

УДК 541.64:542.93

## О ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ ПОЛИАМИДОВ В ВОДЕ И ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КИСЛОТ

© 1998 г. Л. В. Иванова

Московская медицинская академия им. И.М. Сеченова  
119881 Москва, Б. Пироговская ул., 2/6Поступила в редакцию 27.11.97 г.  
Принята в печать 26.01.98 г.

Характер изменения физико-механических свойств полиамидов после их контакта с водой и водными растворами кислот зависит от скорости гидролитического распада амидных связей, диффузионных и сорбционных характеристик системы полимер–среда. На основании корреляции между этими процессами предложен метод оценки устойчивости полиамидов различного строения в указанных средах.

Химическая деструкция полимеров представляет собой сложный процесс, включающий диффузию агрессивной среды в полимер и реакции превращения химически нестабильных связей [1]. В данной работе проведена корреляция между характером изменения механических свойств ПА и параметрами процесса деструкции. Это представляет практический интерес для разработки неразрушающих методов количественной оценки эксплуатационных характеристик полимерных материалов в ненагруженном состоянии.

В качестве объемов исследования использовали стандартные литьевые образцы ПА-6, ПА-610, ПА-12, стеклонаполненные (30%) ПА-6-1-108 и ПА-610-1-108, графитонаполненный (10%) ПА-610-1-103. Испытания проводили в воде и водных растворах HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и CH<sub>3</sub>COOH. За ходом деструкции следили по изменению ММ, определяемой вискозиметрически в 96%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> по уравнениям  $[\eta] = 12 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.67}$  для ПА-6 и ПА-610 [2] и  $[\eta] = 2.9 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.8}$  для ПА-12 [3]. Эффективную константу скорости распада  $k_{\text{eff}}$  рассчитывали по изменению обратной величины среднечисленной степени полимеризации  $\bar{P}_n$  от времени. При расчете  $\bar{P}_n$  учитывали поправочный коэффициент 1.1 при  $\alpha = 0.67$  [4], соотношение  $\bar{M}_w/\bar{M}_n \approx 2$  и долю доступных амидных связей [5]. ММ определяли в срезах 0.2–0.3 мм, сделанных с поверхности блочного образца в процессе его контакта со средой. При таких условиях эксперимента сорбция среды происходит за время, существенно меньшее, чем продолжительность реакции, т.е. процесс протекает в кинетической области. На аналогичных срезах определяли доступность амидных связей по методу изотопного H → D-обмена [6], равновесные растворимо-

сти среды – по изменению массы, кислоты – pH-метрическим измерением количества десорбированной кислоты. По кинетическим кривым сорбции среды и кислоты в полимерный блок с учетом растворимости рассчитывали соответствующие коэффициенты диффузии  $D_{\text{cp}}$  и  $D_k$  согласно работе [1]. Механические испытания образцов, имеющих форму двусторонней лопатки 3 × 5 × 85 мм, проводили на разрывной машине со скоростью растяжения 50 мм/мин. Эталоном для сравнения прочностных характеристик служили образцы, предварительно выдержаные в воде в течение 4 суток. Это позволило снизить роль среды, как физических активных факторов, влияние которых на начальной стадии в случае ПА выражается повышением прочности даже при сорбции водного раствора кислоты [7].

На рис. 1а приведено относительное изменение разрушающего напряжения при разрыве  $\sigma_p$  ПА-610 от времени контакта со средой. В немонотонном характере изменения  $\sigma_p$  прослеживаются три стадии: уменьшение  $\sigma_p$  до определенного предела, относительная стабилизация этого показателя и резкое снижение  $\sigma_p$ .

Гидролитический распад макромолекулы ПА по закону случая сопровождается уменьшением ММ. На рис. 2 приведены типичные кинетические кривые изменения  $[\eta]$ . Согласно работе [5], такое кажущееся замедление процесса распада связано с различной доступностью амидных связей  $f$ . При этом соблюдается простое соотношение

$$1 - [\eta]_{\min}/[\eta]_0 = f, \quad (1)$$

где  $[\eta]_0$  и  $[\eta]_{\min}$  – соответственно характеристическая вязкость исходного ПА и вязкость, установленная в ходе деструкции. Прямой метод (H → D-обмен) и кинетический (уравнение (1)),

используемые для оценки  $f$ , дают один и тот же результат для всех ненаполненных ПА. При этом наблюдается общая закономерность:  $f$  в  $\text{HNO}_3$  выше по сравнению с одинаковым значением  $f$  в воде и в других кислотах в диапазоне изучаемых концентраций.

Сравнение данных рис. 1а и 2 показывает, что максимальный уровень снижения прочности на первой стадии пропорционален  $f$ . Главным фактором, определяющим характер изменения  $\sigma_p$  на этой стадии, является распад полимерной цепи: зависимость в координатах  $\sigma_p - [\eta]$  близка к линейной (рис. 3) и в пределах точности эксперимента не зависит от природы кислоты. Аналогичное влияние процесса деструкции для ПА и полимеров иной природы отмечено в работах [1, 8, 9]. Однако интенсивность снижения  $\sigma_p$  при одинаковой степени деструкции  $[\eta]/[\eta]_0$  увеличивается в ряду ПА-12, ПА-610, ПА-6, соответствующему возрастающей сорбционной емкости ПА [10], и связана с уменьшением интенсивности межмолекулярного взаимодействия при растяжении. Влияние большой величины сорбции среды особенно наглядно проявляется на системе ПА-12- $\text{CH}_3\text{COOH}$  (рис. 3, кривая 3). При высушивании образцов эффект набухания уменьшается, растет  $\sigma_p$ , и данные вписываются в общую закономерность.

Степень набухания определяет и характер изменения предела текучести  $\sigma_t$  в рамках первой и второй стадий. Как видно из рис. 4, природа среды и ПА не влияет на относительное уменьшение  $\sigma_t$  и приведенная зависимость описывается обобщенным уравнением

$$(\sigma_{t,Q} - \sigma_{t,\infty}) / (\sigma_{t,0} - \sigma_{t,\infty}) = \exp(-AQ),$$

где  $\sigma_{t,0}$  и  $\sigma_{t,Q}$  – соответственно предел текучести исходного ПА и ПА, сорбированного  $Q\%$  компонентов среды,  $\sigma_{t,\infty}$  – минимальное значение предела текучести, наблюдаемое при сорбции  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $A$  – коэффициент пропорциональности.

Одновременно со стабилизацией прочности на второй стадии наблюдается и относительная стабилизация других физико-механических показателей – относительного удлинения при разрыве, разрушающего напряжения при изгибе, ударной вязкости. Третья стадия характеризуется ухудшением всех показателей. Механическое разрушение образцов происходит с образованием многочисленных трещин. При сравнении рис. 1а и 1б видно увеличение растворимости сорбата во времени интервале перехода между второй и третьей стадиями. Рост доступности полимерной матрицы, видимо, обусловлен разрушением кристаллической структуры образца молекулами кислоты. В таком случае время наступления третьей стадии  $t_3$  должно зависеть от скорости проникновения компонентов среды в образец и скорости процесса деструкции.

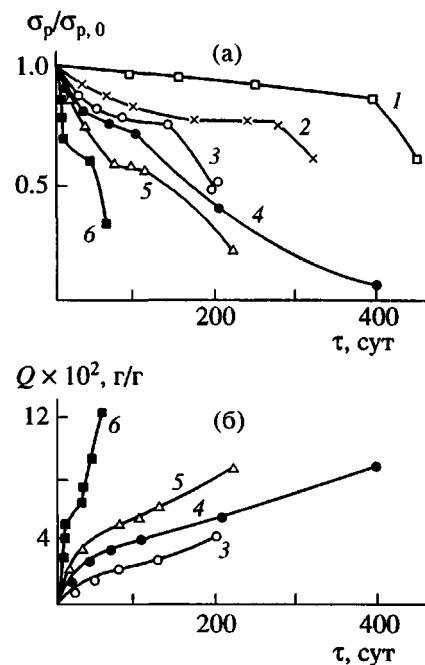


Рис. 1. Кинетические кривые относительного изменения разрушающего напряжения при разрыве (а) и сорбции компонентов среды (б) в процессе контакта блочного ПА-610 с водными растворами  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1-3),  $\text{HCl}$  (4) и  $\text{HNO}_3$  (5, 6). Концентрация кислоты 4.5 (1), 10 (2, 4, 5), 15 (3) и 19 мас. % (6).

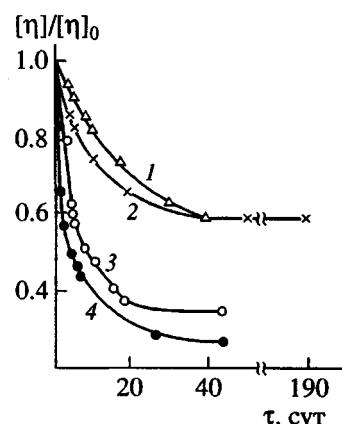
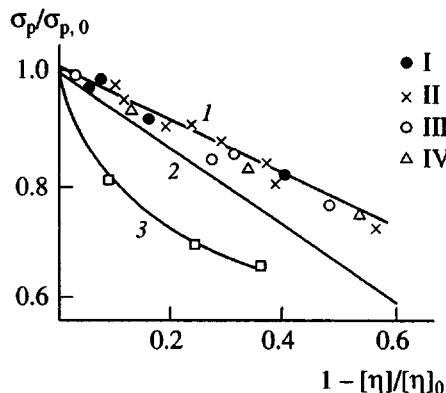


Рис. 2. Кинетика относительного изменения характеристической вязкости в поверхностных срезах в ходе деструкции блочных образцов ПА-610 (1-3) и ПА-6 (4) в водных растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1),  $\text{HCl}$  (2, 4) и  $\text{HNO}_3$  (3). Концентрация кислоты 15 (1), 10 (2, 4) и 19 мас. % (3).

В табл. 1 приведены диффузионные и кинетические параметры системы ПА-610 – водные растворы кислот. Зависимость  $t_3$  от  $(k_{\text{эфф}} D_{\text{cp}})$ , приведенная на рис. 5 в билогарифмических координатах, описывается выражением

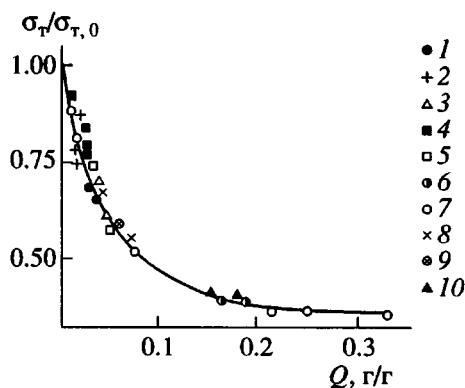
$$t_3 = a(k_{\text{эфф}} D_{\text{cp}})^{-1/2} \quad (2)$$



**Рис. 3.** Зависимость между относительными изменениями разрушающего напряжения при разрыве и характеристической вязкостью в различных системах. 1 – ПА-12 – водные растворы  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (I),  $\text{HCl}$  (II),  $\text{HNO}_3$  (III, IV). Концентрация кислоты 15 (I), 10 (II, III) и 19 мас. % (IV); 2 – ПА-610 водные растворы кислот (по данным рис. 1а и 2); 3 – ПА-12 – концентрированная  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

со значением  $a = 0.4\text{--}0.5$  мм, близким по величине удвоенной кинетической зоне реакции. Видимо, в общем случае величина  $a$  является масштабным фактором, зависящим от выбранной зоны реакции и толщины образца.

На основании предложенной модели оценки  $\tau_3$  по уравнению (2) были проанализированы результаты механических испытаний других ПА. В случае



**Рис. 4.** Зависимость относительного изменения предела текучести ПА-610 (1–7), ПА-6 (8, 9) и ПА-12 (10) от количества сорбированной среды в процессе контакта с  $\text{H}_2\text{O}$  (1, 8) и водными растворами кислот  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2, 3, 9),  $\text{HCl}$  (4),  $\text{HNO}_3$  (5),  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (6, 7, 10). Концентрация кислоты 3 (9), 4.5 (2), 10 (4), 19 (5), 50 (6) и 100 мас. % (7, 10). Для ПА-12 граница изменения  $\sigma_t$  в случае контакта с другими растворами кислот лежит в пределах 1.0–0.8.

наполненных ПА  $k_{\text{эф}}$  оценивали по уравнению, описывающему распад амидной связи в гомогенных [11] и гетерогенных [12] условиях:  $k_{\text{эф}} = k_{\text{ист}} C_k$ , где  $C_k$  – растворимость кислоты в полимерной матрице (табл. 2),  $k_{\text{ист}}$  – константа скорости, определяемая по этому же уравнению для соответствующего ненаполненного ПА в том же растворе кислоты. Как видно из табл. 3, наблюдается удовлетворительное соответствие рассчитанных и опытных результатов оценки устойчивости ПА по параметру  $\tau_3$ .

Следует отметить некоторые допущения, сделанные при расчете  $\tau_3$  для наполненных ПА. Исходя из сравнения растворимости воды в них и в ПА той же природы,  $f$  наполненных ПА должно быть в пределах 0.2–0.3. Учет  $f$  в расчете  $k_{\text{эф}}$  приведет к увеличению константы и, следовательно, к уменьшению  $\tau_3$ . Из сопоставления данных табл. 1, 3 и 4 видно, что транспорт среды и кислоты в ПА-6 и ПА-610 отличается незначительно, в то время как для ПА-12 и наполненных ПА  $D_{\text{ср}} > D_k$ , что может оказывать противоположное влияние на расчетное значение  $\tau_3$ .

На рис. 6 представлены кинетические кривые изменения  $\bar{P}_n$  для системы ПА– $\text{H}_2\text{O}$ :  $k_{\text{эф}}$  равны  $1.5 \times 10^{-9}$ ,  $2.4 \times 10^{-10}$  и  $5 \times 10^{-11}$   $\text{с}^{-1}$  для ПА-6, ПА-610 и ПА-12 соответственно. Особенностью кинетики распада ПА в воде является наличие индукционного периода, в котором изменения ММ не происходит. Для ПА-12 период индукции при  $20^\circ\text{C}$ , оцененный экстраполяцией из области повышенных температур, составляет  $1300 \pm 300$  суток.

**Таблица 1.** Кинетические и диффузионные характеристики системы ПА-610–водные растворы кислот при 293 К

Образец, №	Кислота	Концентрация, мас. %	$k_{\text{эф}} \times 10^9, \text{с}^{-1}$	$D_{\text{ср}} \times 10^{13}, \text{м}^2/\text{с}$
1	$\text{H}_2\text{SO}_4$	4.5	1.1	2.1
2	»	10	2.2	1.8
3	»	10*	80	45
4	»	15	14	1.6
5	$\text{HCl}$	10	58	3.6
6	»	10*	2200	70
7	$\text{HNO}_3$	10	15	1.5
8	»	19	130	2.2
9	$\text{CH}_3\text{COOH}$	50	13	4.1
10	»	100	24	8.8

\* Данные при 333 К.

Таблица 2. Растворимость кислоты в ПА при сорбции из водных растворов кислот при 293 К

ПА	$C_k^* \times 10^1$ , моль/кг			
	$H_2SO_4$ (15 мас. %)	$HCl$ (10 мас. %)	$HNO_3$	
			(10 мас. %)	(19 мас. %)
ПА-6	3.1	4.0	2.2	7.0
ПА-6-1-108	2.1	2.2	—	3.7
ПА-610	2.0	10	2.8	23
ПА-610-1-108	1.1	1.3	1.0	2.6
ПА-610-1-103	0.2	1.3	—	2.8

\* Приведены данные в расчете на доступную часть ненаполненных ПА и на долю связующего в наполненных ПА, как среднее значение из трех параллельных опытов.

В настоящее время трудно дать однозначное объяснение процессам, протекающим в системе до и после окончания периода индукции. Представляет интерес вывод работы [13] о стабилизации амидной связи в ПА-6 в присутствии воды. При дальнейшем выяснении этого вопроса следовало бы принять во внимание результаты измерений, которые могут иметь отношение к анализу состояния воды в полимере [14]: после окончания периода индукции наблюдается скачкообразное увеличение диэлектрической проницаемости от 5 до 8 и тангенса угла диэлектрических потерь от 0.15 до 0.3 при частоте  $10^6$  Гц.

С началом гидролитической деструкции ПА в воде прослеживается картина изменения  $\sigma_p$ , как и при контакте с растворами кислот. Однако начинаяющаяся тенденция снижения  $\sigma_p$  ниже уровня стабилизации в области  $\tau_3$  заменяется постепенным возрастанием прочности. Такое пластифицирующее действие среды отмечено ранее [7]; на данном этапе оно связано с дополнительной сорбцией воды кристаллической фазой полимера. Можно предположить, что при этом происходит связывание воды (период индукции) и уменьшается влияние процесса деструкции.

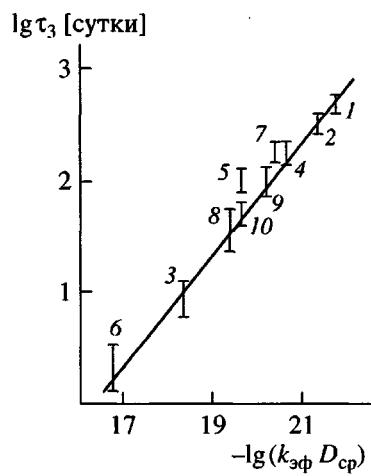


Рис. 5. Зависимость времени наступления третьей стадии в изменении разрушающего напряжения при разрыве при контакте блочного ПА-610 с водными растворами кислот от коэффициента диффузии и эффективной константы скорости распада в билогарифмических координатах. Номера образцов ПА соответствуют табл. 1.

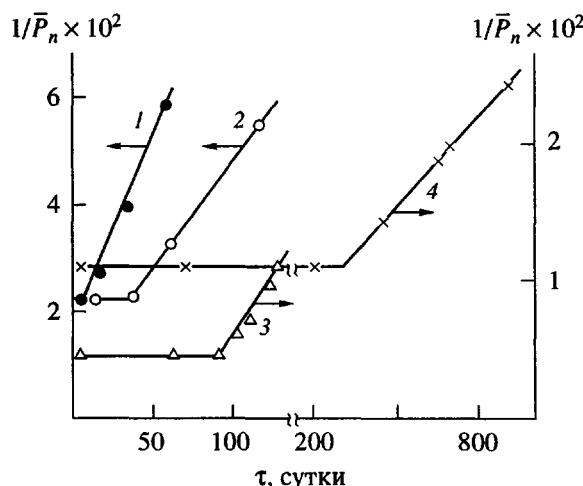


Рис. 6. Кинетические кривые изменения обратной величины среднечисленной степени полимеризации при деструкции в воде ПА-12 при 367 (1), 353 (2), ПА-6 (3) и ПА-610 (4) при 293 К.

**Таблица 3.** Кинетические и диффузионные параметры уравнения (2), рассчитанные и экспериментальные временные границы наступления третьей стадии при разрушении ПА в водных растворах кислот при комнатной и повышенной температурах

Кислота	Концентрация, мас. %	T, K	$k_{\text{зф}} \times 10^9, \text{с}^{-1}$	$D_{\text{ср}} \times 10^{13}, \text{м}^2/\text{с}$	$\tau_3, \text{сутки}$	
					расчет	эксперимент
ПА-6						
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	293	4.2	4.0*	190	<220
»	15	293	17	4.0*	65	47–90
HCl	10	293	28	13*	27	8–35
HNO <sub>3</sub>	10	293	16	13*	35	27–39
»	19	293	40	100*	9	<20
ПА-12						
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15	293	0.17	2.0*	1000	>550
»	15	333	7.0**	40	32	28–50
HCl	10	293	1.2	0.8*	530	>550
»	10	333	53**	15**	18	10–30
HNO <sub>3</sub>	10	293	1.5	0.9*	540	>390
»	10	323	25	8.9**	34	<32
»	20	293	7.8	0.5	290	170–415
ПА-6-1-108						
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15	293	11	3.4	85	47–90
»	15	313	77**	16**	15	<30
HCl	20	293	15	120	12	7–47
HNO <sub>3</sub>	20	293	32	230	6	<30
ПА-610-1-108						
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15	293	7.7	0.15	480	>240
»	15	333	310**	2.9**	17	12–30
»	10	333	130**	3.0**	26	13–35
HCl	10	293	7.5	3.4	100	>90
»	10	333	300**	65**	4	≤25
HNO <sub>3</sub>	20	293	15	1.6	100	>90
ПА-610-1-103						
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	293	1.4	0.5	620	>110
»	15	313	10**	2.3**	110	>90
»	15	333	57**	9.6**	22	13–45
HCl	10	293	7.5	0.15	480	>110
»	10	333	300**	3.0**	17	13–25
HNO <sub>3</sub>	20	293	16	1.0	130	>90
»	20	313	110**	4.7**	23	20–40

\* Коэффициент диффузии определен для другой партии ПА.

\*\* Показатель рассчитан с учетом энергии активации, равной для  $k_{\text{зф}} = 76 \text{ кДж/моль}$ , определенной для системы ПА-610–водные растворы кислот, и 60 кДж/моль в случае оценки  $D_{\text{ср}}$  [6].

Таблица 4. Коэффициенты диффузии кислоты для системы ПА–водные растворы кислот при 293 К

ПА	$D_k \times 10^{13}, \text{м}^2/\text{с}$				
	$\text{H}_2\text{O}^*$	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (15 мас. %)	HCl (10 мас. %)	$\text{HNO}_3$	
				(10 мас. %)	(20 мас. %)
ПА-6	8.4	2.0	20	16	100
ПА-6-1-108	13	3.2	30	—	200
ПА-610	4	1.1	1.7	1.6	1.4
ПА-610-1-108	1.8	0.03	0.03	0.05	0.2
ПА-610-1-103	1.5	0.16	0.07	—	—
ПА-12	3.0	0.3	0.1	0.8	0.3

\* Приведен коэффициент диффузии воды; доступность амидных связей в ненаполненных ПА: ПА-6 – 0.72; ПА-610 – 0.4; ПА-12 – 0.66.

Таким образом, влияние доступности амидных связей в блочном ПА позволяет оценить уровень снижения прочностных характеристик полимерных изделий в процессе их эксплуатации в агрессивной среде, а знание кинетических и диффузионных параметров системы дает возможность определить допустимые сроки эксплуатации ПА-материалов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Моисеев Ю.В., Заиков Г.Е. Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах. М.: Наука, 1979. С. 103.
- Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности. М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 327.
- Griehl W., Zarate J. // Plastverarbeiter. 1967. В. 18. S. 737.
- Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. 1960. Т. 2. № 5. С. 731.
- Разумовский Л.П., Родригес В.Х., Маркин В.Е., Заиков Г.Е. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 6. С. 1357.
- Заиков Г.Е., Иорданский А.Л., Маркин В.С. Диффузия электролитов в полимерах. М.: Химия, 1984. С. 205, 226.
- Долежел Б. Коррозия пластических масс и резин. М.: Химия, 1964. С. 140.
- Perry M.C., Vail M.A., Devries K.L. // Libr. Manag. 1995. V. 16. № 2. P. 411.
- Иванова Л.В., Павлов Н.Н., Заиков Г.Е. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 6. С. 1338.
- Разумовский Л.П., Маркин В.С., Заиков Г.Е. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 675.
- Нечаев П.П., Моисеев Ю.В., Заиков Г.Е. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 5. С. 1048.
- Привалова Л.Г., Константинова М.Л., Кулагин В.Н., Заиков Г.Е., Сорокин Е.Я., Дрейзеншток Г.С. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 10. С. 2354.
- Лебедева Т.Л., Шаповалов С.В., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 12. С. 1986.
- Вода в полимерах / Под ред. Роуленда С. М.: Мир, 1984. С. 428.

#### On the Chemical Resistance of Poly(amides) to Water and Aqueous Solutions of Acids

L. V. Ivanova

Sechenov Medical Academy,  
ul. B. Pirogovskaya 2-6, Moscow 119881, Russia

**Abstract**—A change in the physicomechanical properties of polyamides after their contact with water and aqueous acid solutions depends on the rate of the hydrolytic cleavage of the amide bonds and the diffusion and sorption parameters of the polymer–medium system. The stability of poly(amides) with various structures in the media studied is estimated in terms of the correlation between these processes.