

УДК 541.64:536.4

СТАРЕНИЕ ПОЛИАМИДНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ КОМПЛЕКСНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ФАКТОРОВ ВНЕШНЕЙ СРЕДЫ — ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУР И ВЛАЖНОГО ВОЗДУХА

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

В результате экспериментов по термовлажностному старению ПА-пленок на основе двухосиально-ориентированного ПА-6 в широком диапазоне температур и относительных влажностей установлена корреляция между кинетикой изменения физико-механических показателей исследованных материалов и характером перестройки структуры материалов, а также химическими деструктивными процессами гидролиза и окисления.

Физико-механические свойства ПА зависят от множества факторов внешнего воздействия, важнейшим среди которых является действие влаги, влияющей на прочностные [1, 2], электрические [3], теплофизические [4] свойства, что связано с пластификацией ПА и возможностью гидролиза амидных связей в присутствии воды. Кроме того, алифатические ПА чрезвычайно чувствительны к термоокислению при повышенных температурах [5]. Однако до настоящего времени практически отсутствуют работы по исследованию связи механизма и кинетики физических и химических процессов в ПА, протекающих при совместном действии повышенных температур и влажного воздуха, с кинетикой изменения их макросвойств. Такие исследования представляют основу для надежного прогнозирования сроков сохранения свойств материалов и изделий из ПА во многих реальных условиях эксплуатации и хранения с переменными температурно-влажностными режимами. В связи с этим цель настоящей работы — исследование механизма и кинетики термовлажностного старения ПА-6 и слоевого материала на его основе, а также установление взаимосвязи кинетики изменения физико-механических свойств материалов с характером протекающих в них физико-химических процессов.

Объектами исследования служили две промышленные ПА-пленки: пленка двухосиально-ориентированного ПА-6 толщиной 23 ± 2 мкм; трехслойная пленка толщиной 60 ± 5 мкм, внутренний слой которой идентичен первой пленке, а внешние слои состоят из сополимера ПА-548. Образцы пленок для испытаний на старение вырезали вдоль одного из взаимно перпендикулярных направлений ориентации и высушивали до полного удаления влаги над пятиокисью фосфора (до постоянного веса). Температурно-влажностные режимы (таблица), при которых проводили старение, создавали в экскаторах с насыщенными растворами различных солей, помещая их в термошкафы, либо использовали климатические камеры Faertron. Состаренные пленки перед проведением исследований их структуры и свойств кондиционировали при 45% относительной влажности.

Динамометрические исследования проводили на приборе фирмы «Instron». Образцы для испытаний выбрали в виде двусторонних лопаток с размерами рабочей части $10 \times 4,2$ мм. Скорость растяжения составляла 50 мм/мин, температура 20° .

Изменение веса пленок в процессе старения оценивали по серии контрольных образцов.

За изменением структуры материалов в процессе старения следили методами рассеяния рентгеновых лучей в больших углах (аппарат УРС-55 с камерой РКСО с характеристическим излучением CuK_α), ДСК (калориметр фирмы «Du pont», модель 1090; скорость нагревания 20 град/мин) и ИК-спектроскопии (спектрофотометр UR-20, скорость записи спектров $160 \text{ см}^{-1}/\text{мин}$). При использовании метода ИК-спект-

троскопии рассчитывали абсолютные значения оптических плотностей «полос структуры» в спектрах ПА-пленок по методу базовой линии [6].

Кинетику химического старения исследовали методом ИК-спектроскопии по накоплению образующихся карбонильных групп, рассчитывая оптическую плотность в максимуме полосы при $\nu=1720-1740 \text{ см}^{-1}$ в разностном ИК-спектре состаренной и исходной пленок.

В таблице описаны использованные в работе температурно-влажностные режимы старения. Эти режимы были выбраны с таким расчетом, чтобы, во-первых, оценить влияние температуры на влагопоглощение и старение ПА-пленок в условиях постоянной относительной влажности воздуха $\varphi=\text{const}$ (режимы 1–3, 6) и в условиях постоянного абсолютного влагосодержания воздуха (режимы 3–5 и 6, 7). Во-вторых, режимы 4, 6 и 5, 7 позволяли оценить влияние изменения влажности при постоянной температуре на процесс старения.

Кинетические параметры физических и химических процессов в твердых полимерных материалах зависят от физического состояния полимера [7]. Поэтому при проведении экспериментов по старению с целью прогнозирования важное значение имеет оценка физического состояния полимера в условиях проведения эксперимента.

По результатам ДСК, T_c обезвоженного ПА-6 составляет $75-80^\circ$. Вода уже в небольших количествах ($\sim 3\%$) оказывает сильное пластифицирующее влияние на ПА-6, смещаая его T_c в область отрицательных температур [8]. На основании этих данных можно считать, что во всех использованных режимах старение ПА-материалов происходило выше T_c , что отвечает реальным условиям их хранения и эксплуатации при воздействии влажного воздуха. Было установлено, что во всех режимах принципиально возможны две стадии процесса старения. На первой стадии (до наступления химических деструктивных процессов в полимере) происходят инициированные влагой при повышенных температурах перестройки структуры кристаллических областей материала. На второй стадии старения протекают химические деструктивные процессы. Величина «индукционного» периода химических превращений, т. е. продолжительность первой стадии, определяется выбранным температурно-влажностным режимом. Рассмотрим последовательно обе стадии процесса

Поскольку на старение закладывались обезвоженные образцы материалов, первоначально происходило быстрое поглощение влаги, достигавшее максимума через 1–3 ч экспонирования образцов в зависимости от режима старения. Затем количество сорбированной влаги постепенно уменьшалось до достижения равновесного значения, неизменного до конца «индукционного» периода. В таблице приведены величины равновесного влагопоглощения материалов на стадии индукционного периода Δm_∞ . Следует отметить, что эти величины (наряду с температурой) должны определять скорость гидролиза амидных связей на второй стадии процесса старения.

Наблюдаемое понижение сорбционной емкости ПА связано с перестройкой структуры. Одновременно с уменьшением влагопоглощения пленок

Равновесное влагопоглощение ПА-пленок на стадии индукционного периода химических превращений при термовлажностном старении

Режим, №	T°	$\varphi, \%$	Абсолютная влажность 10^{-3} моль H_2O л	$\Delta m_\infty, \%$		$\tau_{\text{И}}, \text{сут}$	$\Delta m_\infty, \%$	$\tau_{\text{И}}, \text{сут}$
				ПА-6				
1	20	95	1,20	3,8		>360	5,9	>360
2	40	95	3,18	4,0		>260	5,4	260
3	60	95	7,80	4,0		>110	5,0	20
4	80	43	7,80	0,5	70–100	0,8	10–30	
5	100	24	7,80	0,2–0,5		5–6	0,2	2–3
6	80	95	17,3	2,3		5–10	4,7	1
7	100	53	17,3	0,7		5–10	0,7	1

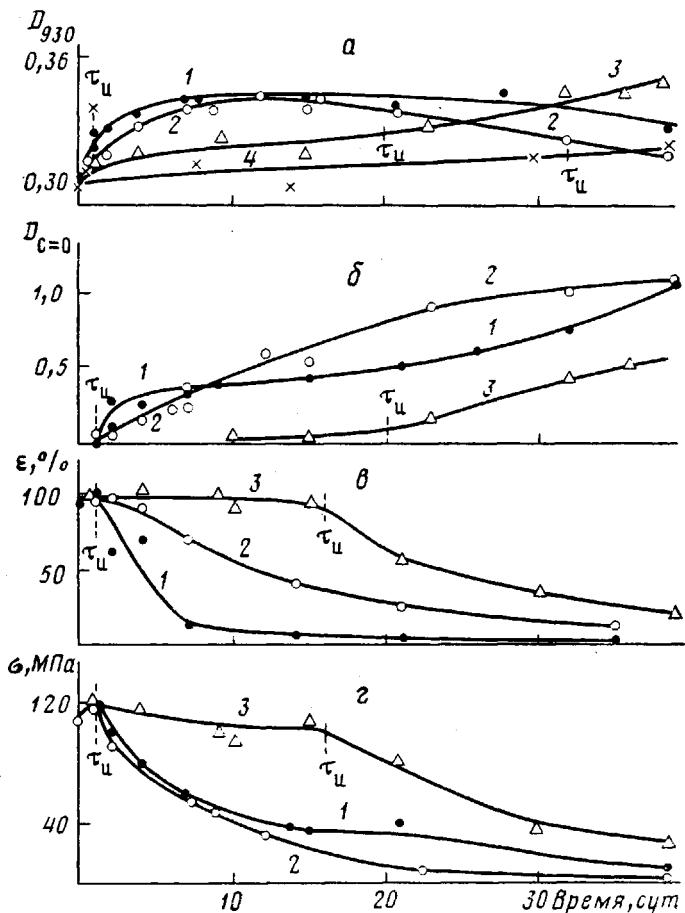


Рис. 1. Кинетика изменения оптической плотности структурно-чувствительной полосы $\nu=930 \text{ см}^{-1}$ (а), накопления групп $\text{C}=\text{O}$ ($\nu=1720-1740 \text{ см}^{-1}$) (б) и изменения прочностных характеристик (в, г) в процессе термовлажностного старения слоевой ПА-пленки по режимам 7 (1), 6 (2), 3 (3) и 4 (4)

методами ИК-спектроскопии и рентгенографии фиксируется возрастание степени упорядоченности структуры. Поскольку общего увеличения степени кристалличности по данным ДСК практически не происходит (температура плавления остается постоянной), можно заключить, что рост упорядоченности связан в основном с переходом менее упорядоченной γ -модификации кристаллитов ПА в более упорядоченную α -модификацию.

Методом ИК-спектроскопии была исследована кинетика изменения оптической плотности структурно-чувствительных полос поглощения в ИК-спектрах ПА-пленок при старении D_ν . Как известно [6, 9], полоса при 930 см^{-1} характеризует кристаллические области невысокой степени упорядоченности с α -структурой. Она присутствует как в пленке ПА-6, так и в сополимере ПА-548 — поверхностных слоях слоевой пленки. Полоса при 960 см^{-1} принадлежит кристаллическим областям очень высокого порядка с α -структурой и присутствует только в ПА-6. Если в слоевой пленке на стадии индукционного периода наблюдается рост только полосы при 930 см^{-1} (рис. 1, а), то в пленке ПА-6 увеличивается и интенсивность полосы при 960 см^{-1} . По-видимому, в слоевой пленке структурные перестройки, направленные в сторону роста упорядоченности, протекают главным образом в поверхностных слоях, не затрагивая внутренний слой из ПА-6. Эти результаты позволяют предполагать также, что несовершенная γ -структура кристаллических областей проницаема для воды.

Рассмотрим подробнее влияние внешних факторов на кинетику $\gamma \rightarrow \alpha$ -перехода — скорость и глубину данного процесса. Очевидно, что его ско-

рость должна определяться как температурой, так и величиной начального (максимального) влагопоглощения Δm_{\max} . В то же время мерой глубины перехода может служить разность между величинами максимального и равновесного влагопоглощения $\Delta m_{\max} - \Delta m_{\infty}$, т. е. количество воды, вытесненной из материала в результате структурной перестройки.

В условиях постоянной относительной влажности воздуха величина Δm_{\max} практически не зависит от температуры (в интервале 40–80°) и составляет 5,0–5,6% для пленки ПА-6 и 6,0–6,5% для слоевой пленки. Однако скорость образования α -структуры в обеих пленках на стадии индукционного периода возрастает с температурой (таблица, режимы 2, 3, 6; рис. 1, а, кривые 2, 3). При 100° (режим 7) даже небольших количеств влаги (~1%) оказывается достаточным для того, чтобы переход $\gamma \rightarrow \alpha$ происходил с высокой скоростью (рис. 1, а, кривая 1). В то же время при постоянной температуре (режимы 4, 6) скорость структурных перестроек повышается с увеличением влажности (влагосодержания материала), как это видно из рис. 1, а (кривые 2, 4).

Количество вытесненной воды (т. е. глубина структурных перестроек на стадии индукционного периода) также несколько возрастает с повышением температуры в условиях $\varphi = \text{const}$: разность ($\Delta m_{\max} - \Delta m_{\infty}$) для пленки ПА-6 увеличивается от 1–1,5% при 40° до 2,7–3,2% при 80°; для слоевой пленки – от 0,6–1,1% при 40° до 1,3–1,8% при 80°. Следовательно, скорость и глубина $\gamma \rightarrow \alpha$ -перехода возрастают с повышением температуры и влагосодержания материалов, причем влияние температуры на скорость перехода является доминирующим по сравнению с влиянием влагосодержания.

На второй стадии старения ПА-материалов (стадия химических деструктивных процессов) принципиально возможно протекание двух основных реакций: гидролиза амидной связи и термоокисления по свободнорадикальному механизму. Использованный в работе метод анализа химических превращений по полосе $\nu_{C=O}$ в разностных ИК-спектрах и большая толщина исследуемых пленок не позволяют разделить гидролиз и термоокисление, поскольку полоса $\nu_{C=O}$ широкая и охватывает интервал $\nu = 1720–1740 \text{ см}^{-1}$, в который должна попадать как $\nu_{C=O}$ карбоксильных групп – продуктов гидролиза, так и $\nu_{C=O}$ карбонильных групп – продуктов окисления. Поэтому кинетические кривые накопления групп ($>\text{C}=O$), представленные на рис. 1, б для слоевой пленки, отражают суммарный вклад обоих химических процессов.

Энергия активации гидролиза амидной связи (67–82 кДж/моль [9]) меньше, чем энергия активации термоокисления исследуемых пленок (147–165 кДж/моль [5]).

Поэтому с увеличением температуры (даже при одинаковом влагосодержании материалов) должна нарастать роль окислительных процессов в химическом старении ПА. С повышением температуры величина влагосодержания материалов к началу химических процессов уменьшается (даже в условиях $\varphi = \text{const}$), что также должно приводить к уменьшению вклада процессов гидролиза с ростом температуры старения.

Отметим, что в экспериментах по «чистому» термоокислению (в отсутствие влаги) обе пленки проявляют примерно одинаковую химическую стойкость, и значения индукционных периодов химических процессов оказываются значительно выше [5], чем в условиях термовлажностного старения.

В присутствии влаги стойкость пленки ПА-6 значительно выше, чем слоевой пленки. Об этом свидетельствует сравнение как величины τ_0 для этих пленок (таблица), так и предельной глубины химических превращений $D_{C=O}$, которая в слоевой пленке существенно выше (даже с учетом разницы в толщине пленок). Следовательно, пленка ПА-6 является более стойкой именно к гидролизу, чем слоевая пленка с поверхностными слоями из сополимера ПА-548.

Теперь перейдем к описанию основных механических свойств исследованных материалов, изменения которых в процессе старения, представленное на рис. 1, в, г для слоевой пленки, хорошо коррелирует с характером

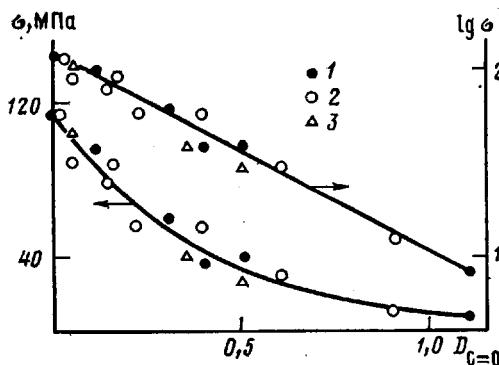


Рис. 2. Обобщенная для различных режимов термовлажностного старения зависимость разрывного напряжения от содержания групп $C=O$ для слоевой ПА-пленки. Точки отвечают режимам старения 7 (1), 6 (2) и 3 (3)

протекающих структурных перестроек и кинетикой химических процессов. Из рис. 1 видно, что предел прочности σ , относительное удлинение при разрыве ε (рис. 1, в, г) начинают снижаться одновременно с началом химических процессов (рис. 1, б), т. е. по истечении индукционного периода (величины τ_i отмечены на рис. 1). Аналогичная закономерность наблюдается и для пленки ПА-6. Одновременно на стадии химического старения методом ДСК фиксируется увеличение степени кристалличности материалов, причем образуются, по-видимому, кристаллиты невысокого порядка с α -структурой (в ИК-спектрах возрастает только интенсивность полосы при $\nu=930 \text{ см}^{-1}$).

На стадии индукционного периода химических превращений во всех режимах помимо повышения σ (рис. 1, г) модуль упругости материалов увеличивается на 10–15 %. Очевидно, что эти изменения обусловлены возрастанием упорядоченности структуры материалов. Интересно отметить изменение прочностных свойств материалов при дальнейшем старении: характер динамометрических кривых материалов, состаренных в течение времени $\tau > \tau_i$, не изменяется, понижение σ и ε при неизменном значении модуля упругости происходит вдоль динамометрической кривой материала, состаренного в течение времени $\tau = \tau_i$.

Итак, на первой стадии процесса старения механические характеристики (σ и модуль упругости) несколько возрастают благодаря перестройке кристаллической структуры, а на второй стадии σ и ε падают из-за протекания химических деструктивных процессов (гидролиза и окисления). Особенно важным является тот факт, что независимо от конкретного режима температурно-влажностного старения, степень снижения прочностных показателей однозначно определяется общей глубиной химических превращений в ПА. На рис. 2 (кривая 1) представлена обобщенная для нескольких режимов зависимость σ от $D_{C=O}$ для слоевой пленки. В координатах $lg \sigma - D_{C=O}$ эта зависимость линейна.

ЛИТЕРАТУРА

1. Reinschuessel H. K. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1978. V. 16. № 6. P. 1229.
2. Коршак В. В., Фрунзе Т. М. Синтетические гетероцепочные полиамиды. М., 1982. 523 с.
3. Нелсон У. Е. Технология пластмасс на основе полиамидов. М., 1979. 255 с.
4. Keffle G. J. // Polymer. 1977. V. 18. № 7. P. 742.
5. Кудовlevа О. Е., Ашкенадзе Л. Д., Казицина Л. А., Педъ А. А. // Пласт. массы. 1985. № 12. С. 26.
6. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., 1976. 470 с.
7. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М., 1982. 356 с.
8. Betzer H., Krebich U. // Polymer Bull. 1981. V. 5. № 11/12. P. 585.

9. Пахомов П. М., Герасимова Л. С., Баранова С. А., Шаблыгин М. В. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 2. С. 153.

Центральный научно-исследовательский
институт материаловедения

Поступила в редакцию
15.VII.1986

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

**AGEING OF POLYAMIDE FILM MATERIALS UNDER COMPLEX ACTION
OF ELEVATED TEMPERATURES AND WET AIR**

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

S u m m a r y

Thermohumidity ageing of PA films on the basis of two-axially oriented PA-6 has been studied in the wide range of temperatures and relative humidities. The correlation between kinetics of the change of physico-mechanical characteristics of materials under study and the character of structure rearrangement and chemical degradative processes of hydrolysis and oxidation was found.