

## Выводы

1. Исследована совместная полимеризация  $\beta$ -хлорэтилметакрилата с акрилонитрилом, метилметакрилатом и стиролом, вычислены относительные активности мономеров.

2. Изучена термостабильность сополимеров методом термоокислительной деструкции.

Научно-исследовательский институт  
химии и технологии  
хлопковой целлюлозы

Поступила в редакцию  
6 VII 1966

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Аскаров, С. Р. Пинхасов, Узбекский химич. ж., 1964, № 6, 45.
2. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1954, 1944.
3. У. Серенсон, Т. Кемпбелл, Препартивные методы химии полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 210.
4. Ю. П. Путиев, С. Р. Пинхасов, М. А. Аскаров, Узбекский химич. ж., 1965, № 3, 55.
5. А. А. Ахрем, И. А. Кузнецова, Успехи химии, 32, 283, 1963.

УДК 678.675:678:01:54

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМОФИКСАЦИИ НА ПРОЦЕСС СВЕТОВОГО СТАРЕНИЯ ПОЛИКАПРОАМИДА

*А. А. Високинская, А. П. Паулаускас*

Механизм светового старения полiamидов изучен сравнительно слабо. Поэтому подбор стабилизаторов для увеличения срока их службы в условиях действия светопогоды производится обычно чисто эмпирическим путем, исходя из самых общих соображений. Так, например, указывается на высокую эффективность добавки различных красителей против светостарения [1], люминофоров [2], солей меди, марганца, хрома [3] и т. д. Делались также попытки путем химической модификации концевых групп макромолекул повысить светостойкость полiamидных волокон [4]. Несмотря на то, что многие из предложенных стабилизаторов и дают хороший эффект в смысле сохранения механических свойств, но они не стабилизируют оптические свойства и часто способствуют появлению нежелательной окраски.

В ранее выполненных работах [5—7] мы показали, что термофиксация сухим горячим воздухом увеличивает срок службы капроновых волокон в условиях действия светопогоды, а также значительно уменьшает пожелтение капроновой ткани.

Целью данной работы явилось выяснение влияния некоторых общих принципов термофиксации на световое старение полiamидов на основании развитых ранее представлений о механизме их химических превращений под влиянием света, кислорода и влаги [8, 9]. Имелось также в виду выяснение некоторых вопросов механизма действия разных видов термофиксации.

## Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использовали капроновую ткань арт. 3366, из которой были подготовлены образцы: отваренные, отваренные и термофиксированные сухим горячим воздухом, отваренные и термофиксированные насыщенным паром, а также отваренные и термофиксированные ИК-лучами. Отварка и режимы термофиксации описаны ранее [6].

Подготовленные образцы помещали в облучатель [8]. Реакционную камеру с образцом откачивали в течение 24 час. до  $10^{-4}$  мм рт. ст. для удаления остатков влаги и адсорбированных из воздуха газов. Облучение проводили в вакууме при воздействии полного спектра квадровой лампы ПРК-2.

После 10 час. облучения опыт прерывали, газы откачивали насосом Топлера и анализировали на газовом хроматографе марки ХТ-2М. Кроме анализа газов, определяли растворимость образцов, характеристическую вязкость растворов в трикремозоле, молекулярный вес, степень белизны и снимали УФ-спектры.

### Обсуждение результатов

Первую серию опытов проводили для выяснения состава и общего количества выделившихся газов в зависимости от разных видов термофиксации. Результаты опытов приведены в таблице и на рис. 1 и 2.

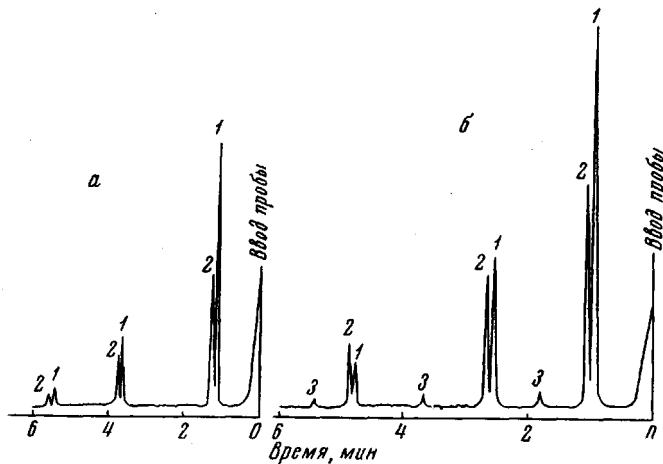


Рис. 1. Хроматограмма летучих продуктов, полученных при облучении полным спектром лампы ПРК-2 капроновой ткани, термофиксированной сухим горячим воздухом или ИК-лучами (a) и насыщенным паром (б):

1 — H<sub>2</sub>; 2 — CO; 3 — CO<sub>2</sub>

На рис. 1, а показана хроматограмма газов, выделившихся из образцов, термофиксированных сухим горячим воздухом, ИК-лучами и отваренными, а на рис. 1, б — хроматограммы газов, выделившихся из образца, термофиксированного насыщенным паром. Как видно из рис. 1, а, среди летучих продуктов обнаружены только H<sub>2</sub> (пик 1) и CO (пик 2), в то время как у образца, термофиксированного насыщенным паром (рис. 1, б) на хроматограмме появляется пик 3, характеризующий выделение CO<sub>2</sub>.

### Фотоокисление различным образом обработанных образцов капроновой ткани при облучении полным спектром лампы ПРК-2

| Вид обработки<br>капроновой ткани         | Основные компоненты газа, % |      |                 |                | Раство-<br>римость,<br>% | [η] <sup>*</sup> | R     |
|-------------------------------------------|-----------------------------|------|-----------------|----------------|--------------------------|------------------|-------|
|                                           | H <sub>2</sub>              | CO   | CO <sub>2</sub> | другие<br>газы |                          |                  |       |
| Исходная                                  | —                           | —    | —               | —              | 100                      | 0,98             | 0,612 |
| Отваренная                                | 83,6                        | 16,0 | —               | 0,4            | 80,5                     | 0,58             | —     |
| Термофиксированная сухим горячим воздухом | 82,1                        | 17,1 | —               | 0,8            | 80                       | 0,89             | 0,601 |
| Термофиксированная ИК-лучами              | 83,4                        | 16,2 | —               | 0,4            | 71,6                     | 0,70             | 0,566 |
| Термофиксированная насыщенным паром       | 75,4                        | 15,2 | 8,4             | 1              | 62,8                     | 0,444            | 0,541 |

\* Только для растворимой части полимера.

На рис. 2 показана кинетика выделения газов из обработанных по-разному образцов капроновой ткани. Как видно, самое интенсивное выделение газов происходит у образцов, термофиксированных насыщенным паром и отваренных, в то время как у образцов, термофиксированных сухим горячим воздухом и ИК-лучами, газоуделение примерно в 2—2,5 раза меньше. Здесь, по-видимому, при термофиксации насыщенным паром капроновое волокно сильно набухает, а у набухшего волокна в результате гидратации атомов кислорода увеличивается расстояние между молекулами и вместе с этим ослабевают водородные связи. Расстояние между молекулами капрона возрастает пропорционально степени набухания, а энергия межмолекулярных связей понижается по закону гиперболы [10]. Так как при термофиксации насыщенным паром применяется давление в 2 атм, то по-видимому, кроме гидратации, происходит еще и гидролиз амидной связи, о чем можно судить по уменьшению молекулярного веса с 14 350 у нефиксированного образца до 13 400 у термофиксированного насыщенным паром.

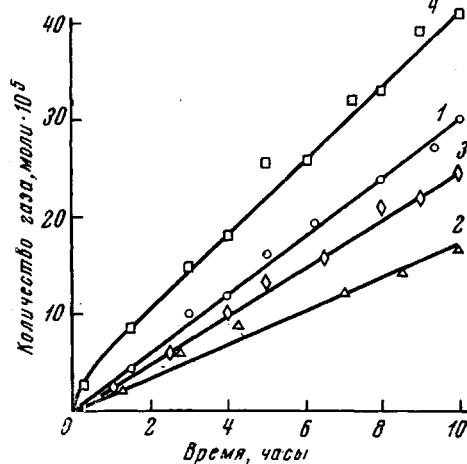


Рис. 2. Кинетика выделения газов при облучении полным спектром лампы ПРК-2 образцов капроновой ткани:

1 — отваренная; 2 — отваренная и термофиксированная сухим горячим воздухом; 3 — отваренная и термофиксированная ИК-лучами; 4 — отваренная и термофиксированная насыщенным паром

и коэффициента отражения видимой части спектра после 10 час. облучения полным спектром лампы ПРК-2 (см. таблицу).

Как видно из таблицы, во всех случаях термофиксации образцы, облученные в течение 10 час. при 30°, претерпевают значительное структурирование.

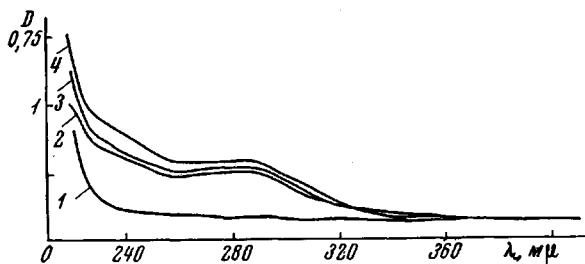


Рис. 3. УФ-спектры поглощения растворов образцов капроновой ткани после 10 час. облучения полным спектром лампы ПРК-2:

1 — до облучения; 2—4 — после облучения; ткань термофиксирована горячим воздухом (2), ИК-лучами (3) и насыщенным паром (4)

Фотоокисление различных образцов капроновой ткани приводит к заметному снижению вязкости, однако наибольшее изменение  $[\eta]$  после облучения происходит в образцах, термофиксированных насыщенным паром и отваренных; это указывает на то, что гидролиз действительно имеет место. По изменению коэффициента отражения  $R$  при 540 мкм мож-

но судить о пожелтении капроновой ткани. Как видно из таблицы, самое интенсивное пожелтение капроновой ткани наблюдается в образцах, термофиксированных насыщенным паром, в то же время пожелтение ткани, термофиксированной сухим горячим воздухом, очень незначительно.

Как видно из таблицы, при фотоокислении образцов, термофиксированных насыщенным паром, происходит меньшее относительное выделение  $H_2$  и  $CO$ , однако выделяется еще и  $CO_2$ . Предполагается, что вода может взаимодействовать с радикалами...  $CH_2-NH$  и ...  $CH_2-CO$ , образующимися при фотолизе амидной связи [11], препятствуя тем самым отщеплению водорода, но способствуя образованию  $CO_2$ \*.

Спектры поглощения в УФ-области различных образцов капроновой ткани, облученных полным спектром лампы ПРК-2, имеют полосу поглощения при длинах волн от 260 до 300 мк. Особенно ярко выражена полоса с максимумом при 287 мк у образца, термофиксированного насыщенным паром (кривая 4, рис. 3). Этот пик, по-видимому, связан с появлением гетероциклических соединений ряда пиррола, так как облученный образец имел желто-коричневую окраску.

### Выводы

1. Изучено влияние разных видов термофиксации на процесс светового старения капроновой ткани. Найдено, что как от деструкции и структурирования, так и от пожелтения капроновую ткань лучше всего защищает термофиксация сухим горячим воздухом.

2. Высказано предположение, что при облучении капроновой ткани, термофиксированной насыщенным паром, имеет место взаимодействие воды с макрорадикалами, образующимися при фотолизе.

3. Показано, что фотохимические процессы деструкции и структурирования капроновой ткани, термофиксированной насыщенным паром, идут более интенсивно благодаря цепным процессам фотоинициированного окисления.

Литовский научно-исследовательский  
институт текстильной промышленности

Поступила в редакцию  
7 VII 1966

### ЛИТЕРАТУРА

1. G. S. Egerton, J. Soc. Dyers and Colourists, 64, 336, 1948.
2. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, В. П. Лаврищев, Высокомолек. соед., 1, 990, 1959.
3. Ю. А. Войтелец, Н. Д. Каторжнов, Химич. волокна, 1960, № 4, 3.
4. Г. Хопф, А. Мюллер, Ф. Венгер, Полиамиды, Госхимиздат, 1958, стр. 154.
5. А. П. Паулаускас, А. А. Високинскас, Текст. пром-сть, 1965, № 8, 66.
6. A. Paulauskas, A. Visokinskas, Chemija ir chemine technologija (Химия и хим. технология), Работы XV юбилейной научно-техн. конф., посвященной 25-летию Литвы, 1966, стр. 55.
7. А. П. Паулаускас, А. А. Високинскас, Химич. волокна, 1966, № 4, 13.
8. С. Р. Рафиков, Сюй Цзи-пин, Высокомолек. соед., 3, 56, 1961.
9. С. Р. Рафиков, Сюй Цзи-пин, Высокомолек. соед., 4, 851, 1962.
10. Б. Пиллер, З. Травничек, Синтетические волокна, Ростехиздат, 1960, стр. 33.
11. D. C. Carpenter, J. Amer. Chem. Soc., 62, 289, 1940.

\* Облучение образцов и хроматографический анализ газов были проведены в лаборатории С. Р. Рафикова Института элементоорганических соединений АН СССР, за что выражаем глубокую благодарность всему коллективу этой лаборатории.