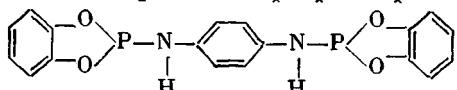


**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
N, N'-ДИПИРОКАТЕХИНФОСФИТА-n-ФЕНИЛЕНДИАМИНА
И СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ИМ КАПРОНОВОГО ВОЛОКНА**

**Л. В. Бондарева, Г. Д. Литовченко, Н. Н. Розова,
В. Я. Ефремов, Н. В. Михайлов**

Стабилизатор N,N'-дипирокатехинфосфит-n-фенилендиамина (П-51)



относится к классу фосфорорганических соединений, которые широко используются для стабилизации полимеров [1—4]. Относительно возможности применения П-51 для стабилизации капронового волокна в литературе имеются отдельные сведения [5]. Исследование стабилизирующих свойств П-51 приобретает особый интерес в связи с применением фосфорорганических соединений в сочетании с другими стабилизаторами в синергических смесях [6].

В данной работе приводятся результаты изучения спектральных характеристик этого стабилизатора и стабилизированного им капронового волокна.

Стабилизатор П-51 представляет собой белый кристаллический порошок, сравнительно хорошо растворимый в капролактаме и других органических растворителях *. Стабилизатор вводили в расплав капролактама перед полимеризацией, что обеспечивало его равномерное распределение в массе. Готовое волокно, содержащее 0,4% стабилизатора П-51, перед исследованием отмывали от замасливателя. С целью изучения термо- и светостойкости образцы подвергали прогреву на воздухе при 180° и облучению на везерометре АВК-2.

ИК-спектры образцов, запрессованных в таблетки с КBr, записывали на приборе UR-10. Спектры люминесценции снимали при температуре жидкого азота на ИСП-53. УФ-спектры поглощения снимали на приборе СФ-4.

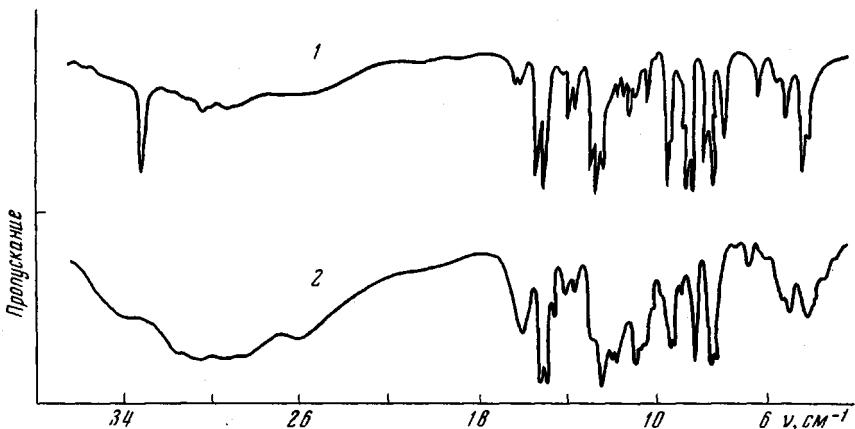


Рис. 1. ИК-спектры стабилизатора П-51 в таблетках КBr:
1 — исходный образец, 2 — прогретый 18 час. при 180°

В ИК-спектрах стабилизатора П-51, представленных на рис. 1, наблюдается ряд полос. Полоса с частотой 3340 см^{-1} относится к валентным колебаниям NH-группы; слабые полосы $3100—3000 \text{ см}^{-1}$ обусловлены валентными

* Взятый для исследования стабилизатор П-51, синтезированный в лаборатории П. А. Кирпичникова (Казанский химико-технологический институт), был любезно предоставлен нам для испытаний.

колебаниями С—Н-связей; полоса с частотой 1520 см^{-1} связана с деформационными колебаниями N—H-связей; полосы 1490 и $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$ относятся к колебаниям ароматических колец; полоса $\sim 1250 \text{ см}^{-1}$, по-видимому, связана с колебаниями Р—О—С-связей [7, 8]. Облучение стабилизатора на везерометре не приводит к существенному изменению ИК-спектра, однако, как следует из рис. 1, прогрев стабилизатора сопровождается заметными изменениями в ИК-спектрах. В области 2200 — 3600 см^{-1} появляется широкая размытая полоса; исчезают полосы, характерные для валентных и деформационных колебаний N—H-связей, наблюдается перераспределение интенсивностей полос колебаний ароматических колец, а также полностью исчезают полосы 685 и 540 см^{-1} .

В УФ-спектрах поглощения стабилизатора П-51 наблюдаются два максимума с длинами волн 270 и 310 мкм . В УФ-спектрах облученного на везерометре П-51 наблюдаются эти же полосы поглощения, тогда как при прогреве отмечается рост интенсивности максимума 270 и падение интенсивности максимума 310 мкм (рис. 2).

Как видно из рис. 3, кристаллический порошок П-51, а также его раствор в спирте имеют слабую голубую флуоресценцию $\sim 480 \text{ мкм}$. Положение максимума флуоресценции не меняется при облучении П-51 на везерометре в течение 50 час. Прогрев продукта приводит к смещению максимума флуоресценции в длинноволновую область.

Максимум флуоресценции капронового волокна с добавкой стабилизатора наблюдается при 470 мкм и не совпадает с положением максимума флуоресценции порошка П-51 и его раствора в спирте. Этот факт позволяет предположить, что стабилизатор П-51 взаимодействует с полимером.

Известно, что чистый поликапроамид в УФ-области спектра интенсивно поглощает до 350 мкм [9, 10], т. е. примерно в той же области, что и стабилизатор. Поэтому П-51 является своеобразным защитным фильтром — свето-

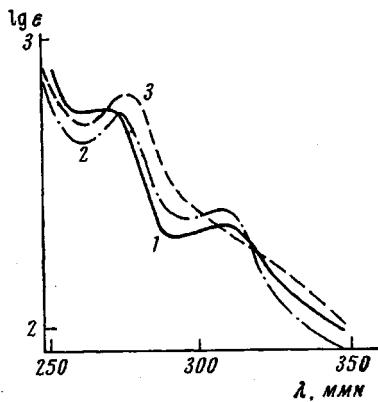


Рис. 2. УФ-спектры П-51 в растворе этилового спирта:
1 — исходный образец, 2 — облученный на везерометре 50 час., 3 — прогретый 18 час. при 180°

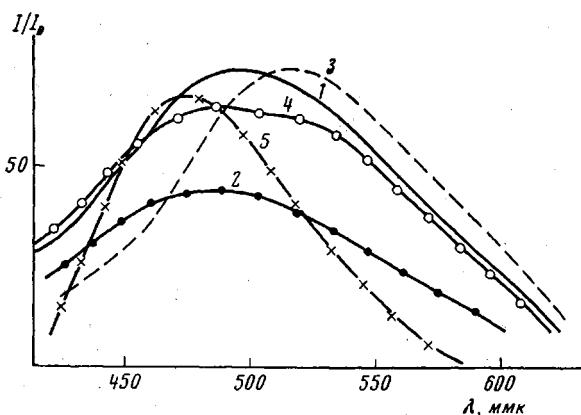


Рис. 3. Спектры флуоресценции стабилизатора П-51 в виде кристаллического порошка при 77° K :
1 — исходный образец, 2 — облученный 50 час., 3 — прогретый 18 час. при 180° , 4 — раствор П-51 в этиловом спирте, 5 — спектр флуоресценции капронового волокна, стабилизированного 0,4% П-51

абсорбером для капронового волокна. Сравнение спектров флуоресценции стабилизированного капронового волокна, облученного различное время, показывает, что они незначительно отличаются от спектров необлученного образца. Даже при больших временах облучения максимум флуоресценции смещается всего на 15 мкм , а интенсивность свечения остается практически постоянной.

Таблица 1

Оценка светостойкости капроновых волокон по уменьшению предела прочности на разрыв σ (%) и относительного удлинения l (%) в процессе облучения образцов УФ-светом

| Наименование образца | Время облучения, часы | | | | | | | |
|---|-----------------------|------|----------|------|----------|------|----------|------|
| | 5 | | 10 | | 20 | | 50 | |
| | σ | l | σ | l | σ | l | σ | l |
| Капроновое волокно, нестабилизированное | 23,3 | 37,3 | 46,4 | 48,1 | 66,3 | 53,7 | 79,0 | 57,5 |
| Капроновое волокно, стабилизированное: | | | | | | | | |
| 0,4% П-51 | 3,1 | 24,9 | 22,1 | 46,5 | 43,0 | 60,4 | 67,5 | 68,5 |
| 0,4% ДНФДА | 11,9 | 29,1 | 33,0 | 44,5 | 51,0 | 55,0 | 74,5 | 57,9 |

В табл. 1 представлены данные, характеризующие изменение физико-механических показателей волокон после облучения их на везерометре. Стойкость стабилизированного П-51 капронового волокна к световым воздействиям несколько выше, чем нестабилизированного и стабилизированного ранее изученным и широко применяемым в промышленности стабилизатором ди- β -нафтил- n -фенилендиамина (ДНФДА) [11, 12]. Защитная способность стабилизатора П-51, по-видимому, объясняется более сильным поглощением УФ-света самим стабилизатором без образования активных радикалов, инициирующих процесс окисления полимера.

При облучении образцов в течение 50 час. величины потери прочности у стабилизированных и нестабилизированных волокон почти выравниваются (табл. 1), что, очевидно, связано с постепенным расходованием стабилизатора.

Таблица 2

Время прогрева (часы), при котором исходная прочность капроновых волокон падает на 50%

| Капроновое волокно | Прогрев при температуре, °C | |
|-----------------------------|-----------------------------|-----|
| | 180 | 200 |
| Нестабилизированное | 3 | 0,5 |
| Стабилизированное 0,2% П-51 | 11 | 1,5 |
| » 0,4% ДНФДА | 32 | 6,5 |
| » 0,2% П-51 + | 50 | 12 |
| + 0,4% ДНФДА | | |

Прогрев стабилизированных капроновых волокон сопровождается изменениями их спектров флуоресценции. После прогрева волокна в течение 18 час. при 180° максимум смещается до 550 мк. В этих случаях наряду со смещением одновременно уменьшается яркость флуоресценции. Такие изменения в спектрах указывают на протекание процессов термоокислительной деструкции полимера, что объясняет низкий коэффициент термостабилизации П-51 по сравнению с ДНФДА.

Отмеченные выше свойства стабилизатора П-51 — стойкость к УФ-облучению и легкость отщепления атома водорода при температурном воздействии — позволяют использовать этот стабилизатор в сочетании с ДНФДА для усиления эффективности последнего. В табл. 2 приводится время, в течение которого исходная прочность нестабилизированного и стабилизированных капроновых волокон при прогреве их уменьшается

на 50 %. Полученные данные показывают отклонение от правила простого сложения эффективностей стабилизаторов ДНФДА и П-51 при применении их смеси. Таким образом, по-видимому, для смеси используемых ингибиторов наблюдается синергический эффект.

Выводы

1. Показано, что стабилизатор N,N'-дипирокатехинфосфит-*n*-фенилендиамина (П-51) является устойчивым к УФ-облучению, но легко распадается при тепловом воздействии.

2. Значительное повышение светостойкости стабилизированного П-51 капронового волокна по сравнению с нестабилизированным объясняется способностью стабилизатора интенсивно поглощать в УФ-области спектра.

3. Отмечается возможность применения стабилизаторов П-51 и ди- β -нафтил-*n*-фенилендиамина в смеси. Показано, что для смеси этих стабилизаторов имеет место синергический эффект.

Всесоюзный научно-исследовательский
инstitut искусственного волокна

Поступила в редакцию
18 V 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Михайлов, И. П. Маслова, Сб. Старение и стабилизация полимеров изд-во «Наука», 1964, стр. 55.
2. Н. В. Михайлов, Л. Г. Токарева, З. И. Потемкина, К. К. Буравченко, Б. В. Петухов, Г. М. Терехова, П. А. Кирпичников, Тезисы докладов совещания по старению и стабилизации полимеров, Изд-во АН СССР, 1961, стр. 48.
3. П. А. Кирпичников, А. С. Кузьминский, Л. М. Попова, В. П. Спирidonова, Труды Казанского химико-технологического института им. Кирова, 1961, вып. 30, стр. 47.
4. П. А. Кирпичников, Н. А. Мукменева, Сб. Старение и стабилизация полимеров, изд-во «Химия», 1966, стр. 168.
5. М. Б. Нейман, Сб. Прогресс полимерной химии, изд-во «Наука», 1969, стр. 396.
6. Н. Н. Розова, Л. Г. Токарева, Н. В. Михайлов, И. П. Смышнико娃, Химич. волокна, 1970, № 1, 7.
7. А. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит. 1963, стр. 96.
8. Применение спектроскопии в химии, под ред. В. Веста, Изд-во иностр. лит., 1959, стр. 209.
9. И. И. Левантовская, Сб. Старение и стабилизация полимеров, изд-во «Наука», 1964, стр. 197.
10. В. П. Лаврищев, Диссертация, 1961.
11. Н. В. Михайлов, Л. Г. Токарева, З. И. Потемкина, Авт. свид. 145351, 1961; Бюлл. изобретений., 1962, № 5, 47.
12. Л. Г. Токарева, Н. В. Михайлов, З. И. Потемкина, М. В. Ковалева, Высокомолек. соед., 2, 11, 1960.

УДК 541(24+64):539.107

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ МОЛЕКУЛЯРНЫМ ВЕСОМ И ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТЬЮ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ДИВИНИЛНИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

B. П. Шаболдин, А. И. Крашенинников, В. Н. Деминов

В настоящее время имеются данные по исследованию низкомолекулярных полимеров (молекулярный вес $M < 50\ 000$), которые свидетельствуют о том, что параметр α в уравнении Марка — Куна — Хаувинка для одних олигомеров не зависит от природы растворителя и равен 0,5 [1—3], что характерно для θ -условий, а для других изменяет свои значения с изменением природы растворителя [4—7].