

УДК 541.64:539.55

**ВЛИЯНИЕ СТАБИЛИЗАТОРОВ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ  
ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИ-4-МЕТИЛПЕНТЕНА-1  
НА ЕГО ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА**

*Перепечко И. И., Маръясин Б. Я., Кривоносов А. И.*

Методом вынужденных резонансных колебаний консольно закрепленного образца исследовано влияние стабилизаторов термоокислительной деструкции на вязкоупругие свойства поли-4-метилпентена-1. Введение стабилизаторов в полимер влияет на молекулярную подвижность и релаксационные процессы в нем, изменяя величину динамического модуля упругости  $E'$  в низкотемпературной области, что связано с влиянием стабилизаторов термоокислительной деструкции на надмолекулярную организацию поли-4-метилпентена-1. Показано также, что величина предэкспоненциального множителя  $\tau_0$  в формуле Аррениуса не является константой, а зависит от температуры и типа введенного в полимер стабилизатора.

Поли-4-метилпентен-1 (ПМП) относится к классу высших поли- $\alpha$ -олефинов. В сравнении с другими полиолефинами он обладает рядом ценных свойств: высокой температурой плавления, прозрачностью, низкой плотностью, высокими диэлектрическими показателями и высокой химической стойкостью. Однако ПМП подвержен сильной термоокислительной деструкции, поэтому в него вводят различные стабилизаторы.

Несмотря на то что этот полимер был объектом ряда исследований [1–6], результаты изучения молекулярной подвижности в нем противоречивы, а их интерпретация дискуссионна. До настоящего времени не установлена связь между структурными особенностями и вязкоупругими свойствами ПМП, отсутствуют данные о влиянии стабилизаторов на его вязкоупругие свойства.

Обычно считают, что малые количества стабилизаторов (как правило, их концентрация составляет десятые доли процента) не влияют на основные физические свойства полимеров. Однако было показано, что стабилизаторы, введенные в поликарбонат, существенно изменяют его вязкоупругое поведение (7). Тем не менее остается неясным, носит ли это явление общий характер или экспериментальные данные, полученные в этой работе, представляют редкое исключение. Представляет интерес выяснить, не оказывают ли стабилизаторы влияние на динамические механические свойства ПМП и каков механизм их воздействия на вязкоупругое поведение полимера.

Цель настоящей работы — изучение молекулярной подвижности ПМП в широком интервале температур и исследование влияния малых количеств стабилизаторов на его вязкоупругое поведение.

Образцы ПМП, полученные литьем под давлением, исследовали методом вынужденных резонансных колебаний консольно закрепленного образца [8] в интервале температур от  $-170$  до  $230^\circ$  на двух фиксированных частотах, отличающихся в  $\sim 6$  раз, что позволило подсчитать энергию активации релаксационных переходов. Резонансная частота колебаний образца в указанном интервале температур изменялась в пределах 55–365 Гц.

В результате исследований были определены динамический модуль Юнга  $E'$ , низкочастотная скорость звука  $C$  и тангенс угла механических потерь  $\tan \delta$ . Относительная погрешность измерений составляла для  $E' \sim 4\%$ , для  $C \sim 2\%$  и для  $\tan \delta \sim 5\%$ . Термостатирование по точкам осуществляли во всем интервале температур с точностью  $\pm 0,5^\circ$ .

На температурных зависимостях скорости звука  $C=f(T)$  (рис. 1, кривая 1) и тангенса угла механических потерь  $\tan \delta=f(T)$  (кривая 2), проявляется несколько областей механической релаксации, обусловленных различными типами молекулярного движения.

Поли-4-метилпентен-1 содержит в боковом привеске две метильные группы, расположенные под разными углами относительно C-C-связи и имеющие разные потенциальные барьеры вращения.

Наиболее низкотемпературный максимум  $\tan \delta$ , наблюдавшийся при  $-145^\circ$ , соответствует релаксационному процессу, проявлявшемуся на за-

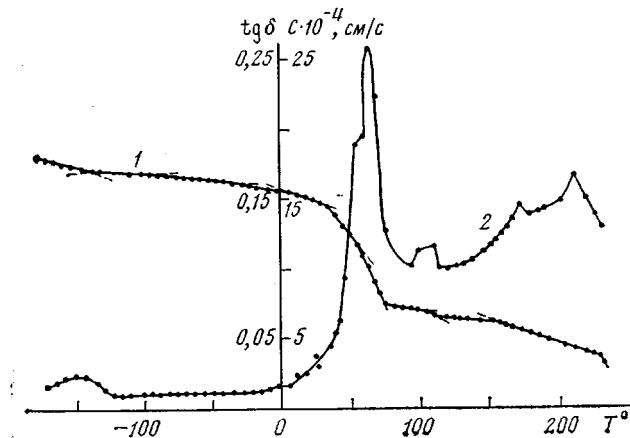


Рис. 1. Температурная зависимость низкочастотной скорости звука  $C$  (1) и тангенса угла механических потерь  $\tan \delta$  (2) для ПМП

висимости  $C=f(T)$  ниже  $-170^\circ$ , и обусловлен заторможенным вращением  $\text{CH}_3$ -группы, имеющей более низкий потенциальный барьер вращения. Другой низкотемпературный переход, при  $-83^\circ$ , по-видимому, связан с «размораживанием» заторможенного вращения метильной группы, имеющей более высокий потенциальный барьер вращения. Величина энергии активации этого перехода составляет 25,0 кДж/моль. Следующий температурный переход, при  $-44^\circ$ , судя по значению энергии активации (29,0 кДж/моль), видимо, появляется в результате заторможенного вращения или крутильных колебаний боковой цепи в целом.

Наибольший интерес представляют результаты, полученные в области перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Наиболее интенсивный максимум механических потерь, наблюдавшийся при  $63^\circ$  (частота 200 Гц), несимметричен. Этот факт дает основание предполагать, что в указанной температурной области имеется несколько релаксационных процессов. ПМП является частично-кристаллическим полимером, в котором, по-видимому, аморфная фаза имеет несколько форм упорядоченности. Молекулярная подвижность микроброуновского типа может возникать сначала в менее упорядоченных областях аморфной прослойки полимера. При дальнейшем повышении температуры создаются условия для «размораживания» сегментальной подвижности в более упорядоченных областях аморфной прослойки ПМП.

Действительно, на температурной зависимости скорости звука в области стеклования наблюдаются два релаксационных процесса: при  $33^\circ$  (кажущаяся энергия активации  $U_k=265$  кДж/моль) и при  $51^\circ$  ( $U_k=$

399 кДж/моль). Калориметрические измерения дают значение  $T_c=30$  или  $17-37^\circ$  [8, 9]. Судя по значениям энергий активации, за температуру стеклования ПМП следует принимать  $T_c=51^\circ$  (частота  $\sim 200$  Гц). Эти результаты подтверждаются измерениями на дифференциальном сканирующем калориметре ДСК-2 фирмы «Perkin-Elmer» ( $T_c=50^\circ$ ).

Выше  $T_c$  наблюдаются два температурных перехода: при  $104$  и  $150^\circ$ . Наиболее интересным и спорным (с точки зрения его интерпретации) является переход при  $150^\circ$ . Вундерлих и Баур [9] полагают, что это фазовый переход первого рода, связанный с наличием разных полиморфных форм ПМП. Мы считаем, что переход при  $150^\circ$  является релаксационным пере-

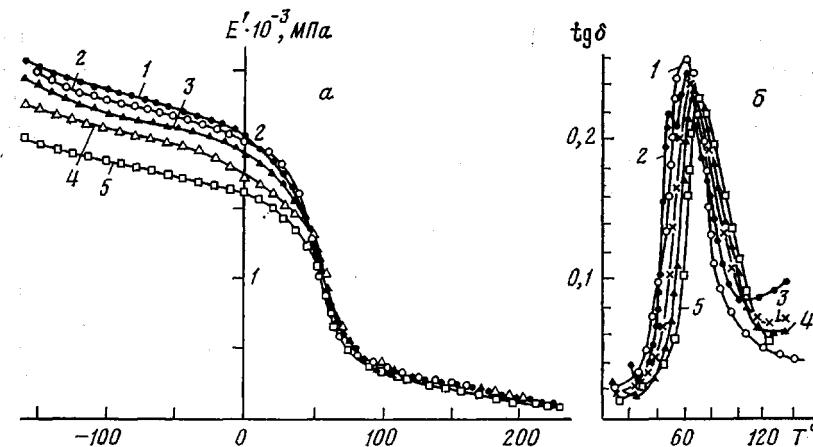


Рис. 2. Температурная зависимость  $E'$  (а) и  $\operatorname{tg} \delta$  (б) для нестабилизированного образца ПМП (1), а также для образцов ПМП, стабилизированных смесью ирганокса и увитетекса (2), смесью ирганокса и стафора (3), ионоксом (4) и ирганоксом (5)

ходом, так как при изменении частоты он смещается по температурной шкале ( $U_k=307$  кДж/моль).

В качестве стабилизаторов термоокислительной деструкции использовали: тетра-(метилен-4-окси-3,5-ди-трит-бутилфенил-проционат) метан, или ирганокс 1010 (0,3%); 1,3,5-триметил-2,4,6-три-3,5-ди-трит-бутил-4-окси-бензилбензол, или ионокс 330 (0,35%); стафор 10 (0,3%); синергическую смесь ирганокса 1010 и стафора 10, а также смесь ирганокса с оптическим отбелителем увитетексом (0,05%).

На рис. 2, а представлены температурные зависимости модуля упругости  $E'$  чистого ПМП (кривая 1), а также ПМП, содержащего различные стабилизаторы (кривые 2–5). Соответствующими цифрами будем в дальнейшем обозначать и исследуемые образцы. Из рис. 2, а видно, что зависимость  $E'=f(T)$  для образцов ПМП, содержащих стабилизатор, можно разделить на две области.

В первой области (выше  $T_2=33^\circ$ ) на величину модуля упругости ПМП практически не влияет введение различных типов стабилизаторов. Именно поэтому по результатам физико-механических испытаний, проведенных при комнатных температурах, был сделан вывод, что введение стабилизаторов в количествах 0,30% не оказывает существенного влияния на основные физико-механические свойства ПМП. Однако, как показывают акустические измерения, игнорировать влияние стабилизаторов не следует. Совершенно иная картина наблюдается ниже  $T_2$ . Оказывается, величина  $E'$  с введением стабилизаторов уменьшается в пределах 25% (для ПМП, содержащего ирганокс, при  $-100^\circ E'=1,7 \cdot 10^3$  МПа) по сравнению с нестабилизированным ПМП ( $E'=2,3 \cdot 10^3$  МПа). Наибольший эффект уменьшения модуля упругости при температурах, расположенных ниже  $T_2$ ,

наблюдается в том случае, когда в полимер вводят антиоксиданты ирганокс или ионокс (рис. 2, а, кривые 4 и 5). Синергическая смесь ирганокса со стафором несколько увеличивает  $E'$  в этой температурной области ( $E'$  приближается при этом по своему значению к величине  $E'$  нестабилизированного ПМП). Таким образом, стабилизирующая система ирганокс — стафор как бы «стабилизирует» механические свойства ПМП при  $T < T_2$ , приводя к возрастанию величины  $E'$  по сравнению с  $E'$  образцов 4 и 5.

Из рассмотрения зависимостей  $E' = f(T)$  для стабилизированных образцов ПМП видно, что введение в этот полимер стабилизаторов оказывает заметное влияние на молекулярную подвижность и релаксационные процессы в нем.

Показательными в этом отношении являются релаксационные процессы, обусловленные «размораживанием» вращения метильных групп в боковых цепях ПМП. Такой процесс приводит к появлению низкотемпературного максимума на температурной зависимости  $\tan \delta = f(T)$ , который в нестабилизированном полимере расположен при  $-145^\circ$ . Энергия активации этого релаксационного процесса, рассчитанная по формуле

$$\tau = \tau_0 e^{U/RT}$$

( $\tau$  — время релаксации,  $U$  — энергия активации,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — температура, К,  $\tau_0$  — предэкспоненциальный множитель) оказалась зависящей от содержания в полимере тех или иных стабилизаторов. Так, в нестабилизированном ПМП (образец 1)  $U = -29,0$  кДж/моль, в образцах, содержащих ионокс (образец типа 4) и ирганокс (образец типа 5)  $U = -25$  кДж/моль. В полимере, стабилизированном смесью стабилизаторов ирганокса и стафора,  $U = -21,0$  кДж/моль.

Таким образом, наблюдается любопытная закономерность: введение любого из исследованных нами стабилизаторов уменьшает энергию активации релаксационного процесса, связанного с «размораживанием» движения метильных групп, причем наиболее низкое значение энергии активации характерно для полимера, в который введена смесь стабилизаторов. Оказалось, что величина энергии активации, характеризующая энергию теплового движения  $\text{CH}_3$ -групп, необходимую для того, чтобы они могли вращаться относительно  $\text{C}-\text{C}$ -связи, является своеобразным индикатором, по которому можно оценивать эффективность стабилизатора в ПМП.

Наименьшее значение энергии активации релаксационного процесса, связанного с вращением метильных групп, в образце, содержащем смесь стабилизаторов, объясняется, по-видимому, некоторой аморфизацией этих образцов (типа 3). В результате аморфизации снижается высота потенциального барьера, ограничивающего вращение метильных групп.

Интересными оказались результаты изучения зависимости  $\tan \delta = f(T)$  для всех исследованных образцов. Мы заметили, что максимум  $\tan \delta$ , связанный с вращением  $\text{CH}_3$ -групп, становится более размытым в образцах, содержащих стабилизаторы. Наиболее сильно он размыт в образцах со смесью стабилизаторов. Естественно предположить, что увеличение полуширины пика механических потерь обусловлено расширением распределения одного из параметров, характеризующих релаксационные процессы.

Известно [10], что одной из причин, приводящих к широкому распределению времен релаксации  $\tau_i$ , может быть распределение величин  $\tau_{0i}$  в формуле Аррениуса. Можно ожидать, что предэкспоненциальный множитель  $\tau_0$  различен для различных метильных групп ПМП, и тогда можно говорить о функции распределения этого параметра. В работе [10] было показано, что функция распределения параметра  $\tau_0$  имеет колоколообразную форму, а величина  $\tau_0$ , которая определяется динамическими механическими и диэлектрическими методами, представляет собой среднее, или «эффективное» значение.

Обычно принято считать, что  $\tau_0$  для всех полимеров имеет одинаковое значение ( $10^{-12}$ — $10^{-13}$  с) и не зависит от температуры. Однако измерения на разных частотах показали, что эта величина зависит от температуры и уменьшается в образце, содержащем синергическую смесь стабилизаторов (образец типа 3), со значениями  $\tau_0 = 6,3 \cdot 10^{-12}$  до  $3,7 \cdot 10^{-12}$  с при изменении температуры от 142 до 158 К.

Кроме того, введение того или иного типа стабилизатора приводит к существенному изменению  $\tau_0$ . Так, в образцах типа 4 и 5 параметр  $\tau_0$  равен соответственно  $1,8 \cdot 10^{-14}$  и  $1,1 \cdot 10^{-14}$  с. В образце типа 3  $\tau_0 = 6,3 \cdot 10^{-12}$  с, для нестабилизированного полимера  $\tau_0 = 2,9 \cdot 10^{-16}$  с, т. е. смесь стабилизаторов увеличивает значение  $\tau_0$  на четыре порядка.

Можно ожидать, что при этом изменяется ширина функции распределения предэкспоненциального множителя  $\tau_0$  и что самым высоким значе-

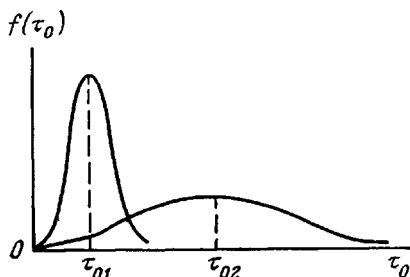


Рис. 3. Схематическое изображение функции распределения метильных групп в ПМП в зависимости от величины  $\tau_0$  нестабилизированного (1) и стабилизированного образца (2).

ниям  $\tau_0$  соответствует наиболее широкая функция распределения (рис. 3). Естественно полагать, что широкое распределение множителя связано с образованием в аморфной прослойке областей с различными уровнями надмолекулярной организации. Появление на зависимости  $\text{tg } \delta = f(T)$  более размытых низкотемпературных пиков, обусловленных вращением  $\text{CH}_3$ -групп, может указывать на возникновение или большую дифференциацию различных структурных неоднородностей в полимере. Таким образом, по нашему мнению, механизм воздействия исследованных нами стабилизаторов на вязкоупругое поведение ПМП, по-видимому, связан с влиянием этих стабилизаторов на надмолекулярную организацию полимера.

В пользу такого предположения свидетельствуют результаты исследования релаксационных характеристик ПМП в области перехода его аморфных областей из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Если температура стеклования  $T_c$ , связанная с «размораживанием» сегментальной подвижности в наиболее упорядоченных областях полимера, практически не зависит от содержания и типа стабилизаторов и составляет  $50^\circ$ , то величина кажущейся энергии активации, которая характеризует эффективность межмолекулярного взаимодействия, при этом существенно изменяется. Оказалось, что в нестабилизированном полимере величина кажущейся энергии активации  $U_k = 403$  кДж/моль. В образце 5  $U_k = -328$  кДж/моль, а в полимере, содержащем смесь стабилизаторов (образцы типа 3),  $U_k = 806$  кДж/моль. Не менее значительно изменяется энергия активации релаксационного процесса, обусловленного «размораживанием» сегментального движения в неупорядоченных аморфных областях ПМП, составляя для указанных выше образцов следующие значения: 252, 126 и 475 кДж/моль соответственно. Приведенные величины кажущейся энергии активации позволяют сделать вывод о том, что введение в ПМП различных стабилизаторов по-разному влияет на характер надмолекулярной организации этого полимера.

Можно предположить, что уменьшение величины  $E'$  ПМП в низкотемпературной области при введении в него такого стабилизатора, как ионокс, связано с кристаллизацией этих образцов (типа 4). Не исключено, что антиоксиданты могут быть центрами кристаллизации. Это должно приво-

дить к уменьшению эффективности межмолекулярного взаимодействия внутри аморфных областей, а следовательно к уменьшению величины динамического модуля упругости при  $T < T_c$  аморфных областей. Такая зависимость  $E'$  действительно наблюдается в наших экспериментах (рис. 2, а). Аналогичное уменьшение динамического модуля упругости в кристаллических полимерах при увеличении степени их кристалличности в низкотемпературной области наблюдалось ранее в таких полимерах, как ПЭ, поликарбонат, ПЭТФ [8]. Введение в ПМП стабилизатора ирганокс 1010 приводит, по-видимому, к еще большей кристаллизации полимера и к еще большему уменьшению эффективности межмолекулярного взаимодействия в аморфных областях.

Анализ приведенных выше значений энергии активации релаксационных процессов, обусловленных «размораживанием» сегментального движения в упорядоченных ( $U_k = 328$  кДж/моль) и неупорядоченных ( $U_k = -126$  кДж/моль) областях полимера, стабилизированного ирганоксом 1010, показывает, что степень кристаллизации ПМП увеличивается в основном за счет тех мономерных звеньев, которые находились ранее в неупорядоченных аморфных областях. Это приводит к уменьшению значения  $U_k$  вдвое по сравнению с нестабилизированным полимером. Если такая точка зрения справедлива, то можно было ожидать, что уменьшение эффективности межмолекулярного взаимодействия в аморфных областях приведет к уменьшению динамического модуля упругости при  $T \ll T_c$  аморфной прослойки в образце типа 5. Действительно, экспериментальные данные показывают, что величина  $E'$  в этом образце (в сравнении с нестабилизированным образцом) уменьшается на 25 %.

Иное влияние на характер надмолекулярной организации ПМП, видимо, оказывают смеси стабилизаторов ирганокса 1010 со стафором 10, а также первого с оптическим отбеливателем увитексом ОВ (образец 2). Можно ожидать, что введение даже относительно небольшого числа громоздких и разных по своему химическому строению молекул стабилизаторов приведет к тому, что молекулы последних в какой-то степени будут занимать свободный объем полимера, уменьшая тем самым число возможных конформаций, которые могут принимать молекулы ПМП. Это должно ухудшать условия кристаллизации полимера. В результате образцы 2 и 3, содержащие смеси стабилизаторов, будут более аморфными, чем в ранее рассмотренных случаях. При этом максимум  $\tan \delta$ , ответственный за стеклование аморфной прослойки, увеличивается и смещается на  $7^\circ$  на температурной шкале (рис. 2, б) по сравнению с величиной максимума  $\tan \delta$  для образцов, содержащих отдельные стабилизаторы. Аморфизация ПМП при введении в него смеси стабилизаторов приводит к тому, что относительная доля мономерных звеньев, находящихся в аморфных областях полимера, должна увеличиться, а следовательно, должна повыситься эффективность межмолекулярного взаимодействия в аморфных областях. В результате этого увеличиваются энергии активации, связанные с «размораживанием» сегментального движения в неупорядоченных и упорядоченных областях аморфной прослойки, а также значение  $E'$  ниже  $T_c$  (рис. 2, а), которое для полимера, содержащего смесь стабилизаторов, приближается к  $E'$  нестабилизированного полимера. Следовательно, смесь стабилизаторов не только эффективно предохраняет полимер от термоокислительной деструкции [10], но и «стабилизирует» его вязкоупругие свойства, т. е. в данном случае имеет место своеобразная структурно-химическая стабилизация полимера.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ranby B. G., Chan K. S., Brumberger H. Higher — order transitions in poly(4-methyl-1-pentene).— J. Polymer Sci., 1962, v. 58, № 166, p. 545.
2. Griffith J. H., Ranby B. G. Dilatometric measurements of poly(4-methyl-1-pentene) glass and melt transition temperatures crystallization rates, and unusual density behaviour.— J. Polymer Sci., 1960, v. 44, № 143, p. 369.

3. Grissman J. M., Sauer J. A., Woodward A. E. Dynamic mechanical behavior of some high polymers at temperatures from 6° K.—J. Polymer Sci., A, 1964, v. 2, № 8, p. 5075.
4. Hewett W. A., Weir F. E. Dynamic properties of homo- and copolymers of 4-methyl-1-pentene.—J. Polymer Sci. A, 1963, v. 1, № 4, p. 1239.
5. Karasz F. E., Bair H. E., O'Reilly J. M. Thermodynamic properties of poly (4-methyl-1-pentene).—Polymer, 1967, v. 8, № 10, p. 547.
6. Woodward A. E. The morphology of poly(4-methyl-pentene) crystals.—Polymer, 1964, v. 5, № 6, p. 293.
7. Перепечко И. И., Квачева Л. А., Левантовская И. И. Молекулярная подвижность и вязкоупругие свойства поликарбоната.—Высокомол. соед. А, 1971, т. 13, № 3, с. 702.
8. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973, с. 60.
9. Бундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров. М.: Мир, 1972, с. 179.
10. Kimmel R. M., Uhlman D. R. Activation Energy Spectra for Relaxation in amorphous materials. I. Volume relaxation in polystyrene and polyvinil acetate.—J. Appl. Phys., 1969, v. 49, № 11, p. 4254.
11. Демидова В. М., Василова И. И., Гольденберг А. Л., Матвеева Е. Н. Термоокислительная деструкция и стабилизация поли-4-метилпентена-1.—Пласт. массы, 1974, № 7, с. 46.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт медицинских полимеров

Поступила в редакцию  
11.III.1980

## EFFECT OF STABILIZERS OF THERMOOXIDATIVE DEGRADATION OF POLY-4-METHYLPENTENE-1 ON ITS VISCOELASTIC PROPERTIES

Perepechko I. I., Mar'yasin B. Ya., Krivonosov A. I.

### Summary

The influence of stabilizers of thermooxidative degradation of poly-4-methylpentene-1 on its viscoelastic properties has been studied by the forced vibrations of a sample supported as a cantilever. The presence of stabilizers in a polymer affects the molecular mobility and relaxational processes thus changing the value of dynamic modulus  $E'$  in the low-temperature range. This change is related with the effect of stabilizers on the supermolecular organization of poly-4-methylpentene-1. It is shown also that the value of preexponential factor  $\tau_0$  in Arrhenius equation is not constant, but depends on the temperature and type of stabilizer.