

УДК 541.64:539.3

СТАРЕНИЕ ПОЛИАМИДНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ В НАПРЯЖЕННОМ СОСТОЯНИИ

Кузовлева О. Е., Кабальнова Л. Ю., Ярышева Л. М.,
Педь А. А., Козлов П. В.

В результате исследования старения напряженных ПА-пленок в широком диапазоне агрессивных факторов (температуры, влажности воздуха, растягивающих нагрузок) определены основные кинетические закономерности физических и химических процессов, протекающих при старении ПА под нагрузкой. Установлена взаимосвязь кинетики изменения физико-механических показателей исследованных материалов с характером протекающих процессов.

Известно [1], что приложение напряжений к полимерным материалам может существенно влиять на кинетику протекающих в них физических и химических процессов. Однако к настоящему времени исследования в этом направлении проведены для узкого круга полимеров (ПЭ, ПП, ПА-волокна) и для ограниченного типа химических процессов (в основном изучены реакции окисления) [2–4]. Объектами исследования в указанных работах являлись, как правило, предварительно ориентированные полимеры, подвергавшиеся окислению при повышенных температурах. В то же время существенное значение для решения задачи прогнозирования свойств материалов при комплексном воздействии факторов внешней среды имеют исследования кинетики процессов старения при одновременном действии ряда различных факторов, в том числе деформирующих нагрузок.

Цель настоящей работы – исследование влияния внешних растягивающих нагрузок, действующих на материал в процессе старения, на кинетические закономерности термоокислительного и термовлажностного старения ПА-пленок.

Объектами исследования служили две промышленные ПА-пленки: пленка двухосноориентированного ПА-6 толщиной 23 ± 2 мкм и трехслойная пленка толщиной 60 ± 5 мкм, внутренний слой которой идентичен первой пленке, а внешние слои состоят из амидного сополимера П-548. Кристаллическая структура исходных пленок представляет собой смесь α - и γ -модификаций; исходная степень кристалличности составляет $\sim 33\%$ для пленки ПА-6 и $\sim 21\%$ для слоевой пленки.

Образцы пленок для испытаний на старение выбирали в виде двусторонних лопаток с размерами рабочей части 22×6 мм вдоль одного из взаимно перпендикулярных направлений ориентации.

Термоокислительное старение на воздухе под нагрузкой изучали при 80, 100, 120 и 140° в термокамерах в условиях ползучести при уровнях растягивающих напряжений $\sigma = (0,06-0,6) \sigma_p^{20^\circ}$ для слоевой пленки (для которой при 20° и относительной влажности воздуха 45% при скорости растяжения 50 мм/мин $\sigma_p^{20^\circ} = 110$ МПа) и в интервале $\sigma = (0,1-0,8) \sigma_p^{20^\circ}$ для пленки ПА-6, для которой при 20° и относительной влажности воздуха 45% при скорости растяжения 50 мм/мин $\sigma_p^{20^\circ} = 160$ МПа. Относительная ошибка в определении механических свойств не превышала 5%.

Для создания режимов термовлажностного старения применяли климатические камеры типа «Faetron» и «Гидростат»; старение образцов проводили при том же уровне нагружения, что и термоокислительное старение. Были использованы режимы с одинаковой абсолютной влажностью воздуха ($7,8 \cdot 10^{-3}$ моль H_2O/l): $T=60^\circ$, $\varphi=95\%$ и $T=80^\circ$, $\varphi=43\%$ (φ – относительная влажность воздуха).

Состаренные пленки перед проведением структурных исследований и механических испытаний кондиционировали при комнатной температуре и $\varphi=45\%$.

За изменением структуры материалов в процессе старения следили, используя метод рассеяния рентгеновских лучей в больших углах (аппарат УРС-55 с камерой РКСО с характеристическим излучением $\text{Cu } K_{\alpha}$), дифференциальную сканирующую калориметрию (калориметр фирмы «Du Pont», модель 1090; скорость нагревания 20 град/мин) и ИК-спектроскопию (спектрометр UR-20, скорость записи спектров 160 $\text{см}^{-1}/\text{мин}$). При использовании метода ИК-спектроскопии рассчитывали относительные значения оптической плотности «полосы α -структур» — D_{930}/D_{1125} , где D_{930} и D_{1125} — соответственно оптические плотности полосы α -структур при $\nu=930 \text{ см}^{-1}$ (плоскостные скелетные колебания фрагмента $\text{NH}-\text{CO}$) и полосы скелетных колебаний С—С (внутренний стандарт при $\nu=1125 \text{ см}^{-1}$), оцененные по методу базовой линии [5].

Кинетику химических процессов (окисление, гидролиз) исследовали методом ИК-спектроскопии по накоплению образующихся карбонильных групп, рассчитывая оптическую плотность в максимуме полосы при $\nu_{\text{C=O}}=1720-1740 \text{ см}^{-1}$ в разностном ИК-спектре состаренной и исходной пленок (в случае заметных изменений в толщине пленки в ходе старения под нагрузкой в канале сравнения помещали растянутый до такой же толщины образец исходной пленки).

Динамометрические исследования проводили на приборе «Instron» при 20° со скоростью 50 мм/мин.

Изменения массы образцов в процессе старения оценивали весовым методом.

Ранее было показано, что при термостарении ненапряженных ПА-пленок во влажном воздухе [6] суммарный процесс химического старения усложняется по сравнению с окислением в сухом состоянии [7], и кроме того, еще до наступления химических процессов происходит перестройка кристаллической структуры ПА, стимулированная поглощением влаги. Поэтому в настоящей работе следует отдельно рассмотреть результаты воздействия растягивающих нагрузок на термоокислительное (сухое) и термовлажностное старение.

На рис. 1 представлены некоторые кинетические закономерности термоокислительного старения слоевой ПА-пленки при 100° под различными нагрузками: окисление — накопление образующихся при окислении карбонильных групп (а), изменение оптической плотности полосы кристаллической α -структуры при $\nu=930 \text{ см}^{-1}$ (б) и изменение механических свойств пленки в ходе старения — предела прочности (в). Хорошо видно, что общая скорость окисления (рис. 1, а) практически не зависит от приложения напряжения к образцам (сохраняется та же, что и в ненапряженном состоянии, продолжительность «индукционного» периода $\tau_{\text{и}}=2-3$ сут и глубина окисления, равная $D_{\text{C=O}}/D_{1125}=0,3-0,5$). Окислительная деструкция под напряжением приводит к увеличению содержания кристаллической α -формы ПА (растет полоса при $\nu=930 \text{ см}^{-1}$; рис. 1, б). Скорость образования α -структуры возрастает с увеличением нагрузки (при постоянной температуре): чем больше величина σ , тем на более ранних стадиях окисления она вызывает заметное повышение степени упорядоченности структуры. Глубина «накопления» α -формы также растет с увеличением напряжения (при одинаковой глубине окисления). О росте степени упорядоченности на ранних стадиях окислительной деструкции свидетельствуют и данные рентгеноструктурного анализа: на рентгенограммах в больших углах увеличивается интенсивность кристаллических рефлексов α -структуры.

В принципе, к увеличению содержания α -формы в ПА при действии внешних факторов может приводить как дополнительная кристаллизация, так и структурный переход одной кристаллической модификации в другую ($\gamma \rightarrow \alpha$ -переход). Методы ИК-спектроскопии и рентгенографии не позволяют различить эти процессы в ПА, но методом ДСК на этой стадии фиксируется повышение теплоты плавления ПА, соответствующее увеличению степени кристалличности на 7–8% (считая теплоты плавления обеих кристаллических модификаций примерно одинаковыми: $\Delta H_{\text{пп}}$ (α -формы) = =241 Дж/г, $\Delta H_{\text{пп}}$ (γ -формы) = 239 Дж/г [8]), что указывает на протекание дополнительной кристаллизации в ПА под нагрузкой. Поскольку эти структурные изменения наблюдаются только с началом окислительной деструкции ($\tau > \tau_{\text{i}}$), можно предположить, что в α -форму кристаллизуются деструктировавшие участки цепей ПА, ориентированные в направлении растяжения.

Изменение прочностных характеристик материала (рис. 1, в) при тер-

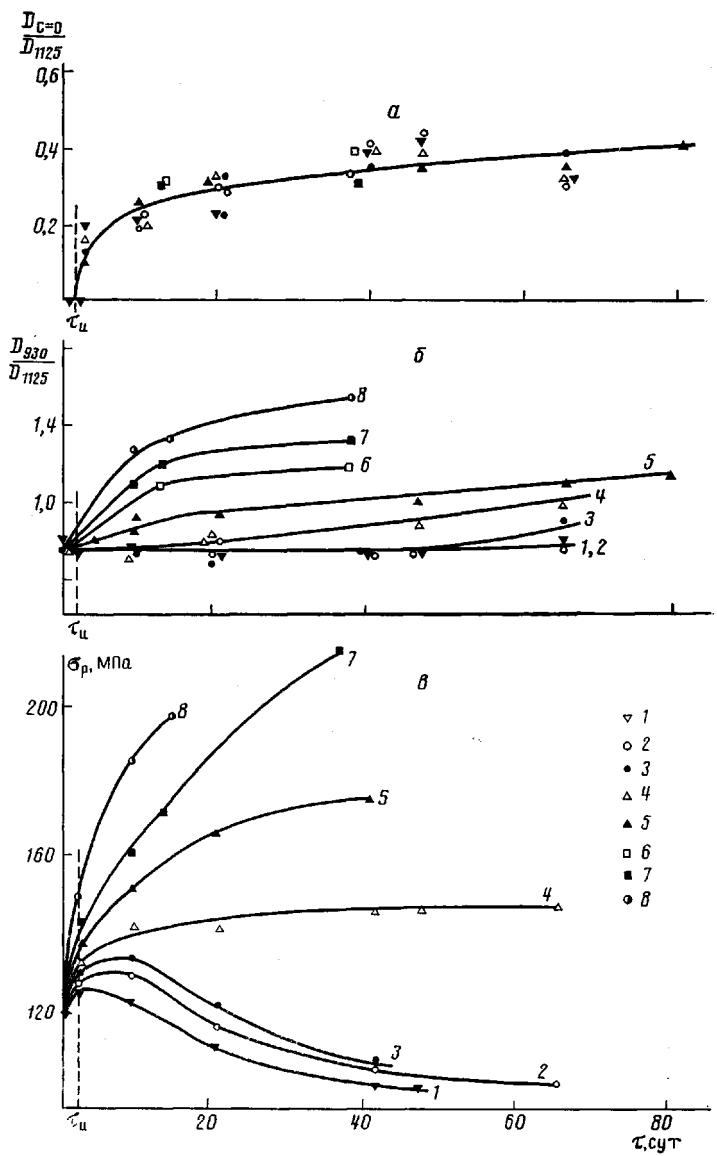


Рис. 1. Кинетические зависимости накопления карбонильных групп (а), изменения оптической плотности полосы α -структурь при $\nu=930 \text{ см}^{-1}$ (б) и изменения разрывного напряжения (в) в процессе старения слоевой ПА-пленки при 100° на воздухе при $\sigma/\sigma_p^{20}=0$ (1); 0,06 (2); 0,12 (3); 0,2 (4); 0,25 (5); 0,3 (6); 0,35 (7) и 0,4 (8)

моокислительном старении под нагрузкой является результатом трех основных процессов: ориентации, роста упорядоченности структуры (кристаллизации) и окислительной деструкции. Первые два процесса вызывают увеличение предела прочности, а в результате деструкции значение σ_p снижается. Доминирование кристаллизации и ориентации даже на стадии окисления при старении материала под нагрузкой ($\tau > \tau_u$) приводит к тому, что с ростом прикладываемого напряжения значения σ_p не только не снижаются (рис. 1, в, кривые 4–8), но и продолжают возрастать. На стадии «индукционного» периода окисления ($\tau < \tau_u$) значение σ_p повышается, по-видимому, за счет ориентационных процессов в материале, не сопровождающихся его кристаллизацией (увеличение степени кристалличности на этой стадии старения не зафиксировано использованными методами).

Все установленные при 100° кинетические закономерности термоокисления под нагрузкой – независимость скорости и глубины окисления от величины прикладываемой нагрузки и возрастание степени упорядочен-

ности с увеличением напряжения — выполняются для слоевой ПА-пленки и при других температурах (80 , 120 и 140°) с тем отличием, что при температурах, больших 100° , окисление развивается до глубоких степеней ($D_{C=O}/D_{1125}=1,6-2,0$) и характеризуется появлением второй стадии — на-
коплением карбоксильных групп.

Для пленок двусосно-ориентированного ПА-6 установлены аналогичные закономерности термоокисления в интервале нагрузок $\sigma = (0,1-0,8) \sigma_p^{20^\circ}$: приложение напряжения к образцам не влияет на начало и глубину окисления, но вызывает некоторое увеличение степени упорядоченности в ходе окисления (рост D_{930}), что наряду с ориентацией материала препятствует снижению его прочностных характеристик в результате деструкции.

Установленный факт отсутствия влияния растягивающих напряжений на кинетические закономерности окисления исследованных полимеров представляется весьма интересным и неожиданным, поскольку в настоящее время хорошо известны два механизма влияния растягивающих напряжений на кинетику химических (окислительных) процессов: ускоряющее влияние, обусловленное механическим инициированием актов разрыва напряженных связей в макромолекулах, и замедляющее действие, вызванное меньшей способностью макромолекул, находящихся в более вытянутых конформациях, в реакциях передачи [9]. Оба эти эффекта способны проявляться, вероятно, когда достаточно велика доля вытянутых конформаций в аморфной фазе полимера (высокая степень ориентации), поскольку окислению подвергается аморфная фаза кристаллического полимера. Для исследованных полимерных материалов на основе двухосноориентированного ПА-6 степень кристалличности невелика и сохраняется неизменной до начала окисления, что косвенно свидетельствует и о незначительной доле сильно вытянутых конформаций макромолекул, поскольку в ПА расправление цепей должно сопровождаться дополнительной кристаллизацией с образованием α -формы. Можно предположить поэтому, что отсутствие влияния растягивающих напряжений на скорость и глубину окисления является следствием особенностей структуры исследованных ПА.

Рассмотрим закономерности влияния растягивающих нагрузок на старение ПА-материалов во влажном воздухе при повышенных температурах. Для ПА-пленок в ненагруженном состоянии в этих условиях возможны две стадии процесса старения [6]. На первой — до наступления химических деструкционных процессов — происходят стимулированные поглощенной влагой структурные перестройки (переход менее упорядоченной кристаллической γ -модификации в более упорядоченную α -модификацию), скорость которых возрастает с повышением температуры и влагосодержания материала (при постоянной температуре). На второй стадии старения протекают собственно процессы химического старения (окисление и гидролиз), приводящие к необратимому снижению прочностных характеристик ПА-материалов.

Приложение напряжений влияет на обе стадии термовлажностного старения ПА. На рис. 2, *a* в качестве примера приведены кинетические зависимости изменения интенсивности полосы α -структурь (D_{930}) при старении слоевой пленки в условиях $T=60^\circ$, $\varphi=95-98\%$ под нагрузкой и в ненапряженном состоянии. Из рисунка следует, что при приложении напряжения существенно возрастают скорость и глубина структурных перестроек, выражаящихся в увеличении содержания кристаллической α -формы в ПА.

Было установлено, что при одном уровне напряжения скорость и глубина структурных перестроек возрастают с увеличением влагосодержания материала. Например, при $T=60^\circ$ и $\varphi=95\%$ (максимальное влагосодержание образцов в ненагруженном состоянии составляет $\sim 7,0\%$) после 50 сут старения при $\sigma=0,2\sigma_p^{20^\circ}$ относительная интенсивность полосы α -структурь в 1,6 раз больше, чем при тех же напряжении и времени старения в условиях $T=80^\circ$, $\varphi=43\%$ (максимальное влагопоглощение образцов в ненагруженном состоянии составляет $\sim 0,8\%$). Эти результаты показывают, что доминирующее влияние на скорость и глубину структур-

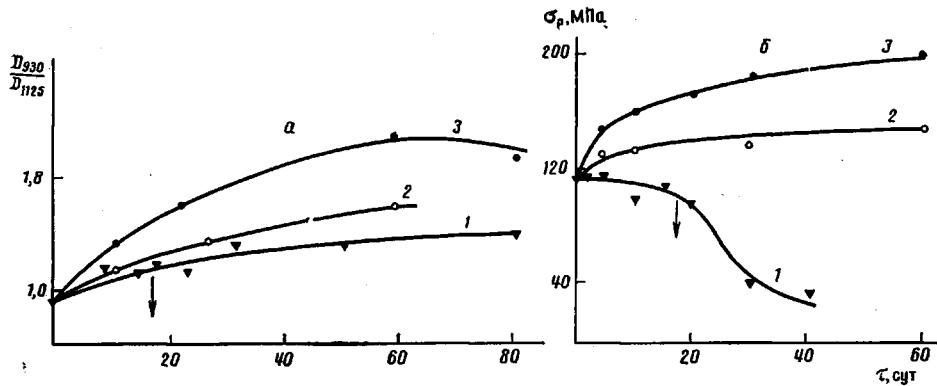


Рис. 2. Кинетические зависимости изменения оптической плотности полосы α -структуры при $v=930 \text{ см}^{-1}$ (а) и изменения разрывного напряжения (б) в процессе старения слоевой ПА-пленки при $\sigma/\sigma_0^{20}=0$ (1); 0,12 (2); 0,2 (3). $T=60^\circ$, $\varphi=95\text{--}98\%$. Стрелкой показано значение τ_κ

ных перестроек в ПА-материалах под нагрузкой оказывает содержание в них влаги. Чем больше влагосодержание, тем в большей степени возрастают подвижность макромолекул за счет пластификации, что в конечном итоге в условиях приложения растягивающих напряжений приводит к увеличению степени ориентации и упорядочения структуры. Методом ДСК на этой стадии фиксируется увеличение степени кристалличности на 10–12%, что свидетельствует об углублении структурных перестроек при старении под нагрузкой по сравнению со старением этих ПА в ненапряженном состоянии [6].

Таким образом, на первой стадии термовлажностного старения ПА в напряженном состоянии наблюдается совокупность эффектов ориентации, дополнительной кристаллизации в α -форму и $\gamma \rightarrow \alpha$ -переход. Эти физические процессы существенно влияют на кинетику химических процессов на последующих стадиях старения. В результате структурных перестроек уменьшается, во-первых, «сорбционная емкость» ПА-материалов, т. е. наблюдается вытеснение воды из объема материала в процессе старения. Например, в режиме старения 60° и $\varphi=95\%$ быстро (за 10–15 мин) достигается максимальное влагопоглощение (7–7,5%), а затем масса образца постепенно уменьшается. Во-вторых, должна уменьшаться доступность для кислорода воздуха [10], что в конечном итоге значительно отодвигает во времени начало химических процессов. При небольшом содержании влаги в ПА-материалах (например, <1% при 80° и $\varphi=43\%$) не наблюдается заметного тормозящего действия растягивающих нагрузок на кинетику химических процессов, т. е. проявляются закономерности, характерные для термоокислительного старения под нагрузкой в сухом воздухе.

Подавление химических деструкционных процессов в ПА-материалах при термовлажностном старении под нагрузкой приводит к существенной стабилизации их прочностных свойств (в частности, σ_0). Как видно из рис. 2, б при приложении нагрузки разрывное напряжение не только не снижается спустя 20 сут (кривые 2, 3), как это происходит в ненапряженном состоянии, когда начинаются химические процессы (кривая 1), но и возрастает за счет ориентации и упорядочения структуры.

Следует отметить, что при исследовании старения высокоориентированного ПА-б (степень вытяжки 5,5–6) во влажном воздухе под растягивающей нагрузкой [11] была установлена механическая активация реакции гидролиза: под нагрузкой гидролитический распад ПА (накопление групп –COOH) наблюдали даже при комнатной температуре.

Результаты исследования термовлажностного старения ПА-пленок на основе двуосно-ориентированного ПА-б, характеризующихся невысокой исходной степенью кристалличности, показывают, что потенциальная возможность роста степени ориентации и перестройки структуры (степень вытяжки исходного ПА-б, определенная методом линейной дилатометрии,

невелика: 1,5–2,0 в обоих направлениях) в сторону упорядочения при действии растягивающих напряжений в условиях, не вызывающих «перенапряжения» связей в вытянутых конформациях, не только не ускоряет процессы деструкции, но и заметно их подавляет.

Таким образом, старение ПА-материалов на основе двусосно-ориентированного ПА-б в условиях приложения внешних растягивающих нагрузок и качественно, и количественно отличается от старения в ненапряженном состоянии. При термоокислительном старении приложение внешних напряжений не влияет на начало и глубину окисления материалов, но вызывает помимо ориентации частичную перестройку структуры материалов (увеличение содержания кристаллической α -формы). При этом ориентация и кристаллизация ПА-материала препятствуют понижению его прочностных свойств на стадии окислительной деструкции. При термовлажностном старении под нагрузкой ПА-материалы еще на ранних стадиях старения претерпевают значительно более глубокие структурные перестройки по сравнению с «сухим» старением (дополнительная кристаллизация, $\gamma \rightarrow \alpha$ -переход) и сильнее ориентируются благодаря пластифицирующему влиянию влаги. Результатом этого является существенное торможение химических деструкционных процессов и возрастание прочностных показателей материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М., 1982. 356 с.
2. Рапопорт Н. Я., Заиков Г. Е. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 9. С. 1568.
3. Ливанова Н. М., Григорьев А. Г., Заиков Г. Е., Рапопорт Н. Я. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 8. С. 1742.
4. Лисицын А. П., Ефремов В. Я., Михайлов Н. В. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 1. С. 123.
5. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., 1976. 470 с.
6. Кузовлева О. Е., Кабальнова Л. Ю., Ярышева Л. М., Ашкинадзе Л. Д., Виноградов А. М., Педь А. А., Козлов П. В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 1. С. 54.
7. Кузовлева О. Е., Ашкинадзе Л. Д., Казицина Л. А., Педь А. А. // Пласт. массы. 1985. № 12. С. 26.
8. Гойхман А. Ш., Соломко В. П. // Итоги науки и техники. Вып. 18. 1983. С. 92.
9. Рапопорт Н. Я. // Проблемы старения и стабилизации полимерных материалов. Душанбе, 1986. С. 7.
10. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М., 1974. 269 с.
11. Берштейн В. А., Егорова Л. М. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 6. С. 1260.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
12.V.1987

Центральный научно-исследовательский
институт материаловедения

AGEING OF POLYAMIDE FILM MATERIALS IN THE STRESSED STATE

Kuzovleva O. Ye., Kabal'nova L. Yu., Yarysheva L. M.,
Ped' A. A., Kozlov P. V.

S u m m a r y

Ageing of stressed PA films has been studied in the wide range of aggressive factors: (temperature, air humidity, stretching load). The main kinetic regularities of physical and chemical processes proceeding during ageing of PA under load were determined. The correlation between kinetics of the change of physico-mechanical parameters of materials under study and character of these processes was found.