

ВЛИЯНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ НА ПРОЦЕСС ФОТОХИМИЧЕСКОЙ
ДЕСТРУКЦИИ ϵ -ПОЛИКАПРОАМИДА

B. V. Коршак, K. K. Мозгова, V. P. Лаврищев

В настоящей работе продолжалось исследование влияния низкомолекулярных органических соединений на фотохимическую деструкцию полимеров. Объектом настоящего исследования служил ϵ -поликапроамид (капрон), получивший в последние годы широкое применение.

В литературе имеется мало данных о фотоустойчивости этого вещества, хотя известно, что, как всякий полiamид, капрон также сравнительно быстро разрушается под влиянием ультрафиолетового излучения. Целесообразно изучить течение процесса фотохимического разрушения капрона, особенно в присутствии низкомолекулярных органических добавок, исследованных нами на других полимерах [1—3]. С этой целью применялись уже описанные в предыдущих сообщениях соединения [1—3], которые вводились в пленки капрона.

Основным методом исследования служил метод изучения механических свойств, позволивший установить, как меняются они под влиянием ультрафиолетового облучения. Были определены изменения разрывных прочностей и деформаций. В отдельных случаях исследовались изменения спектров поглощения образцов в ультрафиолетовой области.

Экспериментальная часть

В настоящей работе были использованы образцы производственных пленок капрона, полученных из расплавленной смолы. Пленки были ориентированы в одном направлении. Применявшийся капрон обладал молекулярным весом от 20 000 до 23 000 (определен вискозиметрически). Толщина образцов составляла 75—80 μ . Образцы пленок облучали в установке, описанной ранее [1], в кварцевых приборах, конструкция которых показана на рис. 1.

В качестве добавок низкомолекулярных веществ применяли 2-оксибензальдазин, N-метилтолуолсульфамид, β -метилумбеллиферон, салол и 2-(*o*-оксифенил)бензоксазол. Спектры поглощения этих соединений приведены в предыдущих сообщениях [1, 2]. Добавки указанных веществ вводили в уже изготовленные пленки; это достигалось выдерживанием образцов в растворах перечисленных веществ в этиловом спирте, в которых набухал капрон. Количество введенных в образец веществ было трудно установить, но, несомненно, оно было очень невелико. Пленки высушивали при комнатной температуре в течение длительного времени и вакуумировали перед началом облучения.

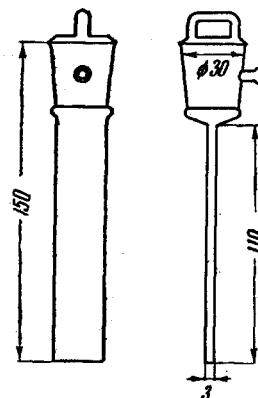


Рис. 1. Прибор для облучения пленок (размеры в мм)

Для сравнения исследовали образцы капрона, не содержащие добавок, которые также выдерживали в этиловом спирте равное количество времени. Продолжительность набухания составляла несколько суток. Облучение пленок продолжали 50 и 100 час. при 20°, причем некоторые опыты вели при 50°. Изменения механических свойств образцов пленок устанавливали при помощи динамометра типа Поляни. Разрыв образцов проводили по направлению их ориентации. Изменения спектров поглощения в ультрафиолетовой области определяли при помощи спектрофотометра, снабженного быстродействующей саморегистрирующей приставкой.

Обсуждение результатов

Проведенные опыты показали, что в процессе облучения свойства пленок капрона заметно изменяются.

На рис. 2 показано изменение оптических свойств образцов пленок и видно, что с ростом длительности облучения увеличивается и поглощение капрона в коротковолновой части спектра, что, несомненно, вызывается значительным разрушением полимера. Образцы желтеют, причем сильнее с поверхности, обращенной к источнику света. Первоначальное голубое свечение образцов усиливается в процессе облучения, что особенно заметно через 30–35 час., причем цвет свечения изменяется до зеленого.

Рис. 3 показывает изменение механических свойств капрона (прочности и удлинения) после облучения. Полученные данные демонстрируют неуклонное снижение разрывной прочности и разрывного удлинения по мере увеличения длительности облучения.

Для наглядности на рис. 4, а и б отдельно рассмотрена зависимость разрывной прочности и разрывной деформации от времени об-

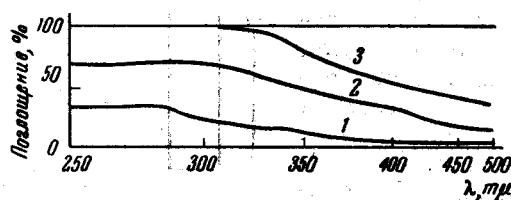


Рис. 2

Рис. 2. Изменение спектра поглощения пленки из поликапролактама в процессе облучения
1 — до облучения; 2 — облучено 50 час.; 3 — облучено 100 час.

Рис. 3. Изменение механических свойств капрона в процессе облучения
1 — необлученный капрон; 2 — после 50 час. облучения; 3 — после 100 час. облучения

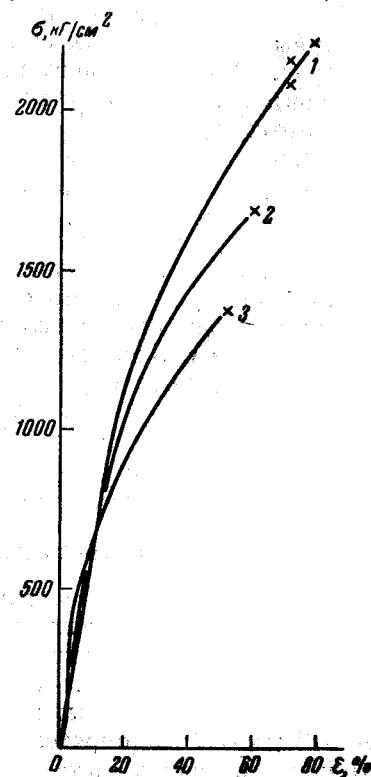


Рис. 3

лучения. Как видно из этих рисунков, уменьшение разрывной прочности и удлинения при разрыве находится в линейной зависимости от времени облучения. Экспериментальные данные показали, что через 100 час. облучения прочность и удлинение снижаются примерно одинаково и составляют около 60% исходных значений. Вместе с тем наблюдается, что по мере

увеличения длительности облучения удлинение образцов, получаемое при одной и той же нагрузке, также увеличивается (рис. 3), и можно считать, что деформация образцов прямо пропорциональна времени облучения. Это можно объяснить тем, что при испытаниях нагрузка прилага-

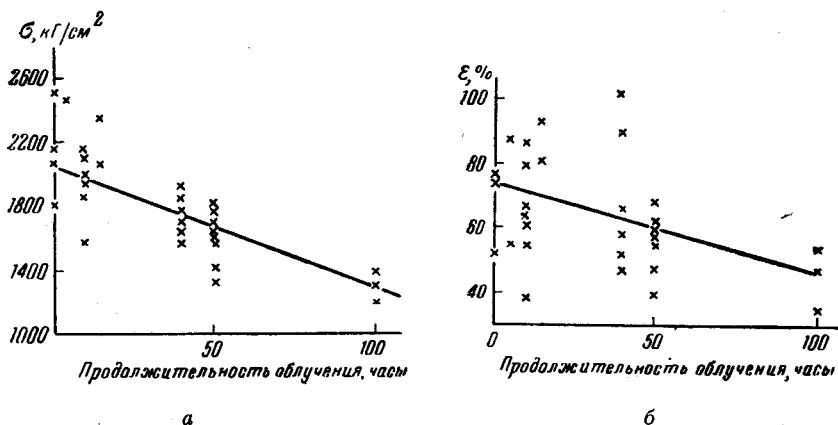


Рис. 4. Влияние продолжительности облучения:
а — на разрывную прочность; б — на разрывную деформацию.

лась вдоль ориентации образца пленки и наблюдалось явление вызываемое снижением степени упорядоченности образца в результате облучения. В то же время необходимо отметить, что образец, облученный 100 час. и испытанный при малых нагрузках до 500—600 кг/см², показывает меньшее удлинение, чем необлученный образец при тех же нагрузках. Таким образом, в этих пределах нагрузок деформация образцов обратно пропорциональна времени облучения.

Это особенно заметно на рис. 5, где показано влияние температуры на изменение механических свойств в процессе облучения капрона. По-видимому, наблюдаемые изменения механических свойств можно объяснить появлением в полимере слабых сетчатых структур с одновременным снижением степени упорядоченности. Тогда при малых нагрузках пленка будет оказывать большее сопротивление растяжению, но такое положение будет сохраняться до определенного предела нагрузки. Превышение нагрузки сверх этого предела приведет к тому, что пленка с такой структурой даст большую деформацию, чем необлученная пленка, что и наблюдалось нами.

На рис. 5 показано изменение механических свойств поликапролактама, найденное при облучении его образцов при 50°. Как уже отмечалось раньше [3], для раствора анида Г-669 повышение температуры опыта до 50° значительно ускоряет процесс разрушения полиамидов. Опытные данные показали, что за 15 час. облучения при 50° капрон теряет свою прочность в той же степени, как и после облучения при 20° в течение 100 час. Облученные при 50° образцы через 15—20 час. выдержки приобретают коричневый оттенок и становятся менее прозрачными.

Влияние применявшихся добавок низкомолекулярных соединений проявилось недостаточно отчетливо. Два из соединений — 2-оксибензальдазин и N-монометилтолуолсульфамид — показали ускоряющее влияние на процесс разрушения поликапролактама, что находится в известном соответствии с результатами, полученными раньше [3]. Потеря разрывной прочности и разрывного удлинения у образца с добавкой 2-оксибензальдазина после 100 час. облучения на 20% больше, чем у образца, не содержащего добавки. Примерно так же ускоряется деструкция капрона, если в образец его внесена добавка N-монометилтолуолсульфамида. Почти не проявили защитного действия β-метилумбеллиферон и салол. Эти ве-

щества несколько замедляют процесс разрушения лишь в первые часы облучения. О нестойкости β -метилумбелиферона к ультрафиолетовому излучению нами уже сообщалось ранее [1]. Небольшой положительный эффект обнаружил 2-(*o*-оксифенил)бензоксазол, который мы применяли

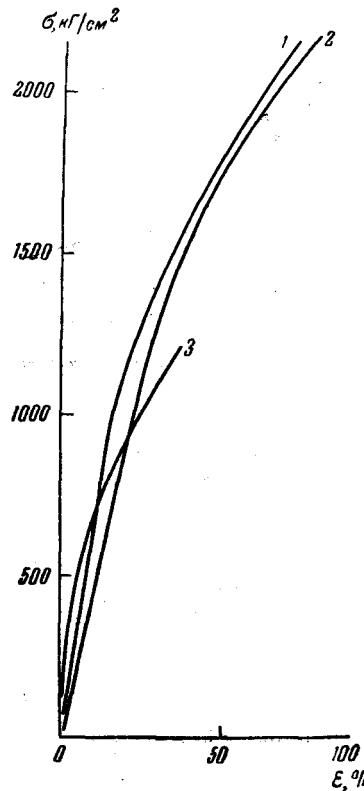


Рис. 5

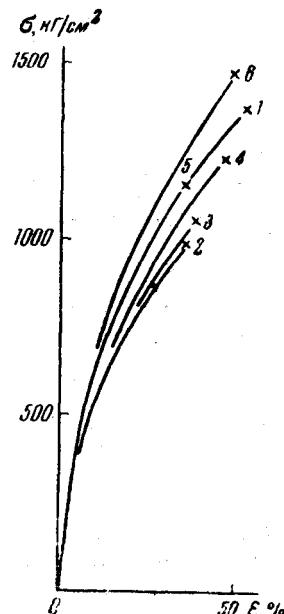


Рис. 6

Рис. 5. Изменение механических свойств поликапролактама в процессе облучения при различных температурах

1 — до облучения; 2 — после 100 час. облучения при 20°; 3 — после 15 час. облучения при 50°

Рис. 6. Влияние низкомолекулярных добавок на изменение свойств поликапролактама при облучении в течение 100 час.

1 — без добавок; 2 — 2-оксибензальдазин; 3 — N-метилтолуолсульфамид;
4 — β -метилумбелиферон; 5 — салол; 6 — 2-(*o*-оксифенил)бензоксазол

в данном исследовании в виде 0,005 и 0,4%-ного растворов. Рис. 6 показывает изменение механических свойств образцов капрона с добавками вышеупомянутых соединений.

Сопоставляя результаты испытаний образцов ориентированной пленки капрона с теми же образцами, содержащими добавки, можно заметить, что такие вещества, как 2-оксибензальдазин и N-метилтолуолсульфамид, ускоряют снижение разрывных показателей пленки и являются сенсибилизаторами фотохимического разрушения капрона. Слабый стабилизирующий эффект показали салол и β -метилумбелиферон. Несколько лучшее влияние оказал 2-(*o*-оксифенил)бензоксазол. Вместе с тем нужно отметить, что влияние всех добавок проявилось не очень отчетливо и, возможно, что это объясняется методом введения добавок в уже изготовленный образец полиамида.

Авторы выражают свою признательность И. В. Обреимову, Г. Л. Слонимскому, Т. А. Дикаревой и Л. З. Роговиной за оказание помощи в механических и оптических испытаниях образца.

Выводы

1. Подтверждено наличие фотохимической деструкции капрона в условиях описанного эксперимента.
2. Показано ускоряющее влияние температуры на фотохимическую деструкцию пленок капрона.
3. Показано, что 2-оксибензальдазин и N-метилтолуенсульфамид являются сенсибилизаторами фотохимической деструкции капрона в условиях опытов.
4. Показано слабое замедляющее влияние салола, β -метилумбеллиферона и 2-(o-оксифенил)бензоксазола на процесс фотохимической деструкции капрона.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
10 III 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, А. П. Засечкина, Ж. общ. хим., 27, 1866, 1957.
2. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, А. П. Засечкина, Ж. общ. хим., 28, 2847, 1958.
3. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, В. П. Лаврищев, Высокомолек соед., 1, 990, 1959.

EFFECT OF LOW MOLECULAR ORGANIC COMPOUNDS ON THE PHOTOCHEMICAL DESTRUCTION PROCESS OF ϵ -POLYCAPRAMIDE

V. V. Korshak, K. K. Mozgova, V. P. Lavryshchev

Summary

The photochemical destruction of capron films has been studied in the presence of the organic additions: 2-oxybenzaldazine, N-methyltoluenesulfamide, β -methylumbellifherone, salol and 2-(o-oxyphenyl)benzoxazole. The additions were incorporated in the film by the method of diffusion from the solvent.

A PRK-2 lamp at a distance of 50 mm served as radiation source. The course of the destruction was followed by determination of changes in the mechanical properties and in the absorption spectra of the capron specimens.

It was found that under the experimental conditions 2-oxybenzaldazine and N-methyltoluenesulfamide are sensitizers of photochemical destruction of capron. Salol, β -methylumbellifherone and 2-(o-oxyphenyl)benzoxazole exert a weak retarding effect.