

УДК 541.64:546.212

ПОВЕДЕНИЕ СИСТЕМЫ ПОЛИКАПРОАМИД — ВОДА ПРИ СТАРЕНИИ В ШИРОКОМ ТЕМПЕРАТУРНОМ ИНТЕРВАЛЕ

Кузовлева О. Е., Кабальнова Л. Ю., Ярышева Л. М.,
Педь А. А., Бакеев Н. Ф.

Исследован процесс старения двуосно-ориентированного и изотропного ПА-б в парах воды, в воде, содержащей растворенный кислород воздуха, и в бескислородной водной среде. Доминирующим процессом старения исследованных ПА-б является термоокислительная деструкция (даже при старении непосредственно в воде); гидролиз протекает с неизначительной скоростью вблизи температуры кипения воды лишь в низкомолекулярных фракциях полимера.

Известно, что старение ПА-материалов существенно ускоряется при действии воды и ее паров. В этих условиях возможно протекание как гидролитических, так и окислительных процессов. Разделить гидролиз и окисление ПА традиционными спектральными методами оказывается трудно, так как продукты деструкции имеют сходное химическое строение, а следствием ее в обоих случаях является снижение ММ и прочностных характеристик ПА. Поскольку эффективная энергия активации гидролиза ПА значительно ниже, чем энергия активации окислительной деструкции [1, 2], принято считать, что при повышенных температурах в присутствии воды основной причиной снижения физико-механических характеристик ПА является гидролиз [3]. В промышленных ПА-пленках толщиной >10 мкм сложность оценки вклада гидролиза и окисления в старение ПА заключается еще в том, что многие информативные полосы поглощения в ИК-спектрах имеют 100%-ную интенсивность и не пригодны для анализа. В то же время выяснение характера доминирующих процессов при старении в условиях комплексного воздействия агрессивных факторов — необходимое условие надежного прогнозирования сроков сохранения свойств ПА-материалов в условиях эксплуатации и хранения и выбора способа повышения их стабильности.

В связи с этим цель данной работы — исследование старения ПА-плоточных материалов с различной исходной структурой в условиях длительного контакта: с парами воды (на воздухе); с водой, содержащей растворенный в ней кислород воздуха; с водой, предварительно освобожденной от растворенного в ней кислорода.

Исследовали две промышленные ПА-пленки: изотропный ПА-б марки ПК-4 толщиной 80 ± 5 мкм (1) и двуосно-ориентированный ПА-б толщиной 23 ± 2 мкм (2). Образцы пленки 2 для испытаний на старение вырезали вдоль одного из взаимно перпендикулярных направлений ориентации. Все образцы перед старением и после него кондиционировали в эксикаторах при 20° и относительной влажности $\varphi = 45\%$.

Кристаллическая структура исходных пленок представляет собой смесь α - и γ -модификаций (в пленке 1 присутствует в основном γ -модификация ПА-б), общая степень кристалличности, определенная методом ДСК, составляет $\sim 25\%$ для пленки 1 и $\sim 33\%$ для пленки 2.

Старение ПА в парах проводили в эксикаторах над насыщенным раствором K_2SO_4 при $40, 60, 80$ и 100° (относительная влажность воздуха над раствором соли в этом температурном интервале поддерживается на уровне $95 \pm 2\%$). Старение при погружении в воду проводили при тех же температурах (в эксикаторах и в ампулах). Для освобождения воды от растворенного кислорода воздуха ампулы с образцами ПА, заполненные дистиллированной водой, вакуумировали в течение 2 ч, заполняли аргоном, а затем запаивали и помещали в термошкафы.

За изменением структуры материалов в процессе старения следили методами

ДСК (калориметр фирмы «Du Pont», модель 1090; скорость нагревания 20 град/мин) и ИК-спектроскопии поглощения (спектрометр UR-20; скорость записи спектров 160 см⁻¹/мин). При использовании метода ИК-спектроскопии по методу базовой линии рассчитывали относительные значения оптической плотности полос α -структур — D_{930}/D_{1125} , D_{960}/D_{1125} и полосы аморфности — D_{980}/D_{1125} , где D_{930} и D_{960} — оптические плотности полос при 930 и 960 см⁻¹ (плоскостные скелетные колебания фрагмента NH—CO в α -форме ПА-6); D_{980} — оптическая плотность полосы при 980 см⁻¹ (плоскостные скелетные колебания фрагмента NH—CO в аморфной фазе и γ -форме ПА-6); D_{1125} — оптическая плотность полосы — стандарта при 1125 см⁻¹ (скелетные колебания C—C) [4].

Кинетику химических процессов старения исследовали методом ИК-спектроскопии по накоплению образующихся групп C=O, рассчитывая оптическую плотность в максимуме полосы при 1720–1750 см⁻¹ в разностном ИК-спектре состаренной и исходной пленок. Идентификацию вымываемых из ПА-продуктов проводили методом ИК-спектроскопии сухих остатков после выпаривания водных растворов на различных стадиях старения (метод прессования таблеток с КВт).

Изменение веса образцов в процессе старения, содержащие в них воды и количество вымываемых из пленок веществ оценивали весовым методом.

Динамометрические исследования проводили на приборе фирмы «Instron» при 20° со скоростью 50 мм/мин (образцы — двусторонние лопатки с размерами рабочей части 22×6 мм).

Старение ПА-материалов в парах воды в широком диапазоне температур (20–100°) и относительных влажностей воздуха (0–98%) подробно было исследовано ранее [5]. Было установлено наличие в процессе старения при контакте с парами воды и воздухом двух макроскопических стадий: индукционный период химических реакций старения, в течение которого происходит упорядочение кристаллической структуры ПА, и стадия собственно химического старения, сопровождающегося накоплением в ПА групп C=O, поглощающих при 1720–1750 см⁻¹. Эта полоса в разностных ИК-спектрах исследованных ПА-пленок с толщиной >20 мкм оказывается достаточно широкой и охватывает интервал, в который может попадать как полоса $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ карбонильных групп — продуктов окисления ПА, так и $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ карбоксильных групп — продуктов гидролиза. Поэтому оценить вклад различных видов деструкции в старение ПА под действием кислорода воздуха и воды этими методами не представляется возможным, тем более что в таких толстых пленках интенсивность других информативных полос приближается к 100% поглощения. С целью оценки роли гидролиза и термоокисления в старении ПА были проведены эксперименты по старению ПА непосредственно при погружении в воду, как обычную (с растворенным в ней кислородом воздуха), когда возможно протекание гидролиза и окисления, так и освобожденную от растворенного кислорода, когда химическое старение возможно только гидролитическим путем.

При погружении в воду ПА-пленок быстро (в первые часы контакта) достигается максимальное увеличение веса образцов, а затем происходит постепенное его уменьшение. Было установлено, что в отличие от сорбции из паровой фазы появление максимума на кинетических кривых сорбции из жидкой фазы обусловлено не только упорядочением кристаллической структуры ПА и, как следствие, уменьшением его сорбционной емкости, но и вымыванием низкомолекулярных примесей. Из пленки изотропного ПА-6 вымывается до 3,5% при 40° и до 4,5% при 96° примесей, причем этот процесс практически заканчивается только через 2 сут при 96° и 30 сут при 40°. Из пленки двусосно-ориентированного ПА-6 в течение 15–20 сут вымывается примесей до 9% при 40° и до 12% при 96°.

Можно предположить, что на второй стадии старения ПА-материалов, т. е. с началом химических деструктивных процессов, наряду с примесями исходного ПА могут вымываться и продукты его деструкции. Однако анализ методом ИК-спектроскопии сухих остатков после выпаривания воды, в которой проводили старение ПА, показал, что вымываемые водой из ПА вещества на всех стадиях старения представляют собой вторичные амины и не содержат групп C=O, поглощающих при 1720–1750 см⁻¹, т. е. в них отсутствуют продукты деструкции. С другой стороны, если уже подвергшиеся деструкции и содержащие группы C=O образцы ПА (например, после старения при 60 или 80°) перенести в кипящую воду (обладающую, как будет показано ниже, пониженной химической активностью), наблюдается постепенное уменьшение концентрации C=O-содержащих

продуктов в пленках, что, вероятно, свидетельствует об их вымывании. Поэтому можно заключить, что, хотя основную часть вымываемых водой из ПА продуктов составляют низкомолекулярные, растворимые в воде фракции исходного ПА (вторичные амиды), возможно также и частичное вымывание продуктов деструкции, если она затрагивает водорастворимые фракции ПА.

Совершенно очевидно, что протекание химических реакций в системе ПА — вода — низкомолекулярные фракции препятствует оценке равновесного содержания воды в ПА-пленках. Поэтому в качестве характеристики растворимости воды в ПА была выбрана ее концентрация к концу индукционного периода химических процессов (при старении в парах воды в отсутствие вымывания примесей эта концентрация отвечает состоянию истинного равновесия). Концентрацию воды в пленках $c_{\text{H}_2\text{O}}$ рассчитывали с поправкой на вымывание примесей по формуле: $c_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{M_b - M_c}{M_0} \cdot 100\%$,

где M_b — вес влажных образцов, состаренных в течение определенного времени; M_c — вес высушенных после старения и кондиционированных образцов; M_0 — вес исходных кондиционированных образцов. Концентрация воды в ПА-пленках к концу индукционного периода и значения индукционных периодов для различных условий старения приведены в таблице. Из нее видно, что, во-первых, для исследованных ПА сорбция воды из жидкой фазы значительно выше, чем из паровой в интервале 40—100°; во-вторых, сорбция воды и влаги пленкой изотропного ПА-б значительно выше, чем двуосно-ориентированного ПА-б, что обусловлено меньшей структурной упорядоченностью изотропного ПА-б. И, наконец, если при сорбции из жидкой фазы содержание воды в ПА практически не зависит от температуры в интервале 60—100° (хотя известно, что в интервале 20—60° оно снижается с ростом температуры [6]), то при контакте с паровой фазой ($\varphi=\text{const}$) растворимость воды в ПА уменьшается с ростом температуры, т. е. изменяется антибатно изменению абсолютного влагосодержания воздуха.

Однако общее содержание воды в ПА не определяет однозначно скорость и глубину структурных перестроек на первой стадии старения, до начала химических деструктивных процессов ($\tau < \tau_n$), а также не влияет на преимущественное протекание гидролиза (по сравнению с окислением) на второй стадии старения ($\tau > \tau_n$). На рис. 1 приведены кинетические зависимости накопления кристаллической α -структур-

Растворимость воды в ПА ($c_{\text{H}_2\text{O}}, \%$), значения индукционных периодов химических процессов τ_n и глубина накопления групп $C=O$ при 1720—1750 см⁻¹ в ПА (в относительных оптических плотностях $D_{C=O}/D_{1125}$)

T°	Условия действия влаги *	$c_{\text{H}_2\text{O}}, \%$	τ_n	$D_{C=O}/D_{1125}$	$c_{\text{H}_2\text{O}}, \%$	τ_n	$D_{C=O}/D_{1125}$
					изотропный ПА-б		двуосно-ориентированный ПА-б
96—100	I	1,2—2,0	15—20 ч	0,70	1,0	3—5 сут	0,65
	II	7,7	5—10 ч	0,20	6,0	10—20 ч	0,15
	III	7,6	~2 сут	0,25	6,2	10—15 сут	0,20
80	I	—	—	—	2,3	5—6 сут	0,45
	II	7,7	7—10 ч	0,50	5,1	~1 сут	0,45
	III	7,7	~1 сут	0,15	5,4	2—3 сут	0,20
60	I	—	—	—	4,0	>110 сут	—
	II	7,9	~1 сут	0,60	5,3	~3 сут	0,50
	III	7,9	>40 сут	—	5,4	>40 сут	—
40	I	—	—	—	4,2	>260 сут	—
	II	9,2	~110—140 сут	—	5,5	>100 сут	—
	III	9,3	>80 сут	—	5,7	>80 сут	—

* Во всех случаях I — $\varphi=95\%$; II — вода с воздухом, III — вода без кислорода.

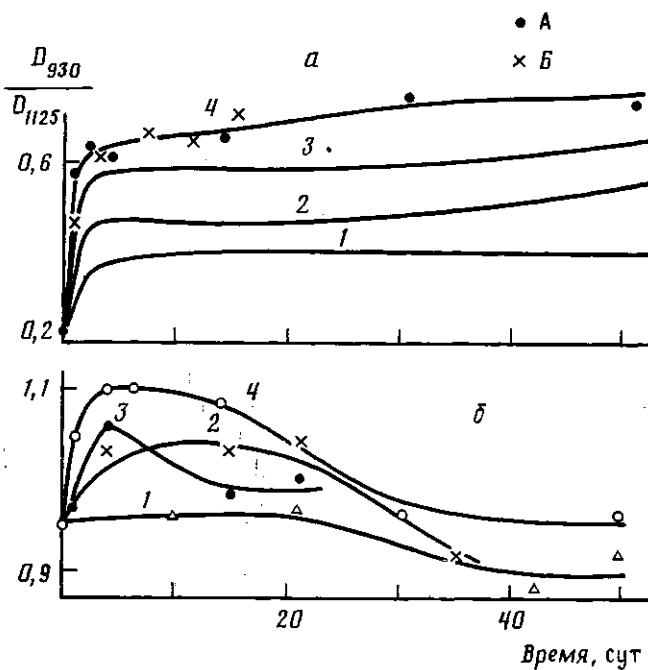


Рис. 1. Кинетика накопления α -структуры в процессе старения изотропного ПА-6 в воде, освобожденной от воздуха (A), и в парах воды (B) (a), а также двусосно-ориентированного ПА-6 в воде, освобожденной от воздуха (b), при 40 (1), 60 (2), 80 (3) и 96° (4)

ры (по изменению величины D_{930}/D_{1125}) в пленках ПА в воде при разных температурах и в парах при 100°, $\phi=95\%$. Оптическая плотность полосы при 960 см^{-1} изменяется аналогично полосе при 930 см^{-1} , а при 980 см^{-1} («полоса аморфности») уменьшается. Как видно из рис. 1, скорость и глубина образования α -формы практически не зависят от условий воздействия воды (в парах или жидкой фазе) и возрастают с повышением температуры. Следовательно, определяющим фактором ускорения структурных перестроек в ПА является повышение температуры, а не количество сорбированной воды (если оно превышает необходимый минимальный уровень ($\sim 1\%$), как подробно было показано ранее [5]). Закономерности образования α -структуры на первой стадии процесса старения подтверждаются методом рентгеноструктурного анализа.

Рост структурной упорядоченности ПА, выражющийся в увеличении содержания кристаллической α -модификации, сопровождается возрастанием прочностных характеристик. Как видно из рис. 2, a, на начальных стадиях ($t < t_a$) старения двусосно-ориентированного ПА-6 в воде и в ее парах при разных температурах возрастает величина предела прочности σ_p и модуля упругости; для изотропного ПА-6 аналогичным образом несколько возрастает величина предела вынужденной эластичности σ_{ea} .

Рассмотрим, каким образом исходная структура ПА, изменение температуры и условий воздействия воды влияют на кинетику химических процессов на второй стадии старения, т. е. при $t > t_a$.

Из таблицы видно, что для обоих ПА с ростом температуры сокращается продолжительность индукционного периода накопления групп $C=O$, т. е. возрастает начальная скорость химических процессов (и в парах, и в воде с растворенным кислородом воздуха). Кроме того, изменение температуры влияет на глубину химического старения, причем если при 100° наибольшая глубина достигается при старении в парах воды, то при 40–80° — при старении в воде с растворенным в ней кислородом воздуха.

При одинаковых условиях старения величина t_a для изотропного ПА-6 оказывается ниже (скорость старения выше), чем для двусосно-ориентированного, что может быть связано с большим содержанием проницаемых

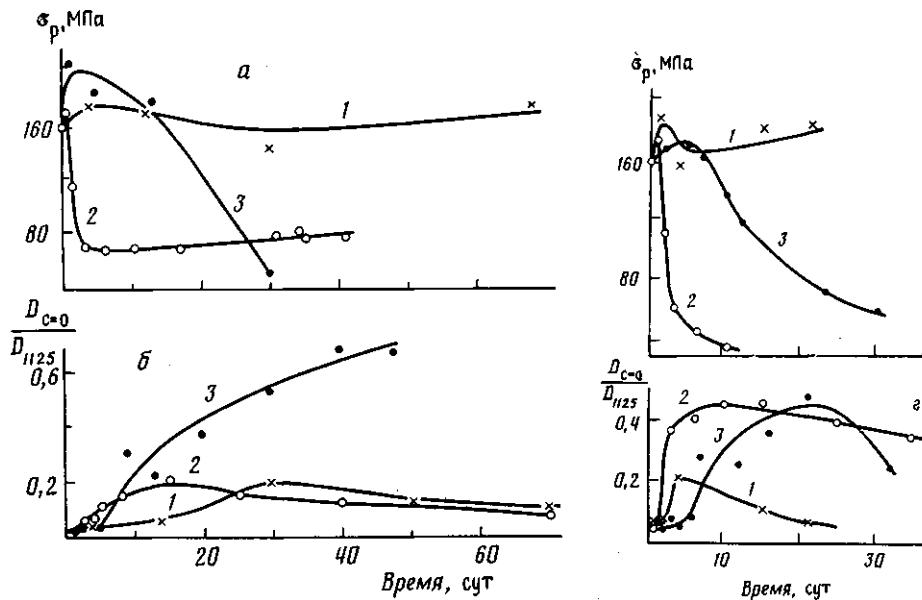


Рис. 2. Кинетика изменения прочностных свойств σ_p (а, в) и накопления групп С=О (б, г) для двухосно-ориентированного ПА-6 при 96–100° (а, б) и при 80° (в, г) в воде, освобожденной от кислорода воздуха (1), в воде с растворенным воздухом (2) и в парах воды на воздухе (3)

для воды и кислорода аморфных областей в изотропном ПА-6 даже после предшествующей перестройки структуры (относительная интенсивность «полосы аморфности» при 980 cm^{-1} в нем остается значительно выше, чем в двухосно-ориентированном полимере).

При старении ПА в бескислородной воде накопление групп С=О за время эксперимента (40–80 сут) наблюдали только при высоких температурах (80, 96°, рис. 2, б), причем глубина этого процесса невелика по сравнению с условиями контакта с кислородом воздуха ($D_{C=O}/D_{1125} \leq 0,2$).

Логично предположить, что в воде, освобожденной от растворенного кислорода, единственным возможным химическим процессом может быть гидролиз. Характер кинетических кривых накопления групп С=О в этих условиях (первоначальное возрастание интенсивности полосы при 1720 – 1740 cm^{-1} , а затем снижение) свидетельствует о вымывании продуктов гидролиза и, по-видимому, о протекании гидролиза лишь низкомолекулярных (водорастворимых) фракций ПА.

Вода вместе с растворенным в ней кислородом воздуха может служить дополнительным «поставщиком» кислорода в доступные для нее области ПА, что может приводить к ускорению химической деструкции за счет окислительных процессов.

Близи температуры кипения (при 96°), когда вода практически не содержит растворенного кислорода ($\leq 0,4\text{ см}^3/\text{л}$ [7]), не наблюдается существенных изменений в скорости и глубине деструкции по сравнению с водой, полностью свободной от кислорода (таблица; рис. 2, б). Поэтому скорость старения в парах воды при 96–100° оказывается выше, чем в воде, вследствие доминирования окислительных процессов под действием кислорода из воздуха. В то же время при более низких температурах (80, 60°), когда в воде в нормальных условиях растворено достаточное количество кислорода (1,97 и $3,28\text{ см}^3/\text{л}$ при 80 и 60° соответственно [7]), скорость и глубина накопления групп С=О в обоих ПА существенно возрастают ($D_{C=O}/D_{1125}=0,5$ – $0,6$) и значительно превышают общую скорость деструкционных процессов даже в условиях открытого старения на воздухе в парах воды при этих температурах (рис. 2, б; таблица). Эти результаты позволяют сделать вывод о доминирующей роли окислительных процессов во всех влажных условиях, где есть доступ кислорода в ПА.

В полном соответствии с кинетикой деструкции при действии воды и кислорода находятся изменения прочностных свойств ПА (рис. 2, а): с началом химических процессов (при $\tau \geq \tau_a$) σ_p (или $\sigma_{\text{вз}}$ для изотропного ПА-6) монотонно снижаются. Все закономерности влияния условий контакта с водой и температуры на кинетику деструктивных процессов выполняются и для кинетики снижения σ_p (и $\sigma_{\text{вз}}$): чем выше содержание образующихся в ПА групп C=O, тем значительнее снижение прочностных характеристик.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пахомов П. М., Герасимова Л. С., Баранова С. А., Шаблыгин М. В. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 2. С. 153.
2. Кузовлева О. Е., Ашкнадзе Л. Д., Казицина А. А., Педъ А. А. // Пласт. массы. 1985. № 12. С. 26.
3. Берштейн В. А., Егорова Л. М. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 6. С. 1260.
4. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Ифракрасная спектроскопия полимеров. М., 1976. 470 с.
5. Кузовлева О. Е., Кабальнова Л. Ю., Ярышева Л. М., Ашкнадзе Л. Д., Виноградов А. М., Педъ А. А., Козлов П. В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 1. С. 54.
6. Лебедева В. М. Дис. ...канд. хим. наук. М.: МТИЛП, 1980.
7. Каульский Л. А., Гороновский И. Т. Справочник по свойствам, методам анализа и очистки воды. Т. 1. Киев, 1980. С. 89.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
16.X.1987

Центральный научно-исследовательский
институт материаловедения

BEHAVIOUR OF THE POLYCAPRAMIDE - WATER SYSTEM UNDER AGEING IN THE WIDE TEMPERATURE RANGE

Kuzovleva O. Ye., Kabal'nova L. Yu., Yarysheva L. M.,
Ped'A. A., Bakeev N. F.

Summary

Ageing of biaxially-oriented and isotropic PA-6 in water vapors, in water containing dissolved air oxygen and in water without oxygen has been studied. The dominating process of ageing of PA-6 under study is the theromooxidative degradation (even immediately in water). Hydrolysis proceeds with low rate near the boiling point of water only in low-molecular fractions of a polymer.