

УДК 541.64:543.943

**НЕОДНОРОДНАЯ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ
ПРИ ТЕПЛОВОМ СТАРЕНИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ
В БЛОКЕ**

Васильев В. А., Кудрявцева Г. А., Павлов Н. Н.

Исследовано изменение ММ и содержания концевых групп COOH и NH₂ при тепловом старении в диапазоне температур 50–160° блоков алифатических ПА и показано, что наибольшие изменения этих характеристик происходят в поверхностном слое толщиной 200–300 мкм вследствие термоокислительной деструкции. Установлено удовлетворительное соответствие между рассчитанной и экспериментально найденной величиной окисленного слоя. Наряду с термоокислением в образцах ПА-6 обнаружена дополнительная конденсация, которая сопровождается увеличением ММ, наиболее отчетливо проявляющимся в центральной части образца.

Большинство опубликованных результатов по исследованию термоокислительной деструкции ПА получено на образцах с высокоразвитой поверхностью в виде пленок, волокон или порошка [1, 2]. При использовании ПА как конструкционного материала толщина стенки изделия, изготавливаемого методами литья под давлением, достигает нескольких миллиметров. Поэтому изменение свойств полимера может зависеть от диффузии кислорода. В связи с этим возникает задача вычисления функции распределения его концентрации $c(x, \tau)$ по объему образца при длительном тепловом старении на воздухе. Очевидно, что c определяется не только диффузией кислорода из окружающей среды, а зависит и от его расходования в реакции окисления. Вступая во взаимодействие с реакционноспособными центрами полимерной молекулы, кислород, продифундировавший в объем полимерного образца, расходуется, в результате чего устанавливается квазистационарное распределение его по толщине L образца. При этом за время τ_i образуется слой толщиной $l < (L/2)$, в котором сосредоточена основная доля продифундированного кислорода в образце. По мере расходования реакционноспособных центров полимера в слое толщиной l последний передвигается с некоторой скоростью v_i в глубь образца. При оценке величин l , τ_i и v_i достаточно ограничиться одновременной задачей, в которой образец можно считать бесконечной плоскопараллельной пластиной толщиной L .

Уравнение диффузии кислорода с учетом реакции окисления может быть записано в виде [3]

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - kn c \quad (1)$$

с граничными условиями $c(x, 0) = c_0$, $c(0, \tau) = c(L, \tau) = c_0$, где c – концентрация кислорода в образце; n – концентрация реакционноспособных центров, с которыми взаимодействует кислород; D – коэффициент диффузии; k – константа скорости реакции поглощения кислорода; c_0 – растворимость кислорода в ПА; x – текущая координата по толщине образца.

В правой части уравнения (1) первый член определяет скорость диффузии кислорода, а второй – скорость его химической реакции с полимером.

Для оценки величин l , τ_i и v_i по уравнению (1) необходимо располагать численными значениями D , k и c_0 . Значения D и c_0 рассчитывали

по методике [4], а значение k оценено из результатов кинетических исследований термоокисления ПА-6 в интервале температур 130–200° [5]. Принимая, что начальная скорость поглощения кислорода $c_{0(H)}=kn_0c_0$, имеем $k=c_{0(H)}/n_0c_0$. Подставив это выражение для константы k в уравнение (1), получим

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{c_{0(H)}}{c_0 n_0} cn \quad (2)$$

с граничными условиями $c(x, 0)=c_0$; $n(x, 0)=n_0$; $c(0, \tau)=c(L, \tau)=c_0$. При достижении квазистационарного распределения концентрации кислорода в образце имеем

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \approx D \frac{c_0}{l^2} \text{ и } \frac{c_{0(H)}}{c_0 n_0} cn \approx c_{0(H)}$$

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} \approx c_0 / \tau_{0(l)},$$

где $\tau_{0(l)}$ — время, за которое в слое толщиной l израсходуются практически все реакционноспособные центры. Если допустить, что при этом слой передвигается слева направо, то тогда на его левой границе $c=c_0$, а на правой $c=0$. Очевидно, что на левой границе слоя концентрация групп, взаимодействующих с кислородом, равна 0, на правой $n=n_0$. Если этот процесс в слое толщиной l происходит за время $\tau_{0(l)}$, то слой передвинется на расстояние l и концентрация кислорода на бывшей правой границе слоя изменится от 0 до c_0 за время $\tau_{0(l)}$, следовательно, $\frac{\partial c}{\partial \tau} \approx \frac{c_0}{\tau_{0(l)}}$. При-

няв, что $\tau_{0(l)} \approx n_0/n_v$ (n_v — скорость «выгорания» групп, реагирующих с кислородом), и положив ее равной $c_{0(H)}$, получим $\tau_{0(l)} \approx n_0/c_{0(H)}$ и $\frac{\partial c}{\partial \tau} \approx \frac{c_0 c_{0(H)}}{n_0}$. В окончательном виде имеем

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} \approx \frac{c_0 c_{0(H)}}{n_0}, \quad D \frac{\partial^2 l}{\partial x^2} \approx D \frac{c_0}{l^2}, \quad \frac{c_{0(H)}}{c_0 \cdot n_0} cn \approx c_{0(H)} \quad (3)$$

После подстановки уравнений (3) в уравнение (2) получим $c_0 c_{0(H)}/n_0 \approx D(c_0/l^2) - c_{0(H)}$ или $Dc_0/l^2 \approx c_{0(H)}(1 - c_0/n_0)$, а так как $c_0/n_0 \ll 1$, то $Dc_0/l^2 \approx c_{0(H)}$.

Таким образом, представляется возможным вычислить величину слоя, содержащего квазиравновесную концентрацию кислорода

$$l \approx \sqrt{\frac{Dc_0}{c_{0(H)}}} \quad (4)$$

Далее можно оценить величину τ_i и v_i : $\tau_i \approx \tau_i + \tau_{D(l)}$; $v_i \approx l/\tau_{0(l)}$, где τ_i — время, в течение которого израсходуется первоначально растворенный кислород; $\tau_{D(l)}$ — время установления слоя толщиной l только за счет диффузии кислорода.

Исходя из изложенных теоретических представлений изучали изменение ММ и количества концевых групп в процессе теплового старения в интервале температур 50–160° алифатических ПА промышленных марок: ПА-6 (ОСТ 6-06-С9-76), ПА-610 (ГОСТ 10589-73), ПА-12 (ОСТ 6-05-425-76).

Все определения проводили в слоях, срезаемых с поверхности образцов в форме диска диаметром 50 и толщиной 3 мм, полученных методом литья под давлением. Максимальная продолжительность теплового старения 4500 ч. Для сравнения были проведены аналогичные определения после длительного нагревания образцов в среде гелия.

ММ определяли вискозиметрическим методом, используя в качестве растворителя свежеперегнанный *m*-крезол. Величину ММ рассчитывали по формулам для ПА-6 $[\eta] = 2,35 \cdot 10^{-3} \bar{M}_v^{0,62}$, для ПА-12 $[\eta] = 1 \cdot 10^{-3} \bar{M}_v^{0,7}$ и для ПА-610 $[\eta] = 1,35 \cdot 10^{-4} \bar{M}_n^{0,98}$ [6, 7], где \bar{M}_v — средневязкостная ММ, \bar{M}_n — среднечисленная ММ, $[\eta]$ — предельное число вязкости.

Для пересчета \bar{M}_n в \bar{M}_v использовали следующую зависимость [8]:

$$\bar{M}_v = \bar{M}_n \left[(B+1) / \frac{\Gamma(a+B+2)^{1/a}}{\Gamma(B+2)} \right]^{-1},$$

где B и a – параметры, характеризующие данную систему полимер – растворитель; Γ – гамма-функция.

Количественное определение NH_2 -групп в ПА-6 проводили титрованием HClO_4 в метаноле растворов полимеров в смеси фенол – вода [9]. Определение COOH -групп проводили титрованием спиртовой щелочью раствора полимера в смеси $\text{LiCl} : \text{CH}_3\text{OH}$.

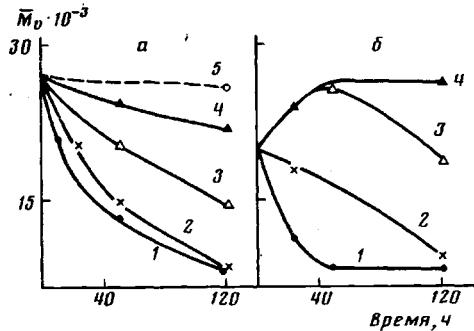


Рис. 1

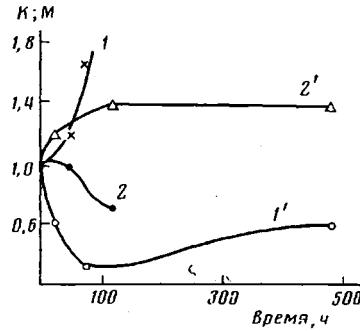


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика снижения ММ в процессе старения при 140° на различных расстояниях от поверхности образца ПА-12 (а) и ПА-6 (б): 1 – 100, 2 – 200, 3 – 300, 4 – 400, 5 – 500 мкм

Рис. 2. Влияние низкомолекулярных примесей на величину индекса K расплава ($1, 1'$) и ММ ($2, 2'$) в процессе старения при 120° ПА-6: 1, 2 – образцы очищены экстракцией; $1', 2'$ – образцы, содержащие 8,8 вес.% ϵ -капролактама

На рис. 1 показано изменение ММ в различных слоях образцов из ПА-12 и ПА-6. Из рис. 1, а и б видно, что наиболее интенсивно ММ снижается в поверхностном слое независимо от марки исследуемого ПА. При удалении от поверхности ПА-12 величина снижения ММ уменьшается и в слоях, расположенных на глубине 400 мкм и более, процесс прекращается. В образцах ПА-6 отмечено увеличение ММ в слоях, удаленных от поверхности более чем на 300 мкм.

Экспериментально определенная и рассчитанная по уравнению (4) (табл. 1) величина слоя, содержащего квазиравновесную концентрацию кислорода, удовлетворительно совпадают. Увеличение ММ в слоях, расположенных на расстоянии $l > 300$ мкм от поверхности образцов ПА-6, обусловлено, по-видимому, дополнительной конденсацией в твердой фазе [10]. Вероятность этого процесса, по нашему мнению, обусловливается двумя обстоятельствами: во-первых, товарный ПА-6 содержит до 1 вес.% низкомолекулярных примесей, в составе которых до 0,4 вес.% приходится на долю мономерного ϵ -капролактама; во-вторых, при определенных условиях возможно взаимодействие концевых групп макромолекул, что сопровождается увеличением ММ.

Таблица 1

Влияние температуры старения на диффузионные параметры термоокисления ПА-6

T°	$D \cdot 10^5, \text{ см}^2/\text{с}$	$c_0 \cdot 10^7, \text{ моль}/\text{см}^3$	$l, \text{ мкм}$	$\tau_l, \text{ мин}$	$v_l \cdot 10^4, \text{ мкм}/\text{мин}$
70	0,09	5,1	1100	240	2,5
100	0,42	4,8	770	30	16,7
120	1,1	4,6	670	9	50,0
140	2,4	4,5	580	3	125,0
160	5,1	4,4	490	1	333,0

Для выяснения возможного участия в реакции дополиконденсации ϵ -капролактама провели тепловое старение гранул двух типов: содержащих повышенную концентрацию ϵ -капролактама и очищенных экстракцией, полноту которой контролировали спектрофотометрически. Как следует из рис. 2, характер изменения ММ и индекса расплава экстрагированных гранул указывает только на интенсивную деструкцию. В незэкстрагированных гранулах в начале процесса теплового старения преобладает дополиконденсация, что подтверждает увеличение ММ и снижение индекса расплава. По-видимому, при тепловом старении образцов ПА-6, полученных литьем под давлением, реализуются оба процесса одновременно, причем в поверхностных слоях с высоким содержанием кислорода.

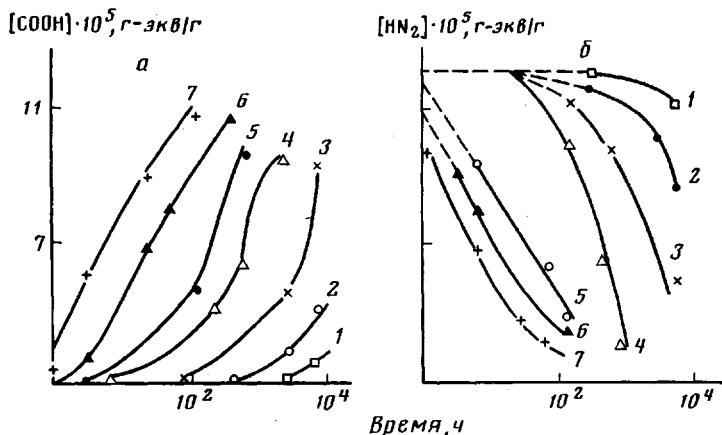


Рис. 3. Кинетика изменения концентрации концевых групп СООН (а) и NH₂ (б) в поверхностном слое образца ПА-6 в процессе старения при 50 (1), 70 (2), 80 (3), 100 (4), 120 (5), 140 (6) и 160° (7)

преобладает деструкция, а в слоях, более удаленных от поверхности, преобладает дополиконденсация. Одновременным протеканием двух разнонаправленных процессов, по-видимому, можно объяснить наличие максимума на кривой зависимости ММ от времени старения, определенной для слоя, расположенного на глубине 300 мкм. При тепловом старении образцов ПА-12 и ПА-610 подобные процессы не обнаружены, что можно объяснить практически полным отсутствием низкомолекулярных примесей в этих полимерах в исходном состоянии. Таким образом, можно считать, что наиболее интенсивно процессы термоокислительной деструкции проходят в поверхностных слоях.

Об интенсивном развитии термоокислительной деструкции в поверхностных слоях свидетельствуют результаты, приведенные на рис. 3, а. По мере удаления от поверхности образца к центру процесс увеличения содержания концевых COOH-групп замедляется и в центральной части образца вообще не идет, что подтверждает связь между реакциями окисления кислородом воздуха и увеличением содержания концевых COOH-групп.

Одновременно проведенное определение содержания NH₂-групп (табл. 2, рис. 3, б) показало, что их количество в процессе старения уменьшается, причем скорость этого процесса также зависит от глубины слоя. Уменьшение содержания концевых NH₂-групп сопровождается выделением газообразного амиака, который улавливали 0,01 н. раствором серной кислоты. На основании установленного удовлетворительного соответствия между количеством выделившегося амиака и убылью концевых NH₂-групп можно заключить, что в данном случае протекает реакция взаимодействия концевых NH₂-групп [11, 12]. Несколько более высокая скорость убыли NH₂-групп, характерная для поверхностных слоев, по нашему мнению, может быть объяснена повышением молекулярной подвижности вследствие снижения ММ, обусловленного термоокислительными процессами в этих слоях. Рассчитанные значения эффективной энергии

Таблица 2

**Изменение содержания концевых групп COOH и NH₂ в ПА-6
при тепловом старении (160°, 120 ч) от глубины слоя**

Расстояние от поверхности образца, мкм	[COOH] · 10 ⁵ , г-экв/г	[NH ₂] · 10 ⁵ , г-экв/г
В исходном состоянии	3,0	5,6
100	10,5	1,5
200	7,8	1,5
300	3,0	2,0
400	3,0	2,7
500	—	2,7
2000 *	3,0	1,9

* После 1440 ч старения при 160°.

Таблица 3

Влияние продолжительности старения при 100° на изменение ММ образцов ПА

Продолже- ние старе- ния, ч	$\overline{M}_v \cdot 10^{-4}$					
	ПА-6		ПА-610		ПА-12	
	I *	II *	I	II	I	II
0	19,5	19,5	27,0	27,0	27,0	27,0
120	16,2	19,5	23,8	25,4	24,3	21,6
360	12,9	18,7	18,9	22,2	19,2	20,0
720	8,8	16,5	12,4	21,6	15,4	18,1

* I — образец не обработан, II — удалена поверхностная оболочка толщиной 800 мкм.

активации процессов снижения ММ, накопления групп COOH и расхода групп NH₂ равны 105±5 кДж/моль.

При изготовлении изделий методом литья под давлением в поверхностных слоях возникают напряжения различной природы [13]. Принимая во внимание, что эти напряжения могут оказывать влияние на термоокислительную деструкцию, провели сравнительное измерение скорости снижения ММ на образцах без наиболее напряженной поверхностной оболочки, которую удаляли механической обработкой. Полученные результаты показали, что в поверхностной оболочке образцов ПА-6 и ПА-610 снижение ММ после старения при 100° значительно выше, чем в центральной части образца (табл. 3). При тепловом старении ПА-12 различия в скорости снижения ММ в поверхностной оболочке и в центральном слое не обнаружено. Это можно объяснить незначительным уровнем напряжений в поверхностном слое образцов ПА-12, что, по-видимому, обусловлено меньшей степенью переохлаждения расплава в пресс-форме вследствие более низкой по сравнению с ПА-6 и ПА-610 температуры плавления этого полимера.

Величина ММ ПА-610 и ПА-12 после старения при 50, 70 и 100° в течение 2·10³ ч в среде гелия сохраняется на уровне исходного значения. Старение ПА-6 в аналогичных условиях сопровождается возрастанием ММ по всему объему образца. Это подтверждает, по нашему мнению, высказанные соображения о конкуренции процессов деструкции и дополнительной конденсации в поверхностных слоях литьевых образцов ПА-6 при их тепловом старении на воздухе.

Известно, что на устойчивость к действию повышенных температур, обусловленную химическими превращениями, оказывает соотношение метиленовых и амидных групп. С этой точки зрения наименее устойчивым

из исследованных в данном случае полимеров должен быть ПА-6, имеющий минимальное соотношение метиленовых и амидных групп. Однако процесс дополиконденсации, по-видимому, в некоторой степени компенсирует изменения, обусловленные термоокислительной деструкцией.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при длительном тепловом старении ПА в среде воздуха определяющим в реакции термоокисления следует считать процесс диффузии кислорода в объем образца. Образование слоя с квазиравновесным содержанием кислорода необходимо учитывать при прогнозировании изменения эксплуатационных свойств изделий из ПА.

Авторы благодарят А. Я. Малкина за обсуждение результатов работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Старение и стабилизация полимеров/Под ред. Неймана М. Б. М.: Наука, 1964, с. 208.
2. Рафиков С. Р., Архипова М. А. В кн.: Тр. Ин-та хим. наук АН КазССР. Алма-Ата: Изд-во АН КазССР, 1970, т. 29, с. 3.
3. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982, с. 195.
4. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976, с. 295.
5. Левантовская И. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МХТИ, 1964. 120 с.
6. Brandrup J., Immergut E. H. Polymer Handbook. N. Y.—L.—Sidney—Toronto: Intersci. Publ., 1975. 1213 p.
7. Griebl W., Larate J. Plast. Verarbeiter, 1967, B. 18, № 12, S. 891.
8. Френкель С. Я. Высокомолек. соед., 1960, т. 2, № 5, с. 731.
9. Аналитическая химия полимеров/Пер. с англ. под ред. Клайна Г. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, т. 1, с. 274.
10. Gaymas R. J. J. Appl. Polymer Sci., 1982, v. 27, № 7, p. 2513.
11. East G. C., Lupton C. J., Truter E. V. Text. Res. J., 1975, v. 45, № 12, p. 863.
12. Kamerbeek B., Kroes G. H., Groll W. In: High Temperature Resistans and Thermal Degradation of Polymer. L.: Publ. Soc. Chem. Ind., 1961, № 13, p. 357.
13. Лапшин В. В. Основы переработки термопластов методом литья под давлением. М.: Химия, 1974, с. 137.

Научно-производственное объединение
«Пластмассы»

Поступила в редакцию
25.II.1985

NONHOMOGENEOUS THERMOOXIDATIVE DEGRADATION DURING HEAT AGEING OF ALIPHATIC POLYAMIDES IN BULK

Vasil'ev V. A., Kudryavtseva G. A., Pavlov N. N.

Summary

The change of MM and amount of end COOH and NH₂ groups during heat ageing in the 50-160° range of aliphatic PA bulk samples has been studied. The most pronounced changes of these characteristics were shown to proceed in the surface layer of the 200-300 mcm thickness as a result of thermooxidative degradation. The satisfactory coincidence of calculated and experimental values of the thickness of the oxidized layer was found. Besides thermooxidation in PA-6 samples the additional condensation was observed accompanied by increasing of MM mostly pronounced in the central part of a sample.