

**ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПОГЛОЩЕНИЯ КИСЛОРОДА
В ПРОЦЕССЕ ТЕРМООКИСЛЕНИЯ ПОЛИКАПРОАМИДА
И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СРОКОВ ЕГО ХРАНЕНИЯ**

Неверов А. Н., Николаев Г. А.

Изучение процессов термоокисления полимерных материалов, в том числе и полиамидных, имеет большое практическое значение для решения задач, связанных с выбором режимов их переработки, а также для установления гарантийных сроков хранения и эксплуатации изделий из них.

К сожалению, вопросу изучения кинетики окисления полиамидов при относительно невысоких, но, как правило, являющихся эксплуатационными температурах (до 423–453 К), посвящено незначительное число

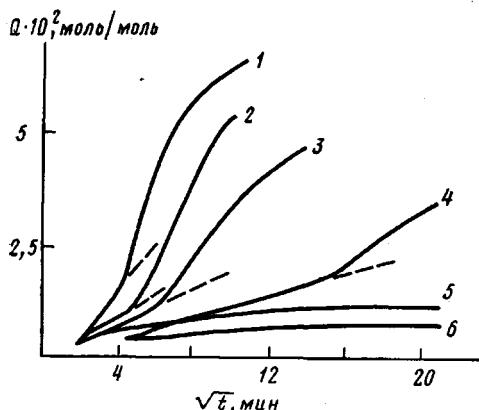


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода (1–4) и азота (5, 6) пленкой ПК-4 при 423 (1, 5), 443 (2), 403 (3, 6), 393 К (4)

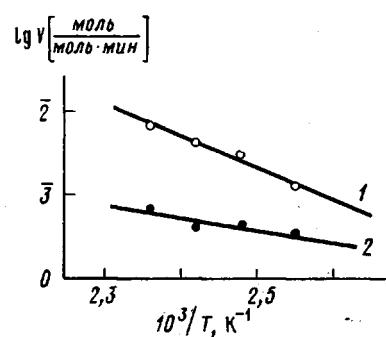


Рис. 2. Температурные зависимости начальной скорости поглощения газа при старении пленки ПК-4 в среде кислорода (1) и азота (2)

работ [1]. Установлено, что кинетические кривые поглощения кислорода полиамида можно отнести к автозамедленному типу [2]. Однако до настоящего времени имеются различные мнения о наличии или отсутствии периодов индукции при окислении полиамидов [3–5].

Цель данной работы — исследование кинетики термоокисления поликацапроамида для установления возможности прогнозирования сроков хранения и эксплуатации полиамидных материалов и изделий на их основе, исходя из температурной зависимости их «индукционных периодов окисления», определенных тем или другим способом.

Исследовали полиамидную пленку ПК-4 (ТУ 84-73-69), представляющую собой продукт полимеризации ϵ -капролактама с использованием в качестве катализатора солей АГ. Толщина пленки составляла 60 мкм.

Для изучения кинетики термоокислительной деструкции образцы пленки окисляли в интервале температур 393–423 К на специальной установке с горизонтальным капиллярным манометром, позволяющим следить за скоростью поглощения газа в реакционной системе [4]. Давление газа в системе составляло 21 КПа, павеска полимера 0,05–0,1 г. Чувствительность установки по поглощенному газу $2,5 \cdot 10^{-8}$ м³. Исходя из кинетических кривых поглощения кислорода определяли величину индукционного периода окисления. Для определения степени изменения физико-механических свойств материала термоокислению подвергали также пленки в виде образцов типа «двухсторонняя лопатка» с длиной рабочей части 18 мм. До и после старения для этих образцов определяли показатели прочностных и деформационных свойств. Растижение проводили на установке типа Поляни, снабженной тензометрической системой для автоматической регистрации кривых деформации. Скорость деформирования составляла $1,7 \cdot 10^{-3}$ м/с, температура испытания 395 К.

На рис. 1 приведены кинетические кривые поглощения кислорода и азота-образцами пленки ПК-4 при различных температурах. Начальный

участок кривых поглощения кислорода в координатах $Q-t^n$ описывается уравнением прямой, при этом с ростом температуры начальная скорость поглощения газов растет (рис. 2). Эффективная энергия активации этого процесса составляет для кислорода 77, для азота 31 кДж/моль.

Поглощение кислорода представляет собой уже на начальной стадии, по-видимому, суммарный процесс физической сорбции и взаимодействия газа с полимером, о чем свидетельствует также более высокое значение величины энергии активации этого процесса по сравнению с поглощением азота, где взаимодействия с полимером не происходит.

По мере протекания процесса наблюдали отклонение кинетической кривой поглощения кислорода от линейной зависимости в сторону увеличения скорости поглощения, что свидетельствует о преимущественном протекании в этих условиях взаимодействия полимера с поглощенным газом. Таким процессом, очевидно, является процесс термоокисления, имеющий автокатализический характер, о чем свидетельствует S-образный характер кривых поглощения кислорода и наличие периода индукции, сокращающегося с ростом температуры

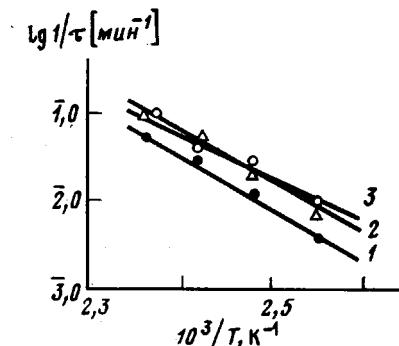


Рис. 3

Рис. 3. Аррениусовская зависимость величины индукционного периода окисления (1) и времени старения до начала снижения прочности (2) и уменьшения разрывных удлинений на 20% (3) для пленки ПК-4

Рис. 4. Зависимость предела прочности при растяжении (1–5) и относительного удлинения при разрыве (6–10) пленки ПК-4 от времени старения в среде кислорода (1–4, 6–9) и азота (5, 10) при температурах 423 (1, 5, 6, 10), 413 (2, 7), 403 (3, 8), 393 К (4, 9) (значения показателя прочности даны в расчете на истинное сечение, т. е. на сечение в момент разрыва)

окисления (рис. 1). Автокатализический механизм процесса окисления полиамида связан с наличием вырожденного разветвления цепей, обусловленного распадом гидроперекисей [6].

Характер кривой поглощения азота образцами пленки ПК-4 (рис. 1, кривые 5, 6) во всем исследованном нами диапазоне времени старения свидетельствует лишь о протекании процесса физической сорбции и отсутствии автокатализического процесса взаимодействия полимера с поглощаемым газом. Это подтверждает предположение о том, что для кинетической кривой поглощения кислорода отклонение ее от линейной зависимости в сторону увеличения скорости поглощения газа связано с протеканием автокатализического окисления полиамида.

В связи с этим можно сказать, что время, соответствующее началу отклонения кинетической кривой поглощения кислорода от линейной зависимости в сторону большего количества поглощенного газа, является

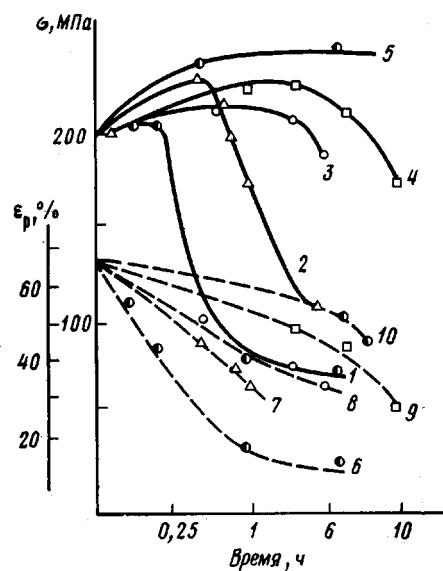


Рис. 4

началом автокаталитического процесса окисления и может определяться как время индукционного периода окисления. Зависимость величины таким образом определенного индукционного периода окисления образцов пленки ПК-4 от температуры представлена на рис. 3 (кривая 1).

Наглядным подтверждением того, что второй (нелинейный) участок кривых поглощения кислорода связан с процессом интенсивного окисления, являются результаты изучения изменений показателей физико-механических свойств пленки в результате окисления.

На рис. 4 представлены данные, характеризующие изменение величины предела прочности при растяжении и относительного разрывного удлинения образцов пленки ПК-4 от длительности ее окисления при различных температурах. Как следует из полученных результатов (относительная ошибка определения средних величин $\sim 5\%$), в пределах индукционного периода окисления не наблюдается существенного снижения прочностных характеристик материала, а наоборот, происходит некоторое увеличение прочности, обусловленное, как было показано в одной из работ [1], протекающими при действии повышенных температур структурными переходами и повышением степени кристалличности полимера. Старение пленки в условиях автокаталитического окисления в течение времени, превышающего время индукционного периода окисления при данной температуре, приводит к снижению ее прочностных показателей. Величина разрывных удлинений при всех температурах и временах старения монотонно снижается, при этом скорость этого снижения выше в случае старения полимера при более высоких температурах. Наблюдаемое монотонное снижение показателя разрывного удлинения связано как с протеканием термодеструкции, так и структурными превращениями в материале под действием температуры, о чем свидетельствует наблюдающееся уменьшение величины разрывных удлинений в случае термостарения образцов пленки в среде азота, где процессы термоокисления в исследуемых условиях практически отсутствуют. Однако скорость уменьшения показателя разрывных удлинений при старении материала в азоте значительно меньше, чем при термоокислении в среде кислорода в тех же температурных условиях.

По результатам физико-механических испытаний по изменению соответствующих показателей было рассчитано время до начала изменения того или иного свойства материала (или изменения его на какую-то определенную величину). Это время по существу соответствует времени индукционного периода старения, так как в пределах этого времени не наблюдали заметного изменения исследуемых свойств. Результаты этих расчетов, а также данные по определению индукционных периодов окисления, рассчитанных по поглощению кислорода, были использованы для построения их температурной зависимости ($\lg \tau = f(1/T)$) и расчета эффективной энергии активации процессов, протекающих при термоокислении и приводящих к изменению различных характеристик материала (рис. 3).

В качестве критерия, характеризующего изменение прочностных свойств материала, было выбрано время начала снижения показателя прочности, а для величины деформационных свойств — снижение показателя разрывного удлинения пленки на 20%.

Следует отметить, что температурная зависимость величины индукционного периода начала автокаталитического окисления, определенная по кривым поглощения кислорода (с момента отклонения кривой в сторону увеличения скорости поглощения), достаточно близка аналогичной зависимости индукционного периода, определенного по изменению величины разрывных удлинений.

На основании полученных данных рассчитаны величины эффективной энергии активации процессов старения, результатом протекания которых являются те или иные изменения свойств. Величина эффективной энер-

гии активации, рассчитанная по индукционному периоду, определенному по кинетическим кривым поглощения кислорода, составляет 115 кДж/моль, по степени изменения деформационных свойств 112 кДж/моль, по изменению прочностных характеристик 133 кДж/моль.

Наличие аррениусовой зависимости между величиной индукционного периода и температурой старения дает возможность провести графический расчет сроков эксплуатации или хранения исследуемого материала путем экстраполяции этой зависимости в область более низких температур, соответствующих усредненным температурным условиям хранения или эксплуатации.

Полученные данные свидетельствуют о том, что параметром, наиболее чувствительным к процессам старения, является величина разрывных удлинений. Так, экстраполяцией температурной зависимости изменения этого показателя на среднюю температуру хранения установлено, что снижение величины разрывного удлинения пленки ПК-4 на 20% должно произойти через 5,2 года хранения материала при температуре 293 К. Результаты проведенных натурных испытаний подтвердили полученные расчеты: после 5 лет хранения в лабораторных условиях ($T_{xp}=295$ К) величина разрывных удлинений снизилась на 20–22 %.

Величина определенного по поглощению кислорода индукционного периода окисления пленки ПК-4 при температуре 293° достаточна велика и составляет 42 года, что свидетельствует о преимущественном протекании в этих условиях процессов структурных превращений (вызывающих изменения физико-механических свойств) и медленном протекании окислительных процессов. Это подтверждается также некоторым увеличением прочности материала в результате пятилетнего хранения его в лабораторных и складских условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коварская Б. М., Блюменфельд А. Б., Левантовская И. И. Термическая стабильность гетероцепочных полимеров. М.: Химия, 1977, с. 24.
2. Kelleher R. G. J. Appl. Polymer Sci., 1966, B, 10, S. 843.
3. Левантовская И. И., Язиковская М. П., Доброхотова М. К., Коварская Б. М., Власова К. Н. Пласт. массы, 1963, № 3, с. 19.
4. Михайлов Н. В., Ефремов В. Я., Лисицын А. П. Высокомолек. соед. Б, 1969, т. 11, № 8, с. 586.
5. O. Faserforsch. und Textiltech., 1968, B, 19, № 6, S. 285.
6. Фомина Л. Л., Михальцева Т. В. Пласт. массы, 1970, № 9, с. 55.

Поступила в редакцию
25.XII.1980

УДК 541.64:539.2

О ВЗАИМОСВЯЗИ ПОЛИМОРФИЗМА ПОЛИ-1,4-бис-(β -ГИДРОКСИЭТОКСИ) ФЕНИЛЕНАДИПАТА И СТРУКТУРЫ 1,4-бис-(β -ГИДРОКСИЭТОКСИ)ФЕНИЛЕНА

Маклаков Л. И., Вылегжанина Н. Н.

Для изучения явления полиморфизма и его связи с конформационными изменениями в молекуле поли-1,4-бис-(β -гидроксиэтокси)фениленадипата (ПФА) были проведены полный анализ колебаний одного из его исходных соединений 1,4-бис-(β -гидроксиэтокси)фенилена (*n*-диола) и расчет нормальных колебаний фрагмента ПФА, включающего гликольный участок. Сравнение экспериментальных и рассчитанных частот колебаний