

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том II

СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1960

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА СТАРЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

I. ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ПОЛИАМИДЫ И ВОЛОКНА ИЗ НИХ

Н. В. Михайлов, Л. Г. Токарева, М. В. Ковалева

Известно, что все волокна и изделия из них при эксплуатации претерпевают процесс старения, приводящий к ухудшению их физико-механических свойств. Особенно это важно для волокон, применяемых для технических целей.

Ухудшение свойств изделий при эксплуатации происходит в результате протекания в самих полимерах и волокнах из них двух типов процессов: химических и структурных.

Химические процессы, вызываемые действием тепла, света, кислорода воздуха и других факторов, связаны с изменением химического состава полимера, происходящего за счет выделения летучих продуктов распада или присоединения кислорода.

Структурные процессы, вызываемые действием тех же факторов, связаны с фазовыми превращениями (переход из кристаллического состояния в аморфное, и наоборот) и с изменением ориентации молекул полимера.

В реальных условиях эксплуатации изделий возможно протекание одновременно обоих процессов. Естественно, что для предупреждения или ослабления интенсивности протекания таких процессов необходимо знать характер проявления и механизм каждого из них.

В связи с этим изучение механизма старения полимеров и волокон из них представляет большое теоретическое и практическое значение.

Одним из важных факторов, ускоряющих старение гетероцетенных полимеров (полиамидов и полиэфиров), является термоокислительное воздействие, которому наиболее часто подвергаются волокна и изделия из них при эксплуатации. Несмотря на важность этой проблемы, процесс старения полимеров и волокон из них мало изучен.

Имеющиеся литературные данные [1—6] недостаточны для понимания механизма изменений, происходящих в полимерах и волокнах при действии на них высоких температур, света, кислорода воздуха и других факторов. В большинстве известных нам работ отмечается потеря ценных свойств волокнами и изделиями из них при старении, но почти нет работ, в которых освещался бы механизм протекающих при этом процессов, и в связи с этим отсутствуют научные основы подбора и применения различных веществ, используемых в качестве стабилизаторов.

Ачхаммер с сотрудниками [1] изучали влияния высоких температур и ультрафиолетового излучения на полиамиды и установили, что при действии высоких температур образуются газообразные и жидкие продукты, среди которых методом масс-спектрометрии обнаружили H_2O , CO , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CO_2 и углеводороды. Образование значительных количеств CO при пиролизе полиамидов объясняется разрушением $\text{C}-\text{N}$ связей по механизму, не установленному в этой работе.

Гудман [5] исследовал термическую деструкцию дибутилапамида, моделирующего пайлон-66 в атмосфере азота при 290 и 350°, и обнаружил, что летучие продукты распада состоят из *n*-бутиламина, CO, CO₂, C₄H₈, H₂, NH₃, C₄H₁₀.

Рафиков и Сорокина [6] изучали химические превращения полиамидов при температурах порядка 300° и показали, что основные направления химических превращений полиамидов при высоких температурах зависят от их структуры и от условий проведения опытов. Авторы наблюдали деполимеризацию поликапропамида с выделением капролактама за счет реакции внутримолекулярного обмена, протекающих как по концевым звеньям цепи, так и в любом участке цепной молекулы. Штайгер [7] исследовал причины пожелтения найлона и высказал предположение, что причиной пожелтения найлона являются реакции аминогрупп, находящихся на концах молекулярных цепей найлона, протекающие с образованием окрашенных продуктов. Наконец, ряд авторов изучал влияние высоких температур на изменение свойств синтетических волокон [2, 8–11], а также на изменение свойств текстильных материалов под влиянием светопогоды [11, 12].

Задачей настоящего исследования является изучение некоторых вопросов механизма термоокислительного распада полиамидов в начальной стадии при температурах, близких к реальным условиям эксплуатации.

Методика исследования¹

Для изучения влияния термического и термоокислительного воздействия на процессы старения полимеров в качестве объектов исследования были взяты: полигексаметиленадипинамид (ПГМАА) и волокно анид, поликапропамид (ПКА) и волокно капрон. Для этой цели была создана специальная термоокислительная установка, описанная нами ранее [13].

Исследования проводили при температурах от 160° до 220°, термические — в среде азота и термоокислительные в среде воздуха и кислорода. Выделяющиеся летучие продукты распада в процессе нагревания исследуемых полимеров и волокон улавливали вымораживанием жидким кислородом.

Для полимеров и волокон из них, подвергнутых термическому и термоокислительному воздействию, определяли: потерю веса за счет летучих продуктов распада, изменение вязкости 0,5%-ных растворов в трикрезоле, изменение физико-механических показателей и элементарный состав.

Полимеры исследовали неочищенные (исходные) и очищенные переосаждением из растворов.

Подготовка объектов. Для очистки ПКА и ПГМАА готовили 1%-ные растворы их в муравьиной кислоте. Для осаждения полиамидов в раствор добавляли по каплям, при перемешивании, воду. Осадки в виде порошка отфильтровывали, промывали дистиллированной водой при температуре 50–60° и сушили вначале в сушильном шкафу, а затем под вакуумом.

Результаты исследования полиамидов и волокон из них

а) Поликапропамид. В результате проведенных опытов по изучению термического и термоокислительного воздействия на переосажденный и исходный (непереосажденный) ПКА установлено, что при нагревании ПКА при 170–200° в течение длительного времени происходит отщепление летучих продуктов. При этом отмечено, что при термическом воздействии вязкость 0,5%-ных растворов ПКА в трикрезоле возрастает (табл. 1), а при термоокислительном падает, и вес изменяется более значительно, чем при термическом воздействии. В таблице приведены результаты по изменению вязкости и веса ПКА переосажденного и исходного при термическом и термоокислительном воздействиях.

¹ В работе принимала участие техник А. М. Глебова.

Таблица 1
Влияние термического и термоокислительного воздействия на ПКА

Температура, °C	Время нагревания, часы	Исходный ПКА				Переосажденный ПКА			
		в азоте		в кислороде		в азоте		в кислороде	
		вязкость, $\eta_{уд}$	изменение веса, %						
Исходный		0,699	—	0,699	—	0,754	—	0,754	—
160	1	0,700	0,3	0,342	1,62	0,754	—	0,621	0,4
160	2	0,702	0,4	0,282	2,10	0,762	0,1	0,570	0,52
160	4	0,704	1,1	0,200	2,95	0,805	0,35	0,524	1,00
180	4	0,804	1,3	н/р	4,03	0,834	0,80	0,274	2,04

Как видно из приведенных в табл. 1 и на рис. 1 данных вязкость 0,5%-ных растворов переосажденного ПКА при термоокислительном воздействии снижается значительно меньше, чем для исходного, что, вероятно, связано с наличием различных примесей в исходном ПКА, которые способствуют термоокислительному распаду ПКА.

б) Полигексаметиленадипицамид. В результате проведенных опытов установлено, что при нагревании ПГМАА при 170 и 200° в среде азота наблюдается сложная картина изменения вязкости. Как видно из рис. 2, вязкость сначала проходит через минимум с преобладанием процесса деструкции, вызываемого, видимо, наличием летучих примесей. Для исходного полимера этот минимум наступает раньше, чем для переосажденного, — возможно из-за большего содержания летучих примесей в исходном полимере. Наибольшее выделение летучих продуктов распада, которое определялось изменением веса полимера, наблюдалось за то же время, что и резкое падение вязкости.

Из табл. 2 следует, что наибольшее выделение летучих продуктов при нагревании при 200° в среде азота наблюдается для исходного полимера после одного часа нагревания и для переосажденного после двух часов, что соответствует минимуму вязкости на кривых рис. 2 и, следовательно,

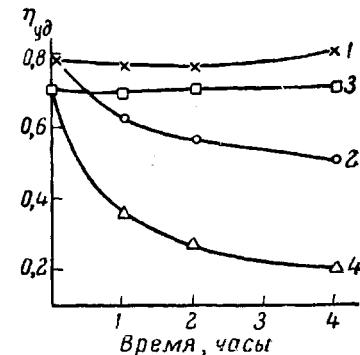


Рис. 1. Изменение вязкости растворов ПКА, подвергнутых термическому и термоокислительному воздействиям:

1 — переосажденный ПКА в токе азота; 2 — тоже в токе кислорода; 3 — исходный ПКА в токе азота; 4 — то же в токе кислорода

Таблица 2

Изменение веса и вязкости ПГМАА после нагревания при температуре 200° в среде азота

Время, часы	Исходный ПГМАА			Переосажденный ПГМАА		
	вязкость, $\eta_{уд}$	Изменение веса		вязкость, $\eta_{уд}$	Изменение веса	
		%	за наблюдаемый период		%	за наблюдаемый период
Исходный	0,735	—	—	0,772	—	—
1	0,572	3,3	3,3	0,712	0,9	0,9
2	0,650	5,38	2,08	0,665	3,4	2,5
3	0,745	7,28	1,9	0,804	4,75	1,35
4	0,672	9,28	2,0	0,732	6,12	1,37

подтверждает сделанное предположение об ускоряющем влиянии летучих примесей на термораспад. В соответствии с этим наблюдается и значительно меньшее изменение веса для переосажденного ПГМАА.

Дальнейшее нагревание полимеров приводит к повышению вязкости до максимума, где, по-видимому, преобладающим является процесс структурирования. При нагревании при температуре 200° в среде азота вязкость достигает максимума одновременно как для исходного, так и для переосажденного полимера после трех часов нагревания. Чем чище полимер и чем выше температура нагревания, тем выше максимум вязкости (рис. 2).

При дальнейшем нагревании наблюдается незначительное снижение вязкости, за ко-

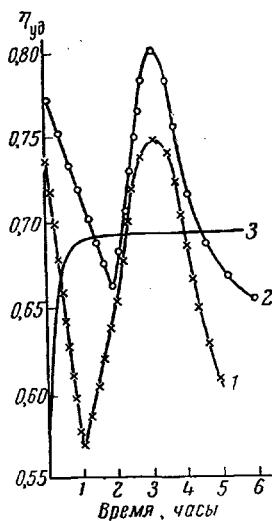


Рис. 2. Изменение вязкости растворов ПГМАА и волокна анид, подвергнутого нагреванию при 200°:

1 — исходный ПГМАА; 2 — переосажденный ПГМАА;
3 — волокно анид

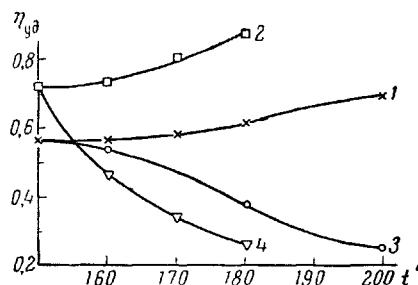


Рис. 3. Изменение вязкости растворов полиамиданых волокон, подвергнутых термическому и термоокислительному воздействиям:

1 — анид в токе азота; 2 — напрон в токе азота; 3 — анид в токе кислорода; 4 — напрон в токе кислорода

рым следует глубокий распад и потеря растворимости полимером. Потеря растворимости полимером может служить доказательством того, что преобладающим в исследованных условиях является процесс структурирования.

Во всех случаях после нагревания ПГМАА определяли азот в полимере и, поскольку процентное содержание его не изменялось, а потеря в весе составляла значительную величину, можно полагать, что наряду с другими летучими продуктами распада отщепляются и азотсодержащие соединения.

В табл. 3 приведены результаты элементарного анализа, определенные для исходного полимера и для полимера, подвергнутого термоокислительному воздействию при 200° в течение четырех часов.

Таблица 3
Элементарный состав ПГМАА

Элементарный состав	C	H	N	O
Расчетные данные	63,72	9,73	12,38	14,16
Данные анализа:				
а) до нагревания	61,60	9,70	12,23	16,50
б) после нагревания	62,73	9,53	12,14	15,60

Как видно из данных, приведенных в табл. 3, элементарный состав ПГМАА после прогрева мало изменяется: содержание азота и водорода почти не изменяется, увеличивается содержание углерода за счет умень-

шения содержания кислорода. Это показывает, что распад ПГМАА, по-видимому, протекает по схеме, аналогичной распаду ПКА, с отщеплением летучих продуктов, эквивалентных составу звена.

в) Волокна из полиамидов. Волокна из полиамидов (анид и капрон) подвергали термическому и термоокислительному воздействию при различных температурах разное время в среде азота и кислорода. Результаты определения вязкости 0,5-%-ных растворов волокон в трикрезоле, а также изменения физико-механических показателей после термического и термоокислительного воздействия приведены в табл. 4 и на рис. 3.

Как видно из приведенных в табл. 4 данных, как для полимеров, так и для волокон из них термическое воздействие приводит к повышению вязкости 0,5%-ных растворов волокон в трикрезоле, термоокислительное — к уменьшению вязкости. Можно высказать предположение, что (в условиях проведенного эксперимента) при термическом воздействии преобладающим является процесс структурирования, при термоокислительном — деструкция. Дальнейшее нагревание полiamидных волокон при температурах выше 200° приводит к получению перастворимого продукта, причем для капрона это наступает раньше, чем для анида (табл. 4), по-видимому, в результате присутствия мономера, способствующего преобладанию процесса структурирования. Как видно из данных, приведенных в табл. 4, волокно анид более устойчиво к температурным воздействиям, чем волокно капрон. Меньшую устойчивость капрона к действию высоких температур также, вероятно, следует связать с присутствием мономера в волокне.

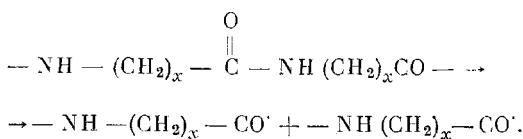
На основе известных ранее литературных данных и наших экспериментальных результатов можно предположительно высказать некоторые соображения о механизме распада полиамидов, который обусловлен разрывом слабых связей С — N с образова-

Габлициа

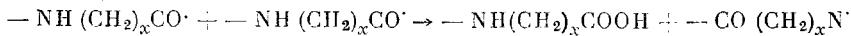
Изменение свойств полимерных скелетов после термического и термоокислительного воздействия

Анти		Капрон				
в азоте		в кислороде				
Физико-механические показатели	Физико-механические показатели				Физико-механические показатели	
	вязкость, η у浊	разр. линия, км	удлинение, %	число двойных изгибов	вязкость, η у浊	разр. линия, км
Фенолпарафина, °С						
Исх.	0,576	59,3	16,8	2189	0,729	17,3
160	0,578	59,6	19,5	2157	0,734	29,6
170	0,582	59,8	23	2131	0,805	24,3
180	0,621	58,9	23,2	2142	0,867	24,4
200	0,692	57,3	23,2	2322	48,2	43,3
210	—	53,4	22,7	2440	0,274	25,0
220	—	51,3	22,0	2420	—	—

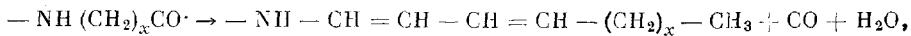
нием свободных радикалов типа



Образовавшийся радикал отрывает от молекулы полиамида наиболее подвижный атом водорода, регенерируя активный центр R' :



Вероятны и другие схемы развития процесса с рекомбинацией радикалов с образованием двойной связи, например



что может подтверждаться изменением окраски полиамида, обычно обусловливаемой образованием сопряженных двойных связей. По-видимому,

эта рекомбинация может осуществляться и в межмолекулярных реакциях, о чем свидетельствует потеря растворимости полимером вследствие структурирования.

Из приведенных данных по исследованию изменения свойств различных полимеров под действием тепла в инертной среде и в среде кислорода можно сделать общий вывод, относящийся ко всем исследованным полимерам, что существенные изменения в химических и физико-механических свойствах полимеров и волокон из них связаны с окислительными процессами, а тепло инициирует этот процесс. Исходя из такого вывода, можно более рационально подойти к решению проблемы стабилизации полимеров и волокон из них.

О некоторых подходах к решению этой проблемы будет сделано отдельное сообщение. Выше уже была отмечена важность физических явлений старения полiamидных волокон в процессе их эксплуатации.

В связи с этим изучены термомеханические свойства полiamидных волокон в широком диапазоне температур как исходных, так и подвергнутых длительному воздействию высоких температур в различных условиях.

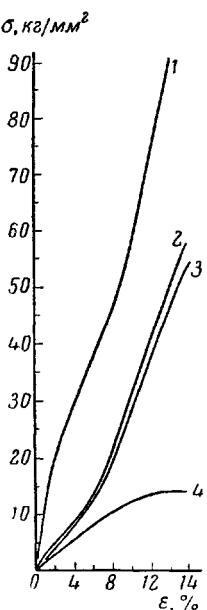
На рис. 4 и 6 показаны кривые изменения прочности и деформации волокон анид и капрон, снятые на приборе Поляни для температур испытания от -80° до 200° . Как видно из этих данных, волокна анид и капрон не являются теплостойкими и в диапазоне температур от -80° до 200° изменяют свои механические свойства в несколько раз с ясно выраженным явлением повышения жесткости, характеризуемым возрастанием начального модуля и прочности при низких температурах и значительным размягчением волокна с повышением эластических свойств при температурах, близких к температуре плавления кристаллической фазы.

Рис. 4. Механические свойства волокна анид (производственный образец):

1—при -80 ; 2—при 20 ;
3—при 100 ; 4—при 200°

Эти явления своеобразной тепловой аморфизации полiamидных волокон особенно наглядно проявляются в случае предварительного прогрева их в инертной среде (азоте) при температурах, близких к температурам плавления кристаллической фазы без изменения их фазового состояния.

На рис. 5 и 7 показаны кривые изменения прочности и деформации волокна анид и капрон, подвергнутых предварительному прогреву при различных



температурах в среде азота и воздуха, из которых отчетливо видно, что прогрев в инертной среде приводит к значительным устойчивым возрастаниям у

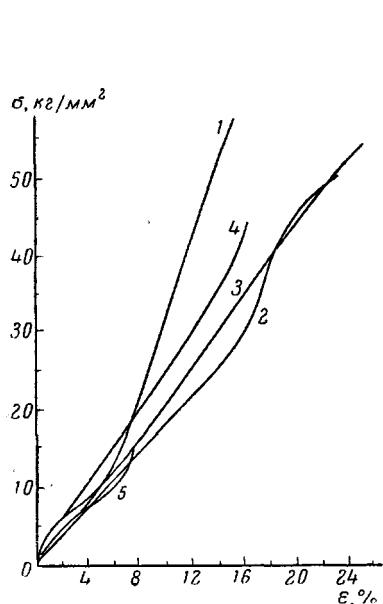


Рис. 5. Механические свойства волокна анид, подвергнутого термическому и термоокислительному воздействиям. Температура испытания 20°

1 — исходный образец; 2 — прогретый в токе азота при 170°; 3 — то же при 210°; 4 — прогретый на воздухе при 170°; 5 — то же при 210°

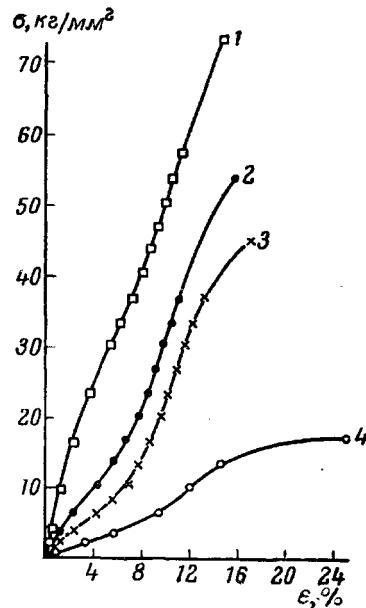


Рис. 6. Механические свойства волокна капрон (производственный образец):

1 — при 80; 2 — при 20; 3 — при 100; 4 — при 200°

волокна разрывных удлинений при практически полном сохранении исходной прочности, тогда как прогрев в воздушной среде вызывает необратимые потери прочности. Поскольку этот процесс в значительной степени обратим в диапазоне времени опыта и температуры и, следовательно, не должен быть связан с необратимыми химическими изменениями в полимере, изменение механических свойств при этих температурах и времени опыта является результатом структурных превращений в полимере, характеризуемых релаксационными процессами, которые по своим следствиям и, возможно, по своей природе подобны тепловой аморфизации при температурах, близких к температуре плавления кристаллов, и явлению стеклования при температурах ниже температур появления эластических свойств у полимерных кристаллов.

Сейчас, когда выяснилось четкое раздвоение структурной картины [14, 15] полимеров на части, связанные с молекулярной (первичной) структурой, обусловленной фазовым состоянием полимера, строго зависящим от температуры, и надмолекулярной (вторичной) структурой, обусловленной, по-видимому, не термодинамиче-

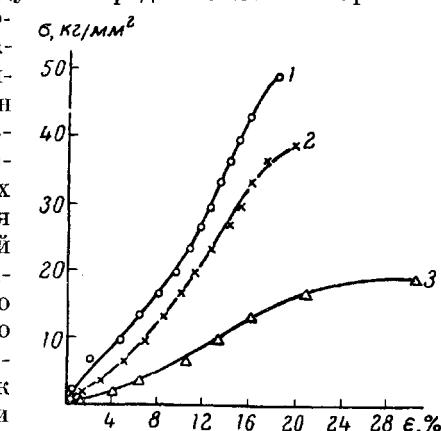


Рис. 7. Механические свойства волокна капрон, прогретого в течение 8 час. при 150° на воздухе:

1 — испытание производилось при 20; 2 — при 100; 3 — при 200°

скими, а кинетическими причинами и поэтому способными проявляться в широком интервале температур, наблюдаемые явления устойчивого резкого изменения эластических свойств полиамидных волокон при прогреве и охлаждении могут объясняться структурными превращениями во вторичной структуре.

Эти структурные превращения возможны за счет переориентировки в расположении кристаллических участков, или изменения формы вторичных фибропллярных структур, что в условиях высокой степени ориентации обоих видов структурных элементов в волокне может приводить к неравновесным, но длительно устойчивым эффектам изменения механических свойств.

Для окончательного выяснения механизма этого явления своеобразной тепловой аморфизации кристаллических структур необходимы дополнительные исследования, но не зависимо от их исхода необходимо предположить, что механические свойства ориентированных кристаллических полимеров обусловлены не их фазовым состоянием, а, по-видимому, вторичной падмолекулярной структурой.

Обнаруженное в работе явление устойчивой тепловой аморфизации волокон должно быть общим характерным свойством всех кристаллических полимерных волокон с высокой ориентацией.

Выводы

- Проведено исследование термического и термоокислительного воздействия на поликарбонат, полигексаметиленадипинамид и волокон из них.

- Показано, что существенные изменения в химических и физико-механических свойствах полимеров и волокон из них связаны с окислительными процессами, а температура ускоряет эти процессы.

- Проведено исследование изменения термомеханических свойств полиамидных волокон в различных условиях в широком интервале температур.

- Обнаружено явление своеобразной тепловой аморфизации у кристаллических полимерных волокон с высокой ориентацией, приводящей к устойчивому повышению эластических свойств волокна без изменения его фазового состояния.

- Дано предположительное объяснение этому явлению с точки зрения структурных превращений, происходящих в молекулярной и надмолекулярной структурах ориентированных кристаллических волокон.

Всесоюзный
научно-исследовательский институт
искусственного волокна

Поступила в редакцию
18 I 1960

ЛИТЕРАТУРА

- G. A ch hammer, W. Reinhardt, M. K line, J. Appl. Chem., **1**, 301, 1951.
- O. Urbancova, Chem. prumysl., **5**, 78, 1955.
- I. Gundavda, J. Text. Inst., **5**, 298, 1956.
- В. В. Коршак, Г. Л. Слонимский, Е. С. Кронгауз, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1958, 221.
- O. Gudman, J. Polymer Sci., **13**, 175, 1954.
- С. Р. Рафиков, Р. А. Сорокина, Высокомолек. соед., **1**, 549, 1959.
- F. Steiger, Text. Res. J., **27**, 459, 1957.
- I. V. Illingworth, J. Text. Inst., **44**, 334, 1953.
- З. А. Роговин, Б. А. Каргин, В. Смирнов, Текстильная пром-сть, 1941, № 3, 40.
- A. Ayster, Milland Textilber., **11**, 1138, 1956.
- K. Molaren, J. Soc. of Dyers and Colorists, **72**, 527, 1956.
- G. Klust, Textile Praxis, 1957, № 3, 233.

13. Н. В. Михайлов, Л. Г. Токарева, В. С. Клименков, Коллоиды. ж., 18, 578, 1956.
14. В. А. Кагрин, Г. А. Корецкая, Высокомолек. соед., 1, 1721, 1959.
15. П. В. Козлов, В. А. Кабапов, А. А. Фролова, Высокомолек. соед., 1, 324, 1959.

INVESTIGATION OF THE AGING MECHANISM OF SYNTHETIC FIBERS.

I. A STUDY OF THERMAL AND THERMOÖXIDATIVE REACTIONS OF POLYAMIDES AND OF THEIR FIBERS

N. V. Mikhailov, L. G. Tokarera, M. V. Kovalera

S u m m a r y

Experimental data on the thermal and thermoöxidative reactions of polycapramide, polyhexamethyleneadipamide and of their fibers have shown that significant changes in the chemical and physico-mechanical properties of the polymers and fibers are due to the oxidation processes and that the latter are accelerated by a rise in temperature.

A unique thermal amorphization has been revealed in the case of highly oriented crystalline polymers. A tentative explanation of this phenomenon has been advanced in terms of the structural transformations taking place in the molecular and associative structures of the oriented crystalline fibers.