

**ВЛИЯНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
НА ФОТОХИМИЧЕСКУЮ ДЕСТРУКЦИЮ ПОЛИАМИДА
АНИДА Г-669**

В. В. Коршак, К. К. Мозгова, В. П. Лаврищев

Как уже сообщалось ранее [1, 2], двумя из нас и Засечкиной исследовался процесс фотохимического разрушения полистирола и полиэтилентерефталата в присутствии добавок низкомолекулярных соединений.

В настоящем сообщении приведены результаты, найденные при изучении влияния добавок низкомолекулярных веществ на фотохимическую деструкцию смешанного полиамида анида Г-669 [3]. В отличие от предыдущих сообщений, в которых объектами исследования служили образцы пленок полимеров, в настоящей статье обсуждаются результаты, полученные для раствора полиамида в этаноле и в смеси последнего с дихлорэтаном.

Известно, что полиамиды, нашедшие в последние годы широкое практическое применение, недостаточно стойки к действию света, под влиянием которого они сравнительно быстро теряют свои ценные свойства. Фотохимическая деструкция полиамидов была не раз предметом изучения исследователей; достаточно упомянуть работы Эйчгаммера [4] и других авторов [5—20], исследовавших процесс изменения свойств полиамидов под действием света. В ряде сообщений, преимущественно патентных, опубликованы сведения о различных стабилизаторах, способных замедлить процесс фотохимической деструкции полиамидов [21—34]. Однако до сих пор мы не встречали в научной литературе данных о фотохимической деструкции растворов полиамидов.

Интересно выяснить влияние ультрафиолетового облучения на растворы полиамидов в некоторых растворителях и проследить при этом влияние стабилизирующих добавок. Это особенно любопытно для анида Г-669, который до сих пор вообще не был исследован с этой точки зрения. В качестве таких добавок в настоящей работе использованы уже ранее описанные — салол, β -метилумбелиферон, 2-(*o*-оксифенил)бензоксазол, диксантилен и 2-оксинафтальдазин.

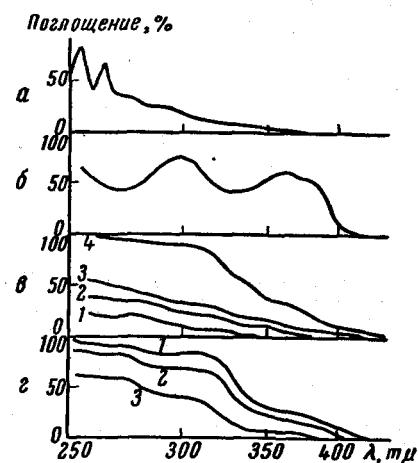
Впервые применялись 2-оксибензальдазин и N-монометилтолуолсульфамид. Спектры поглощения первых пяти соединений приведены ранее [1]. Спектры поглощения двух последних веществ изображены на рис. 1.

Объектом исследования был анид Г-669 различного молекулярного веса: 5000, 12 500 и 23 000, а в отдельных опытах 17 000. Спектры поглощения исходного полиамида и его растворов в этаноле и смеси последнего с дихлорэтаном (2 : 1) также приведены на рис. 1.

Именно эти растворители были выбраны потому, что они достаточно прозрачны для ультрафиолетового излучения, весьма устойчивы к его действию и хорошо растворяют исходные низкомолекулярные соединения и полиамид. Дихлорэтан слегка уступает этанолу в стойкости к ультрафиолетовому облучению, несколько изменяя свою вязкость и увеличивая поглощение в ультрафиолетовой области спектра. После 50 час. облучения

было найдено, что смесь этанола и дихлорэтана имеет удельную вязкость 0,05, но после этого вязкость смеси не менялась с увеличением длительности облучения. Влияние добавок низкомолекулярных соединений практически также не изменяло вязкости растворителей; только в одном случае она увеличилась на 0,01 — после того как в нем было растворено 0,4% 2-(*o*-оксифенил)бензоксазола. Изменения свойств растворителей были несущественными, что и позволило нам применять их для целей настоящего исследования.

Рис. 1. Спектры поглощения: *a* — N-метилтолуолсульфамид, *b* — 2-оксибензальдазин, *c* — растворы анида Г-669; 1 — мол. вес. 5000, 2 — 12 500, 3 — 23 000, 4 — 5000, 12 500, 23 000 после 50-часового облучения; *e* — растворы анида Г-669 после 50-часового облучения. Добавлены: 1 — β-метилбумелиферон, 2 — салол, 3 — N-метилтолуолсульфамид



Сначала приготавливали растворы органических добавок в указанных выше растворителях, в которых затем растворяли полиамид. Растворы облучали ультрафиолетовым излучением, источником которого служила лампа ПРК-2. Одновременно облучали и контрольные растворы исходных образцов полиамида без всяких добавок. Основным методом исследования

изменений свойств полиамида под влиянием облучения служил вискозиметрический. Во многих опытах изучали изменение оптических свойств растворов, в частности спектров поглощения их в ультрафиолетовой области.

Экспериментальная часть

Для опытов использовали 0,005%-ные растворы низкомолекулярных соединений в

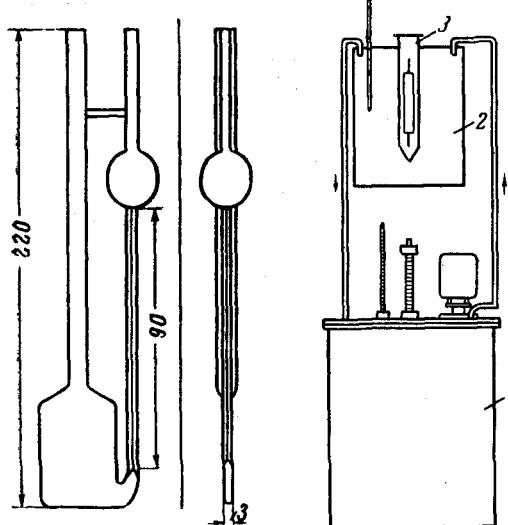


Рис. 2

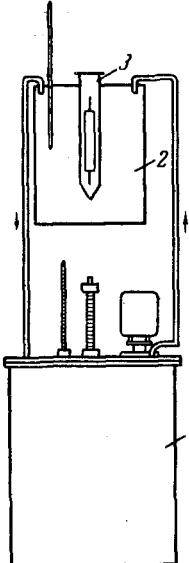


Рис. 3

этаноле и смеси последнего с дихлорэтаном (2 : 1). В них растворяли анид Г-669; концентрация раствора полиамида составляла 0,5%. Растворы наливали в кварцевые вискозиметры с плоским резервуаром (рис. 2).

Чтобы исключить доступ воздуха и испарение растворителя в процессе облучения, оба конца вискозиметра соединяли каучуковой трубкой. Для облучения применяли установку, которая в общих чертах описана ранее [1, 2]; схема ее показана на рис. 3.

Рис. 2. Вискозиметр
Рис. 3. Схема установки:
1 — ультратермостат, 2 — стеклянный стакан, 3 — лампа ПРК-2 в охлаждющей рубашке

Установку присоединяли к электросети через стабилизатор напряжения, обеспечивающий устойчивый режим работы лампы ПРК-2. Вязкость растворов измеряли в начале опыта через 10—30 мин. и несколько реже в конце опыта. Полученные данные сравнивали с вязкостью исходного раствора полиамида того же молекулярного веса с добавками низкомолекулярных соединений. Продолжительность облучения растворов колебалась от 50 до 150 часов. В некоторых случаях опыты проводили при двух различных температурах, а именно при 20° и 50°.

Измерение спектров поглощения растворов полiamидов проводили в лаборатории академика И. В. Обреимова.

Обсуждение результатов

Было установлено, что растворы полиамида под влиянием облучения резко изменяют свою вязкость и это зависит от продолжительности облучения и молекулярного веса исходного полиамида: чем выше последний, тем сильнее относительное снижение вязкости его раствора в этаноле в начальный период облучения. Это означает, что более длинные молекулы полиамида менее устойчивы к облучению, чем короткие. Спустя некоторое время, тем меньшее, чем меньше молекулярный вес полiamида, наступает некоторая стабилизация, соответствующая постоянному значению вязкости раствора. Это состояние, по-видимому, отвечает уравновешиванию скоростей разрыва и спшивания цепей макромолекул. Затем начинается рост вязкости, что объясняется преобладанием скорости спшивания цепей над скоростью разрыва. В этот период облучения вязкость увеличивается по-разному, в зависимости от молекулярного веса полiamида. Низкомолекулярный образец (мол. вес 5 000) показывает наибольшее увеличение вязкости. Несколько меньший рост наблюдается у образца с мол. весом 12 500 и самый маленький — у полiamида с мол. весом 23 000.

Для низкомолекулярного полiamида наблюдается постепенное замедление скорости увеличения вязкости, которая в конце концов уравнивается со скоростями, найденными для двух других полiamидов. К 50 часам облучения удельная вязкость всех растворов становится примерно одинаковой и соответствует вязкости исходного раствора полiamида с мол. весом 5000; дальнейшая продолжительность облучения почти не оказывается на вязкости растворов полiamидов. Возможно, это объясняется образованием в ходе опыта частиц полiamидов примерно одинаковой формы и размера, на которые уже мало влияет ультрафиолетовое излучение. Вероятнее всего, что форма образующихся частиц будет сферической. Экспериментальным подтверждением сказанного служат спектры поглощения облученных растворов полiamидов различного молекулярного веса, которые практически совпадают. Спектры поглощения тех же растворов до облучения сильно различаются между собой, причем поглощение тем сильнее, чем выше молекулярный вес. Изменение спектральных свойств полiamидов показано на рис. 1.

Вязкость растворов полiamидов в смеси дихлорэтана и этанола также изменяется под влиянием облучения, однако скорость деструкции полiamидов в этом растворителе резко уменьшилась по сравнению с этанолом. Изменился и характер кривых удельной вязкости: в них отсутствует последняя область, характерная для продолжительности облучения, отвечающей 50—60 часам, когда вязкость заметно возрастает (рис. 4, 1, 4, 7 и рис. 5).

Различное поведение полiamидов в этик растворителях объясняется их индивидуальными особенностями. Может быть также, что дихлорэтан, являясь хорошим передатчиком цепи, затрудняет спшивание радикалов полiamида.

Влияние органических добавок на процесс фотохимической деструкции растворов полиамидов сказалось заметным образом. Как видно из рис. 4, добавка к этанольному раствору полиамида 0,4% 2-(*o*-оксифенил)-бензоксазола значительно снижает скорость деструкции полимера и уменьшает способность к спшиванию цепей в процессе облучения (3, 6, 9.). Опыт пока-

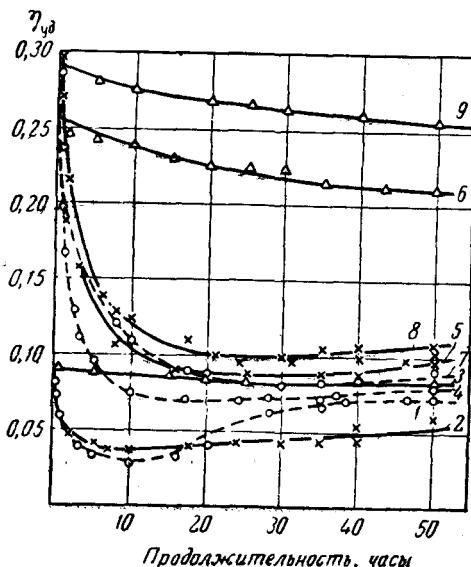


Рис. 4

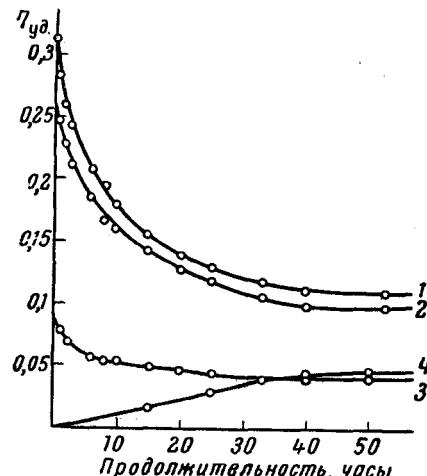


Рис. 5

Рис. 4. Изменение удельной вязкости этанольных растворов полиамида различных молекулярных весов под влиянием облучения в присутствии 2-(*o*-оксифенил)бензоксазола (ОФБ) и без него.

Полиамид мол. веса 5000: 1 — без ОФБ, 2 — 0,0005% ОФБ, 3 — 0,4% ОФБ; полиамид мол. веса 12 500: 4 — без ОФБ, 5 — 0,0005% ОФБ, 6 — 0,4% ОФБ; полиамид мол. веса 23 000: 7 — без ОФБ, 8 — 0,0005% ОФБ, 9 — 0,4% ОФБ

Рис. 5. Изменение удельной вязкости растворов полиамида различного молекулярного веса в смеси этанола и дихлорэтана под влиянием облучения:

1 — мол. вес. 23 000; 2 — мол. вес 12 500; 3 — мол. вес. 5000; 4 — исходный растворитель

зал, что раствор полиамида с этой добавкой спустя 150 час. облучения снижает удельную вязкость меньше, чем без этой добавки через 5 час. облучения. Растворы полиамида с добавкой 2-(*o*-оксифенил)бензоксазола при облучении постепенно приобретают окраску. Раньше других окрашивается в желтый цвет раствор низкомолекулярного полиамида и через 50 час. облучения все растворы становятся коричневыми. Первоначальная люминесценция раствора быстрее исчезает у высокомолекулярного полиамида и медленнее — у низкомолекулярного. Можно предположить, что высокомолекулярный полиамид имеет большее число разрывов и столкновений свободных радикалов с частицами добавок, которые при этом быстрее расходуются. После 50—70 час. облучения из растворов полиамида с добавкой 0,4% 2-(*o*-оксифенил)бензоксазола начинает выделяться темно-желтый осадок с интенсивной синей люминесценцией, количество которого было ничтожно мало, что не позволило определить его элементарный состав.

2-(*o*-оксифенил)бензоксазол оказывает защитное действие и в более низких концентрациях порядка 0,0005%, хотя это влияние здесь менее заметно (рис. 4, 2, 5, 8). Защитное действие этой добавки проявилось и в растворе полиамида в смеси этанола и дихлорэтана (рис. 6).

Скорость деструкции полиамида заметно увеличивается, если температура опыта повышается с 20 до 50°. Это было проверено на растворах полиамида с добавкой 0,4% 2-(*o*-оксифенил)бензоксазола (рис. 7).

В этих условиях растворы быстрее окрашиваются и осадок выделяется через 30—40 час. облучения вместо 50—70.

Влияние другой добавки — диксантилена — проверяли на растворе полиамида в смеси этанола и дихлорэтана (диксантилен нерастворим в спирте). Исследовали два образца полиамида с молекулярным весом

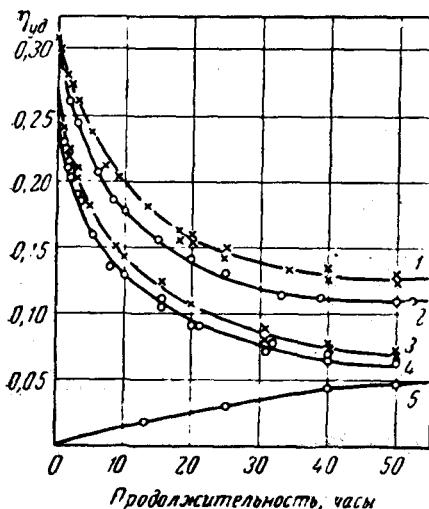


Рис. 6

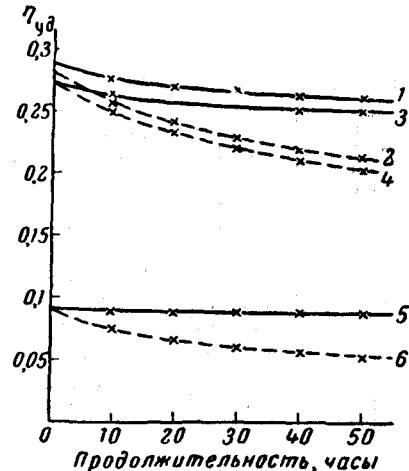


Рис. 7

Рис. 6. Изменение вязкости растворов полиамида в смеси дихлорэтана и этанола с добавкой 2-(o-оксифенил)бензоксазола (ОФБ) и без нее.

Мол. вес 23 000: 1 — 0,0005% ОФБ, 2 — без ОФБ, мол. вес 17 000: 3 — 0,0005% ОФБ, 4 — без ОФБ; 5 — растворитель

Рис. 7. Влияние температуры на изменение вязкости этанольных растворов полiamидов [добавлено 0,4% 2-(o-оксифенил)-бензоксазола]

Мол. вес 23 000: 1 — 20°, 2 — 50°; Мол. вес 12 500: 3 — 20°, 4 — 50°; Мол. вес 5000: 5 — 20°, 6 — 50°

5000 и 23 000. Из сопоставления графиков рис. 5 (1 и 2) и рис. 8 (1 и 3) видно, что диксантилен оказывает некоторое замедляющее действие на процесс фотохимического разрушения полиамида. Можно предположить, что быстрое разрушение диксантилена, наблюдавшееся раньше [1], протекает в растворителе не так быстро, хотя через несколько часов облучения яркость свечения его раствора сильно уменьшается. На том же рис. 8 показано влияние 2-оксинафтальдазина (2 и 4), который исследован в тех же условиях, что и диксантилен. Сопоставление с рис. 5 показывает, что 2-оксинаяфтальдазин несколько задерживает деструкцию полиамида, но постепенно это влияние уменьшается. Через 50—60 час. облучения скорости деструкции растворов полиамида с этой добавкой и без нее уравниваются.

На рис. 9 показано влияние трех других низкомолекулярных соединений, которые были исследованы для раствора полиамида с молекулярным весом 17 000 в этаноле. Первые два вещества — β -метилумбеллиферон и салол (особенно первый) проявляют слабое защитное действие на полiamид (1—3). Это соответствует сделанным ранее выводам о некотором защитном влиянии салола [1, 2]. β -Метилумбеллиферон быстро разрушается под действием излучения, о чем свидетельствует исчезновение свечения у раствора полiamida с этой добавкой (сравни [1]). N-Метилтолуолсульфамид практически не оказывает никакого действия на деструкцию полiamida. Сенсибилизирующий эффект на разрушение поламида оказывает 2-оксибензальдазин, что показано на рис. 10.

Это соединение не отличается большой стойкостью к действию ультрафиолетового излучения и, видимо, разрушаясь образует свободные радикалы, ускоряя тем самым весь процесс разрушения полиамида.

Подводя итоги сделанным наблюдениям, можно сказать, что процесс фотохимического разрушения полиамида анида Г-669 в растворе замед-

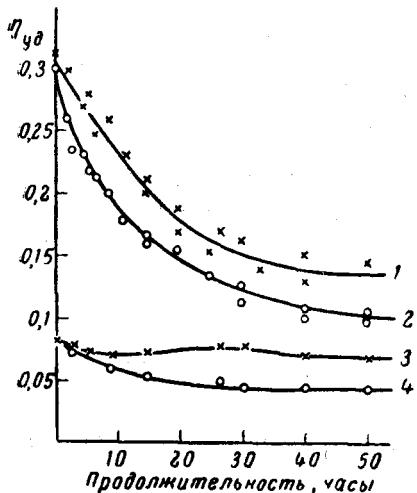


Рис. 8

Рис. 8. Изменение вязкости растворов полииамидов в смеси дихлорэтана и этанола с добавлением диксантилена (I) и оксинафтальдазина (II)

Мол. вес. 23 000: 1—0,0005% I; 2—0,0005% II; Мол. вес 5 000: 3—0,0005% I; 4—0,0005% II

Рис. 9. Изменение вязкости растворов полииамида (мол. вес 17 000) в этаноле

1 — без добавки, 2 — 0,0005% β -метилумбелиферона, 3 — 0,0005% салола, 4 — 0,0005% N-монометилтолуолсульфамида

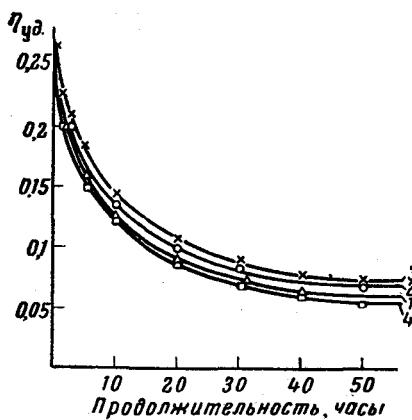
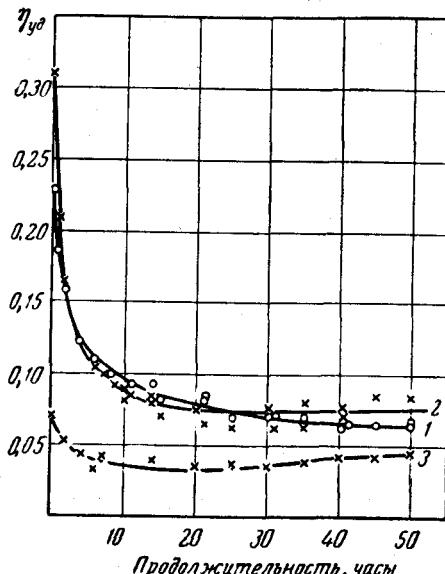


Рис. 9

ляется под влиянием некоторых соединений, как, например, 2-(o-оксифенил)бензоксазола, β -метилумбелиферона, салола, диксантилена и отчасти 2-оксинафтальдазина. За исключением последнего, все названные соединения обладают спектрами поглощения, перекрывающими поглощение полииамида в области 2800—2900 Å и в известной степени могут служить фильтрами ультрафиолетового излучения этих длин волн; эти соединения являются также люминофорами. Из этой группы веществ наилучшее защитное действие показал 2-(o-оксифенил)бензоксазол.

Рис. 10. Изменение вязкости этанольных растворов полииамида в присутствии 0,0005% оксибензальдазина

1 — мол. вес. 23 000, 2 — мол. вес. 12 500, 3 — мол. вес. 5 000



Ко второй группе относятся 2-оксибензальдазин и N-метилтолуолсульфамид. Первое соединение ускоряет процесс фотохимического разруше-

ния полиамида, второе не оказывает существенного влияния, причем первое соединение является люминофором, а второе — нет. Таким образом, настоящее исследование показало, что не существует прямой зависимости между способностью к люминесценции, соответствием спектров поглощения и действием добавок, снижающих скорость изменения вязкости раствора полиамида.

На основании настоящего исследования и более ранних сообщений [1, 2] можно считать, что способность к люминесценции — не решающее свойство для стабилизирующей добавки. Действие последней, по-видимому, основано на эффектах экранирования ультрафиолетового излучения и, как было показано ранее, ингибирования образовавшихся под влиянием излучений свободных радикалов [1, 2]. Использование люминесцирующих добавок желательно потому, что люминофоры чаще более устойчивы к ультрафиолетовому излучению, чем обычные, не люминесцирующие соединения.

Выводы

1. Исследована фотохимическая деструкция полиамидов.
2. Выяснена зависимость скорости деструкции от молекулярного веса растворенного полиамида.
3. Исследовано влияние отдельных растворителей на характер и скорость деструкции раствора полиамида.
4. Найдено, что прямой зависимости между способностью к люминесценции, соответствием спектров поглощения и действием испытанных добавок низкомолекулярных соединений не существует.
5. Из числа применявшихся добавок наилучшее защитное действие показал 2-(o-оксифенил)бензоксазол.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
10 III 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, А. П. Засечкина, Ж. общ. химии, 27, 1886, 1957.
2. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, А. П. Засечкина, Ж. общ. химии, 28, 2847, 1958.
3. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Докл. АН СССР, 97, 675, 1954.
4. В. Г. Achhammer, F. W. Reinhart, G. M. Kline, J. Appl. Chem., 1, 301, 1951.
5. В. Г. Achhammer, F. W. Reinhart, G. M. Kline, J. Franklin Inst., 253, 69, 1952.
6. A. M. Lignori, A. Mell, Gazz. chem. ital., 82, 828, 1952.
7. A. M. Lignori, A. Mell, V. Carelli, J. Polymer Sci., 10, 510, 1953.
8. O. S. Ham, I. R. Platt, J. Chem. Phys., 20, 335, 1952.
9. A. R. Goldfarb, J. Biol. Chem., 201, 317, 1953.
10. K. S. Khandheria, B. K. Vaidyan, J. Soc., Ind. Research, 6, 24, 1947.
11. G. S. Egerton, J. Soc. Dyers a. Colourists, 64, 336, 1948.
12. G. S. Egerton, J. Text. Inst., 39, 293, 1948.
13. G. S. Egerton, De tex. 11, 28, 30, 1952.
14. R. W. Amussen, B. Buchmann-Olsen, Trans. Danish Acad. Tech. Sci., 4, Contribs. Danish Inst. Textile Res. № 5, 1948.
15. C. Jüber, Y. P. Niederhauser, J. Gobet, J. Chezand. Tinctoria, 51, 290, 1954.
16. A. Sippel, Kolloid Z., 127, 79, 1952.
17. A. Sippel, Z. Elektrochem., 56, 775, 1952.
18. B. J. Matthew, Amer. Dyestuff Reporter, 42, 748, 1952.
19. M. Schwemmer, Eidgenoss. Materialprüf. u. Versuchanstalt Ind. Bauw. u. Gewerbe, Zürich., Ber., No. 180, 39, 1955.
20. E. Luukken, W. Wegener, Melland Textilber., 33, 767, 1952.
21. Амер. пат. 2493597, янв. 3, 1950. Chem. Abstrs, 44, 2799, 1950.
22. Брит. пат. 545326, май 20, 1942, Chem. Abstrs, 37, 8887, 1943.
23. Амер. пат. 2630421, март 3, 1953. РЖХим, 1955, № 4, 314.
24. Амер. пат. 2388676, ноябрь, 13, 1945. Chem. Abstrs, 40, 5261, 1946.

25. Зап.-герм. пат. 901165, янв. 7, 1954. Chem. Zbl., **125**, 21, 4729, 1954.
26. Амер. пат. 2.655543, окт. 13, 1953. Chem. Abstrs, **48**, 10068, 1954.
27. O. J. Newson, Soc. Dyers a. Colourist., **66**, 277, 1950.
28. W. H. Sharker, F. C. Mc Graw. Text. Res., J., **24**, 633, 1954.
29. Брит. пат. 649481, янв. 24, 1951. Chem. Abstrs, **45**, 6581, 1951.
30. Фр. пат. 955259, янв. 9, 1950, Chem. Abstrs, **45**, 9276, 1951.
31. Зап.-герм. пат. 737943, июль 1, 1943. Chem. Abstrs, **39**, 5559, 1945.
32. Зап.-герм. пат. 739572, 1943.
33. H. Hoff, A. Müller, F. Wengler, Polyamide. Springer-Verlag, Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1954, 361.
34. H. Y. Hank, Melland Textilber., **33**, 488, 1952.

EFFECT OF LOW MOLECULAR COMPOUNDS ON THE PHOTOCHEMICAL DECOMPOSITION OF THE POLYAMIDE ANIDE G-669

V. V. Korshak, K. K. Mozgova, V. P. Lavrischev

S u m m a r y

The photochemical decomposition of anide G-669 solutions has been studied in the presence of the organic additions: β -methylumbellipherone, 2-(*o*-oxyphenyl)benzoxazole, dianthylene, 2-oxynaphthalazine, 2-oxybenzaldazine, N-methyltoluenesulfamide and salol.

The course of the decomposition was followed by viscosity measurements of the solutions irradiated in the viscometer and by determining the changes in their spectra. Ethanol and a 2 : 1 ethanol dichloroethane mixture served as solvents. The rate of decomposition has been found to increase with growing molecular weight of the initial polyamide. Optimal protection was afforded by 2-(*o*-oxyphenyl)benzoxazole.

It has been shown that no direct relation exists between the capacity for luminescence, the absorption spectra and the action of the low molecular additions.