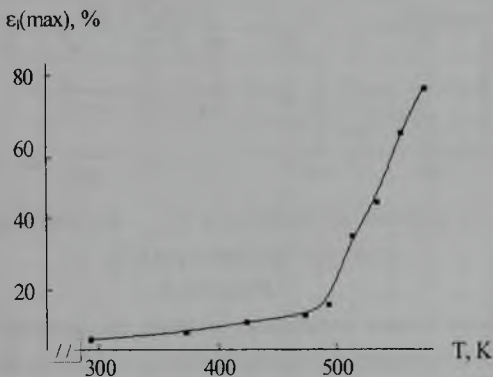
Известный полимер с тривиальным названием лавсан имеет основное звено вида:

$[-O-CH_2-CH_2-O-CO-C_6H_4-CO-]_n$ (полиэтиленгликольтерефталат), иногда сокращенно ПЭТФ. Полиэфирные волокна в разных странах изготавливаются из продуктов переработки нефти по близкой технологии, но имеют свои названия, к примеру этот полимер, называется в Германии - ланон, в Англии и Канаде – тетриллен, в США – дакрон и др. Для всех этих продуктов характерна высокая упругость, которая до 8% является обратимой. В основе таких свойств лежит как строение полимера, так и технология его производства. В процессе производства ПЭТФ – пленки проходят через несколько стадий нагрева и охлаждения, что позволяет формировать устойчивые механически пленки толщиной от 2 до 350мкм. Поскольку полимер относится к линейным полиэфирам, то в нем присутствует регулярно расположенные по цепи макромолекулы полярных групп $-O-CO-$, что приводит к усилению межмолекулярных взаимодействий, формируя жесткость полимера. Уникальное свойство ПЭТФ – пленок - их высокая термостойкость. Они, как правило, сохраняют стабильность формы до 423К, а их температура плавления достигает 533К, что позволяет существенно расширить диапазон их применения, в частности, в областях с использованием окислителей, фоторадиации и др. [11-12].

Наши исследования посвящены изучению особенностей ДД механических свойств необлученных полимеров, их стойкости к термическому и статическому воздействию, в частности, полиимидной пленки (ПИ) толщиной 130мкм и лавсановой пленки (ПЭТФ) толщиной 100мкм, производимой фирмой «Майлар» (США). Унификация исследуемых образцов сводилась к их подготовке, а именно - исходная рабочая длина 50мм, ширина 5мм. Пленка закреплялась в специальные зажимы и подвешивалась в зоне термического воздействия, создаваемого специально сконструированным трубчатым нагревателем, установленным вертикально и обеспечивающим хорошую равномерность нагрева пленки с заданной температурой в интервале от комнатной до 400°C с гистерезисом $\Delta T = \pm 2^\circ C$. Такие условия позволили проводить тщательное исследование действия как статической нагрузки на пленки, так и ее комбинацию с температурой T , что существенно расширило рамки исследований.

Статические нагрузки Φ , исходя из рациональных условий экспериментов, задавались в % от разрывного значения (F_{max}), определенного при нормальных условиях. Для ПИ-пленки Φ варьировалась от 50% и выше с интервалом 5 – 10%. Температурные условия опыта выбирались из условий термической стойкости данной полиимидной пленки, имеющей верхнюю границу порядка 770К. Обнаружено, что при 293 – 393К влияние температуры и статической нагрузки на пластичность ПИ весьма незначительно и составляет около 6 – 7% для ϵ_1 . От 373 до 473К величина ϵ_1 возрастает до 10 – 11%, а при 493К – она составляет ~ 15%.

Наиболее заметные изменения ϵ_1 начинаются выше $T = 513\text{K}$, достигая 50 – 80% при одновременном снижении статической нагрузки Φ с 90 до 80%. Начиная с $T = 513\text{K}$ и выше, действие температуры становится более заметным в процессе взаимоотношений величины напряжения и прочности межмолекулярных и внутренних связей, т.е. изменение температуры от 293 до 573K (на 94%) приводит к снижению Φ всего на 10 %, что свидетельствует о наличии еще достаточного запаса прочности полимера.



Зависимость максимального относительного удлинения $\epsilon_1(\text{max})$ полиимидной пленки при различных температурах

Рисунок 1

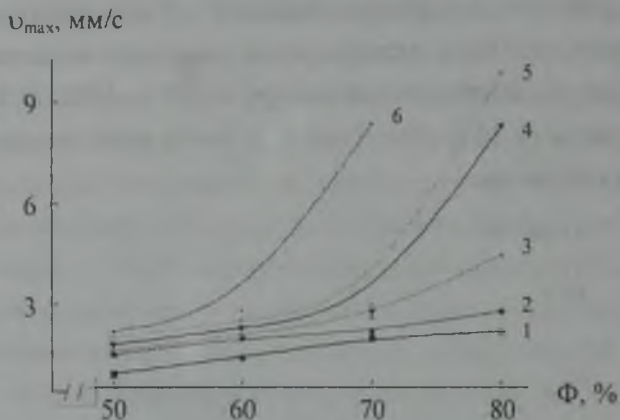
Значения максимального удлинения полиимидной пленки $\epsilon_1(\text{max})$, как иллюстрация этих зависимостей представлены на рис 1. Заметный перелом в пластичности пленки обнаруживается, как указывалось, при $T > 500\text{K}$. Температурный коэффициент относительного удлинения $\kappa = \Delta\epsilon / \Delta T (\%/K)$ определяется из графика:

1. до 500K - $\langle k_1 \rangle = 6/180 = 0,03\%/K$;
2. выше 500K - $\langle k_2 \rangle = 65/80 = 0,81\%/K$,

т.е. скорость изменения $\epsilon_1(\text{max})$ при $T > 500\text{K}$ возрастает в 27 раз. Скоростные зависимости деформации полиимидной пленки представлены на рис.2. Максимальная скорость растяжения 10мм/с достигается при условиях $\Phi = 80\%$ и $T \sim 500\text{K}$. Более высокие температуры, естественно, приводят к еще большим скоростям деформации, однако, в силу известных физических законов, возрастающее ускорение процесса, приводит к ускоренному разрыву пленки вследствие:

1. дополнительного воздействия $F''_{\text{н}} = ma$ (здесь m – масса статической нагрузки, a – ускорение);

2. снижения степени адаптации внутренних полимерных связей к быстро возрастающему напряжению $\sigma = F_{II} + F_{II}' / S$ [Па].



Зависимость максимальной скорости (v_{max}) деформации полиимидной пленки от температуры T (К)

Рисунок 2

Для лавсановых пленок статические нагрузки варьировались от 10 до 100% с интервалом 5–10%. Температура опытов изменялась от 293 до 493К с интервалом $\Delta T = 20$ К. Заметным здесь обнаруживается факт почти линейного возрастания ε_1 от температуры при обратной зависимости от нагрузки. Следует отметить, что предельное значение ε_1 (в пределах ошибки опыта $\sim 5\%$) мало изменяется в температурном интервале 393–493К, достигая значения около 130%, при снижении нагрузки Φ вдвое. Столь заметное растяжение пленки есть следствие указанных выше особенностей структуры ПЭТФ, ввиду чего линейные полиэфиры обладают меньшей прочностью и большей пластичностью, чем полимеры с гетероциклической (объемной) структурой при одинаковых воздействиях Φ и T .

На рис.3 представлена зависимость пластических свойств пленки «Майлар» при различной силовой нагрузке и температуре. Это влияние достаточно заметно. Насколько отличаются поведение лавсановых и полиимидных пленок при комплексном воздействии Φ и T можно судить из рис.4. Здесь изменения ε_1 (max) от температуры носят иной характер. Существенное возрастания ε_1 (max) наблюдается при 293–360К, а дальше заметно снижается.

Из графика находим температурный коэффициент относительного удлинения k :

$$1. \text{ до } 360\text{К} - \langle k_1 \rangle = 48/67 = 0,71 \text{ \%}/\text{К};$$

$$2. \text{ выше } 360\text{К} - \langle k_2 \rangle = 10/133 = 0,08\%/\text{К},$$

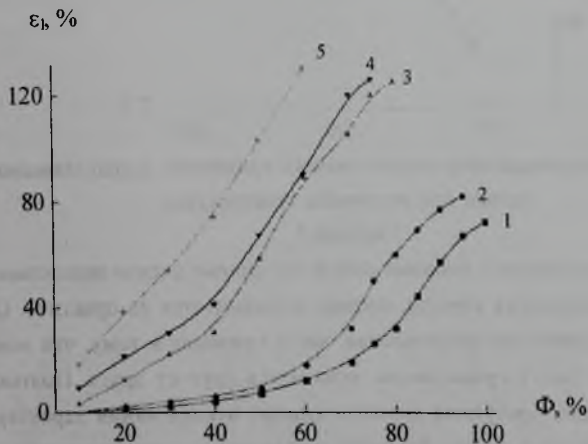
т.е. скорость снижения ε_1 (max) после 360К достигает 9-кратного значения.

Подробное изучение динамики растяжения исследуемых пленок позволили выявить временные особенности их поведения при различных T и Φ (табл.1).

Таблица 1

Динамика растяжения полиимидной (ПИ) и лавсановой пленки (Майлар) в зависимости от статической нагрузки

№	log, τ с	Статическая нагрузка, Φ (%)									
		ПИ, $T = 513$ К					Майлар, $T = 353$ К				
		50	60	70	80	90	10	30	50	70	80
1	0,3	4	4	6	7	12	3	14	45	93	110
2	0,5	4,5	6	8	9	20	5	17	50	97	120
3	0,6	5	7	9	10	23	5,5	19	51	100	126
4	0,7	5,5	8	10	11	26	6	20	52	102	129
5	0,8	5,5	8,5	10,5	12	28	6,5	21	52,5	102,5	-
6	0,9	5,5	9	11	13	30	6,5	21,5	53	104	-
7	1,0	6	9,5	12	14	32	7	22	54	105	-
8	1,3	6	9,5	13,5	16,5	33	8	24	55	106	-
9	1,5	6	10	14	19	34	9	25	56	108	-
10	1,8	6	10	14,5	19,5	35	9	25	59	109	-
11	2,05	6	10	15	20	36	9	25	61	109,5	-
12	2,5	6	10	16	20	37	9	25,5	63	110	-
13	2,8	6	10	16	20	38	9	26	64	111	-



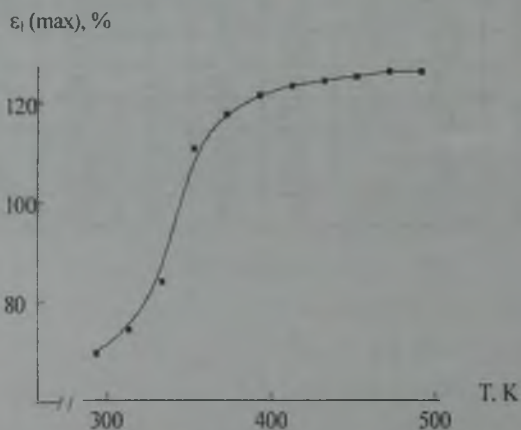
Зависимость пластических свойств пленки «Майлар» при различной силовой нагрузке Φ и температуре T (К): 1-293; 2-333; 3-393; 4-433; 5-473.

Рисунок 3

Для полиимидных пленок при $T = 513\text{K}$ заметный процесс растяжения обнаруживается для Φ более 60% и, как правило, он наиболее проявляется в первую минуту действия нагрузки, после чего изменения ε_1 весьма незначительны. Для лавсановых пленок процесс растяжения при $T = 353\text{K}$ определяется, в основном, в первые 10 секунд, после чего изменения ε_1 также незначительны, а при 80% нагрузке разрыв пленки происходит через 5 сек. после ее действия. Это еще раз свидетельствует в пользу фактов, указанных выше, а именно:

1. предельное значение ε_1 для данного типа пленки «Майлар» не превышает 130%;

2. разрыв пленки происходит в области комплексного воздействия нагрузки и температуры, когда реализуется условие: $Q_T + A \geq E_{\text{св}}$, где Q_T – энергия теплового движения молекул, A – работа по предельному растяжению пленки, $E_{\text{св}}$ – суммарная энергия химических и межмолекулярных связей полимера.



Зависимость максимального относительного удлинения $\varepsilon_1(\text{max})$ лавсановой пленки при различных температурах

Рисунок 4

Как уже указывалось, полиимидные и лавсановые пленки вследствие своих высоких технологических качеств, широко используются на практике. Однако различие в технологии их изготовления, часто приводит к тому, что основные свойства пленок могут существенно отличаться друг от друга. Поэтому для практических целей требуются дополнительные исследования характеристик конкретных полимерных пленок. Решению этой задачи и посвящена данная работа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каргин В.А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров.–М., 1967.–231 с.

2. Канцельсон М.Ю., Балаев Г.А. Полимерные материалы: Справочник.—Л.: Химия, 1982.—317 с.
3. Марихин В.А., Мясников А.П. Надмолекулярные структуры полимеров.—Л.: Химия, 1974.—283 с.
4. Волькенштейн М.В. Конфигурационная статистика полимерных цепей.—М.: изд. АН СССР, 1959.—466 с.
5. Тюдзе Р., Каваи Т. Физическая химия полимеров.—М.: Химия, 1977.—296 с.
6. Регель В. Г., Тамуж В.П. Разрушение и усталость полимеров и композитов./Механика полимеров.—1977.—№ 3.—С.458—478.
7. Андропова Н.А. и др. Полиимиды - новый класс термостойких полимеров.—М.: Наука, 1968.—141 с.
8. Полиимиды - класс термостойких полимеров. Под ред. Бессонова К.М.—Л.: 1983.—128 с.
9. Коршаков В.А. Термостойкие полимеры.—М.: Наука, 1969.—108 с.
10. Mark H.F. Macromolecules. 1979.—V. 10.—№ 5.—881 p.
11. Давыдов И.Ф. и др. Пластмассы. 1975.—№ 11.—44 с.
12. Перепечко И.И. Введение в физику полимеров.—М.: Химия, 1978.—312 с.