

Н. М. Ливанова, О. В. Шаталова, Г. Е. Заиков

ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ИНГИБИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ПОЛИПРОПИЛЕНА В ВАКУУМЕ

Исследованы долговременная прочность, деформационные свойства и молекулярная структура ориентированных пленок ПП в присутствии ингибитора окисления нонокса WSP в вакууме при 130°. Показано, что ингибитор модифицирует полимер. Пластифицирующее действие ингибитора проявляется в различии структурных перестроек аморфных областей ингибирированного и неингибирированного ПП под нагрузкой. В результате пластификации снижается модуль упругости и долговечность полимера в области обратимых деформаций. При высоких нагрузках наличие ингибитора облегчает проскальзывание и расправление сегментов в аморфных прослойках с перераспределением напряжений по связям, что ведет к росту количества цепей, несущих нагрузку, и увеличению долговечности.

В работе [1] показано, что ингибитор нонокс WSP в окислительной среде на порядок увеличивает долговечность пленок ПП в области упругих деформаций, когда время жизни образца определяется скоростью термоокислительной деструкции в очагах первичного инициирования [2, 3]. С ростом напряжения и скорости механоинициирования эффективность ингибитора резко падает [1]; однако и на участках изотермы, где вкладом окислительных процессов можно пренебречь по сравнению со скоростью механодеструкции [4], долговечность ингибирированных пленок выше, чем неингибирированных [1]. Одним из возможных объяснений является предположение, что ингибитор пластифицирует полимер, изменяя его деформационные свойства и долговременную прочность. В ряде работ указывается на пластифицирующее действие антиоксидантов и малых добавок других низкомолекулярных веществ на полимеры [5–7]. С целью проверки этого предположения проведено сравнительное исследование долговечности и деформационных свойств пленок ПП в присутствии и в отсутствие малолетучего ингибитора нонокса в вакууме, а также изменений в молекулярной структуре аморфных прослоек образцов, подвергшихся нагружению.

Изотермы долговечности ориентированных пленок изотактического ПП марки «Моплен» (плотность 0,92 г/см³) измеряли на установке, описанной в работе [4], с фиксацией деформации при 130° в вакууме. Нонокс WSP (2,2'-метилен-бис-[4-метил-6-(1-метилциклогексил-1)фенол]) ($T_{\text{пл}}=132^\circ$) вносили в полимер из раствора в бензоле перед прессованием изотропной пленки. Ориентационную вытяжку осуществляли методом точечного нагревания при 130°. Концентрацию антиоксиданта находили УФ-спектроскопически по полосе 286 нм. В ориентированных пленках она составляла $(1\text{--}2)\cdot10^{-3}$ моль/кг. Методом поляризационной ИК-спектроскопии определяли следующие структурные характеристики образцов до и после нагружения: содержание регулярных спиралей по отношению оптических плотностей регулярных полос 810 и 840 см⁻¹ к смешанной полосе 1170 см⁻¹ (D_{810}^0/D_{1170}^0 и D_{840}^0/D_{1170}^0 ,

где $D^0 = \frac{D_{||} + 2D_{\perp}}{3}$); ориентацию регулярных спиралей по параллельному дихроизму этих полос (для полосы 840 см⁻¹ $R = \frac{D_{||}}{D_{\perp}}$, для полосы 810 – $1/R$); соотношение нерегулярных и регулярных конформеров по $D_{1155}^{\perp}/D_{810}^0$ [8]. Принимая, что под нагрузкой истинная степень кристалличности не меняется [9], все изменения в содержании регулярных спиралей отнесены за счет расправления или свертывания проходных цепей аморфных прослоек. Стандартными методами рентгеновской дифракции под большими и малыми углами определяли степень кристалличности, ориентацию кристаллитов, величину большого периода и аморфных прослоек исходных образцов. Исследования проводили на рентгеновских установках ДРОН-3 и УРС-2.0 ($\text{Cu } K_\alpha$ -излучение, Ni-фильтры).

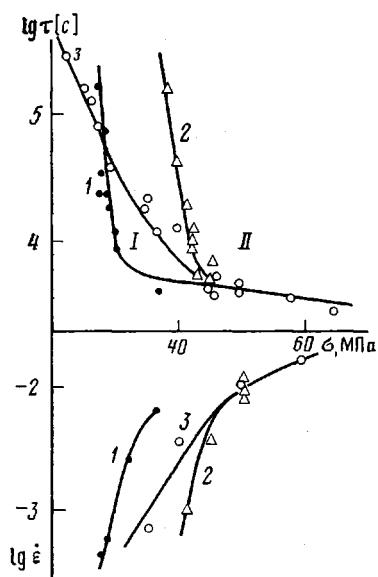


Рис. 1

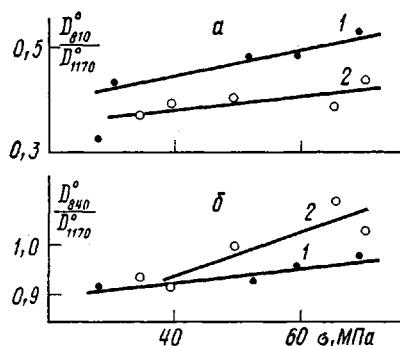


Рис. 2

Рис. 1. Изотермы долговечности и скорости стационарной ползучести ориентированных пленок ПП без ингибитора (1, 2) и ингибирированных ноноксом (3) в вакууме. Степень вытяжки 6 (1, 3) и 7,5 (2)

Рис. 2. Зависимость содержания регулярных конформеров макроцепей в пленках ПП без ингибитора (1) и в присутствии ингибитора (2) от напряжения по интенсивности полос 810 (а) и 840 cm^{-1} (б)

Из вакуумных изотерм долговечности ингибирированных и неингибирированных пленок ПП (рис. 1) следует, что в области низких напряжений ($<30 \text{ MPa}$) и обратимых деформаций долговечность ингибирированных пленок ниже, а при более высоких нагрузках с появлением остаточных деформаций — выше долговечности образцов, не содержащих ингибитор. Аналогичное явление смещения полюса при испытании полимера с низкомолекулярными добавками наблюдали в работе [10]. Эти эффекты мы объяснили пластификацией полимера низкомолекулярным ингибитором.

Поскольку в вакууме долговечность определяется интенсивностью термофлуктуационных разрывов перенапряженных связей проходных цепей [11], ее величина связана с молекулярной структурой аморфных прослоек: концентрацией несущих нагрузку проходных цепей, распределением проходных цепей по контурным длинам, соотношением количества регулярных спиральных конформаций и нарушений регулярности. При этом, как

Таблица 1

Структурные характеристики ориентированных пленок ПП

$\sigma, \text{ MPa}$	$\tau \cdot 10^3, \text{ c}$	$\epsilon, \%$	$D^\circ_{810} / D^\circ_{1170}$	$D^\circ_{840} / D^\circ_{1170}$	$1/R_{810}$	R_{840}	$D^\perp_{1155} / D^\circ_{810}$	$D^\circ_{810} / D^\circ_{1170}$	$D^\circ_{840} / D^\circ_{1170}$	$1/R_{810}$	R_{840}	$D^\perp_{1155} / D^\circ_{810}$
неингибирированные образцы												
0	0	0	0,35	0,80	12,50	32,50	0,95	0,28	0,77	9,10	33,20	0,88
0	0	0	0,42	0,84	10,00	23,10	0,70	0,34	0,95	10,00	23,90	1,05
28,5	23,16	60	0,32	0,92	40,00	26,50	0,84	—	—	—	—	—
31,0	3,12	130	0,43	1,04	8,80	23,00	0,65	—	—	—	—	—
35,0	18,00	80	—	—	—	—	—	0,37	0,94	12,60	23,00	0,81
40,0	12,72	80	—	—	—	—	—	0,39	0,92	7,90	20,70	0,82
50,0	11,28	140	—	—	—	—	—	0,40	1,00	15,60	18,80	0,72
53,0	5,16	80	0,48	0,93	17,20	47,00	0,59	—	—	—	—	—
60,0	2,52	120	0,48	0,96	10,90	18,70	0,63	—	—	—	—	—
65,7	2,70	190	—	—	—	—	—	0,38	1,09	7,70	15,0	0,74
70,0	3,12	220	0,53	0,98	7,90	14,70	0,54	—	—	—	—	—
71,0	3,72	200	—	—	—	—	—	0,43	1,03	13,50	19,60	0,66

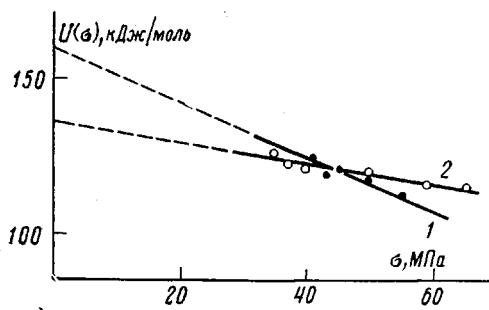


Рис. 3

Рис. 3. Энергия активации стационарной ползучести неингибированных (1) и ингибионных (2) пленок ПП

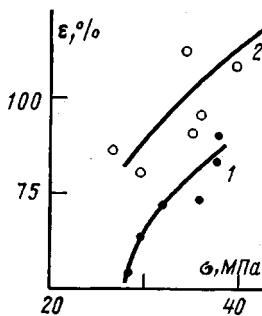


Рис. 4

Рис. 4. Предразрывная деформация неингибированных (1) и ингибионных пленок ПП (2)

видно из приведенных ниже данных, надмолекулярная структура полимера в присутствии ингибитора меняется незначительно: степень кристалличности (в %) равна 63/62; большой период, длина кристаллита и аморфной прослойки (в Å) соответственно составляет 160/173, 100/107 и 60/66 (в числителе данные для полимера без ингибитора, в знаменателе — с ингибитором); степень ориентации кристаллитов не меняется.

Изменения происходят на молекулярном уровне в конформационном составе сегментов цепей аморфных областей (табл. 1). Из-за большого разброса структурных характеристик исходных пленок равной степени вытяжки можно сделать вывод о том, что в присутствии ингибитора молекулярная структура аморфных прослоек не меняется. Однако деформационное поведение образцов и характер структурных перестроек под нагрузкой противоречат такому выводу (табл. 1).

В образцах после их разрушения в вакууме при 130° происходит частичная релаксация напряжений, в основном на межфибриллярных проходных цепях, в результате чего различия в структуре исследовавшихся ИК-спектроскопически при 30° образцов оказались нивелированы. Однако и из приведенных данных можно сделать выводы относительно изменений в структуре аморфных областей с введением в полимер ингибитора. Основные различия наблюдаются в содержании наиболее длинных регулярных спиральных конформеров (полоса 810 см⁻¹) и регулярных спиралей (полоса 840 см⁻¹) внутрифибриллярных аморфных прослоек. Содержание первых в ингибионных образцах ниже, чем в неингибированных, а содержание вторых растет с увеличением пластической деформации ингибионных пленок, оставаясь неизменным в образцах без добавки (рис. 2). Это означает, что в ингибионном полимере меньше коротких проходных цепей, контурная длина которых близка к длине аморфной прослойки. Данный факт объясняется, по-видимому, большим содержанием нерегулярных конформеров на проходных цепях, чем в неингибированном полимере, при их равном суммарном количестве. Таким образом, происходит перераспределение дефектов регулярной спиральной конформации под влиянием низкомолекулярного вещества.

Большим содержанием нерегулярных конформеров на проходных цепях ингибионных образцов и облегчением скольжения цепей обусловлена их более высокая деформируемость и низкий модуль упругости (0,18 ГПа против 0,36 ГПа для неингибированных пленок при 130°) при низких напряжениях. Этим объясняется более высокая долговечность неингибированных образцов в вакууме в области упругих деформаций в сравнении с ингибионными (рис. 1).

Таблица 2

Доля вытесненного на поверхность образца антиоксиданта при различных условиях испытаний

[AO] ₀ *	T°	σ, МПа	t · 10 ⁻³ , с	ε _{упр.} , %	ε _{ост.} , %	[AO] _t /[AO] ₀
ПП «Моцлен» с ноноксом WSP						
2,3 · 10 ⁻³ , моль/кг	30	133	15,0	12	—	0
6,4 · 10 ⁻³ , моль/кг	30	226	15,0	12	—	0,44
Отечественный ПП с ирганоксом-1010						
0,1 вес. %	20	202	0,12	25	—	0,06
	130 **	33	336,0	—	50	0,05
	130	40	0,12	—	40	0,20
	130	50	0,12	—	70	0,20
	130	50	10,32	—	135	0,18

* Концентрация антиоксиданта.

** При 130° данные занижены вследствие расходования антиоксиданта на ингибирование реакции окисления и на прямое окисление его кислородом воздуха.

Пластифицирующее действие ингибитора в процессе пластической деформации (участки изотермы I и II) проявляется в облегчении взаимного проскальзывания сегментов макроцепей в аморфных и кристаллических областях, благодаря чему облегчается распрямление внутрифибрillлярных проходных цепей с ростом напряжения (увеличение поглощения полосы 840 см⁻¹ (рис. 2, б)); при этом происходит перераспределение напряжений по связям с разгрузкой наиболее напряженных. В результате при той же величине относительной деформации ингибирированный образец содержит меньше разрывов полимерных цепей и больше несущих нагрузку регулярных спиралей, чем неингибирированный. Этим объясняется снижение скорости стационарной ползучести и увеличение долговечности ингибирированных пленок по сравнению с неингибирированными в вакууме при больших механических нагрузках. Облегчение скольжения структурных единиц проявляется в снижении энергии активации стационарной ползучести ингибирированных образцов, рассчитанной по формуле [11] (рис. 3)

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp\left(-\frac{U_0 - \gamma' \sigma}{RT}\right),$$

где $U_0(\sigma) = -2,3RT \lg(\dot{\epsilon}/\dot{\epsilon}_0)$ и $\dot{\epsilon}_0 = 10^{12} - 10^{13}$ с⁻¹.

Энергия активации стационарной ползучести в образцах, содержащих ингибитор, равна 137, а в образцах без ингибитора 162 кДж/моль. При введении ингибитора увеличивается предразрывная деформация пленок (рис. 4).

При высоких нагрузках наблюдается явление «выпотевания» ингибитора на поверхности образца. Под нагрузкой совместимость ингибитора с полимером падает [12] вследствие увеличения жесткости полимера и уменьшения свободного объема. В результате происходит вытеснение части ингибитора из объема на поверхность пленки (табл. 2). Остаточная концентрация ингибитора соответствует границе его совместимости с полимером в данных условиях. Из этого следует, что введение избытка малолетучего ингибитора в полимер в количестве, значительно превышающем предел его совместимости с полимером в условиях эксплуатации, ведет к нерациональному расходованию дорогостоящего компонента полимерной системы.

Из полученных данных следует, что ингибитор оказывает одновременно воздействие на химические процессы и пластифицирует полимер, что

особенно четко проявляется в режиме деформации и разрушения под рас-
тягивающей нагрузкой при низких скоростях окисления или в его отсут-
ствие.

Авторы благодарят Ю. А. Шляпникова за полезное обсуждение резуль-
татов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ливанова Н. М., Рапопорт Н. Я., Заиков Г. Е.* // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1640.
2. *Ливанова Н. М., Григорьев А. Г., Заиков Г. Е., Рапопорт Н. Я.* // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 8. С. 1742.
3. *Рапопорт Н. Я., Ливанова Н. М., Григорьев А. Г., Заиков Г. Е.* // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 10. С. 2188.
4. *Ливанова Н. М., Рапопорт Н. Я., Миллер В. Б., Мусаелян И. Н.* // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2260.
5. *Андранинова Г. П., Бакеев Н. Ф., Козлов П. В.* // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 2. С. 266.
6. *Перепечко И. И., Марьясин Б. Я., Кривоносов А. И.* // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 6. С. 1275.
7. *Кузьмин В. П., Перепечко И. И., Звонкова Е. М.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 152.
8. *Kissin V. V.* // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1983. V. 21. № 10. P. 2085.
9. *Попов А. А., Рапопорт Н. Я., Заиков Г. Е.* // Окисление ориентированных и напря-
женных полимеров. М., 1987. 230 с.
10. *Журков С. Н., Регель В. Р., Санфирова Т. П.* // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 8. С. 1339.
11. *Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е.* // Кинетическая природа прочно-
сти твердых тел. М., 1974. 560 с.
12. *Козлов П. В., Папков С. П.* // Физико-химические основы пластификации поли-
меров. М., 1982. 224 с.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
08.09.88

УДК 541.64:539.3

Н. М. Ливанова, Г. Е. Заиков

ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ИНГИБИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ПОЛИПРОПИЛЕНА В ОРИЕНТИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

Экспресс-методом ступенчатого нагружения с последующей раз-
грузкой в вакууме при 130° исследованы ориентированные пленки ПП
с различным содержанием ингибитора. Примененный метод позволяет по
виду зависимости деформации от напряжения судить о механизме упру-
гой и пластической деформации образцов. С ростом концентрации инги-
битора падает модуль упругости пленок ПП и меняется механизм пласти-
ческой деформации. При низких концентрациях ингибитор молекулярно
растворим в аморфных прослойках ПП и действует как молекулярный
пластификатор. При более высоких концентрациях он, по-видимому,
сорбируется на межфазных границах, облегчая сдвиговые деформации.

В работе [1] показано, что деформационные свойства и долговремен-
ная прочность ориентированных пленок ПП в присутствии ингибитора
и в его отсутствие различны. Из рассмотрения изотерм долговечности
образцов обеих групп и их деформационного поведения при одноосном
растяжении сделан вывод о пластификации полимера ингибитором в
обычных технологических концентрациях (0,2 вес. %). Пластификацию
различных полимеров малыми добавками растворителей, антиоксидан-