

УДК 541(14+64) : 542.943

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК *бис*-НАФТОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛОВ  
НА ФОТО- И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ  
ПОЛИКАПРОАМИДА**

Ниязи Ф. Ф., Чайко Ю. В., Калонтаров И. Я., Русанов А. Л.

Изучена фото- и термоокислительная устойчивость поликапроамида, содержащего добавки *бис*-нафтоиленбензимидазола в количестве 0,25–5,0 вес.%. Обнаружено, что введение указанных соединений увеличивает фото- и термостойкость поликапроамида. Полагают, что эффект связан с влиянием добавок на упорядочение надмолекулярной структуры в процессе формования изделий, поскольку *бис*-ароиленбензимидазолы могут играть роль своеобразных центров кристаллизации.

Поскольку изделия из алифатических полиамидов получают из расплава, пригодный ассортимент добавок, обладающих высокой термостойкостью к агрессивной восстановительной среде расплава полимера, весьма ограничен. Для решения этой проблемы нашла применение группа термостойких соединений (табл. 1) ароиленбензимидазольного типа. Однако до сих пор практически отсутствуют сведения относительно влияния этих соединений на фото- и термостойкость поликапроамида (ПКА).

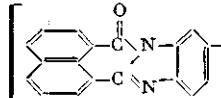
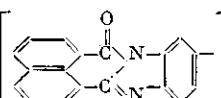
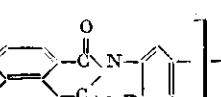
Цель настоящей работы — исследование устойчивости к фото- и термоокислительной деструкции ПКА, содержащего добавки производных *бис*-ароиленбензимидазола.

Образцы окрашенных ПКА-воловок подвергали действию УФ-облучения, после чего измеряли вязкостные характеристики, изменения молекулярной массы, прочностные показатели, а также осуществляли эксперименты по динамической и изотермической термогравиметрии.

В работе использовали промышленную очищенную ПКА-крошку. Объектом исследования служили образцы волокон, полученные введением соединений I–III в количестве 0,25–5,00 вес.%, как на стадии полиамидирования, так и непосредственно в полимерную массу. При этом было обнаружено, что соединения I–III способны придавать ПКА устойчивую окраску. Окрашенные образцы тщательно промывали в  $\text{CCl}_4$  и дистиллированной воде.

*Таблица 1*

**Характеристики использованных ароиленбензимидазолов**

Соединение	Формулы соединений	$T_{\text{пл}}^{\circ}$	$T_{\text{разл}}^{\circ}$	ММ	$\lambda_{\text{погл макс}}$	$\lambda_{\text{исп макс}}$
I		433–436	454	538	425	510
II		335–337	395	554	418	525
III		293–295	370	552	415	530

Облучение проводили на воздухе фильтрованным светом лампы сверхвысокого давления ДРШ-1000 в условиях полихроматического света в диапазоне 365–436 нм, которая является источником излучения в видимой и УФ-частях спектра, а также полным светом ртутно-кварцевой лампы ПРК-2 на расстоянии 30 см от источника облучения.

Дериватографические исследования осуществляли на дериватографе Q-1500D фирмы МОМ (Венгрия).

Интенсивность света определяли с помощью ферриоксалатного актинометра и термоэлемента РТН-20С. Интенсивность ртутной лампы ДРШ-1000 в области 365–436 нм для фильтра СС-4 с водяным охлаждением составляет  $4,92 \cdot 10^{-8}$  Эйнштейн/см<sup>2</sup>·с, а с учетом коэффициента понижения (2,5 раза в облучаемой кювете) соответственно  $1,97 \cdot 10^{-8}$  Эйнштейн/см<sup>2</sup>·с.

Указанные режимы фотоокисления были избраны заведомо, поскольку длинноволновое облучение составляет основную часть солнечного спектра, вызывающего фотодеструкцию ПКА в естественных условиях [1, 2].

Для наиболее полной имитации солнечного света образцы волокон облучали полным светом ксеноновых ламп в аппарате искусственного старения.

Молекулярную массу ПКА определяли вискозиметрически, измеряя характеристическую вязкость 0,5%-ных растворов полимера в муравьиной кислоте, содержащей 1,88 моль/л хлористого калия и 0,5%-ных растворов полимера в серной кислоте на вискозиметре Оствальда, с терmostатированием системы при 25°.

В табл. 2 представлены данные о молекулярной массе и физико-механических показателях окрашенных и неокрашенных ПКА-волокон до и после облучения, которые указывают на существенное увеличение фотоокислительной устойчивости окрашенных ПКА-волокон. Следует отметить, что в процессе растворения облученного полимера в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и *m*-крезоле образование нерастворимых продуктов не обнаружено, хотя данные [3], полученные после облучения ПКА-пленки, указывают на снижение растворимости полимера на 13% в *m*-крезоле. При этом физико-механические показатели не зависят от способа введения добавки, поскольку волокна, содержащие 0,6 вес.% соединения II были получены с использованием полимерного концентрата красителя, синтезированного посредством полiamидирования, а остальные — обычным способом, т. е. введением соединения II в расплав полимера. Стабилизирующее действие соединения II при УФ-облучении зависит от его концентрации. Это наглядно отражено на рис. 1, где показана концентрационная зависимость числа разрывов макромолекул при введении соединения II. Так, при увеличении его содержания до 1 вес.% степень сохранения молекулярной массы возрастает, а при дальнейшем росте концентрации снижается.

Такой ход кривой можно объяснить тем, что при увеличении содержания добавки, во-первых, растет поглощение света вследствие повышения содержания хромофорных групп, во-вторых, по-видимому, изменяется надмолекулярная организация самого полимера. Можно предположить, что наблюдаемая повышенная фотоокислительная устойчивость полимера объясняется не только стабилизирующим действием производных *bis*-ароилленбензимидазолов, но и влиянием их на надмолекулярную структуру ПКА-волокна. Последнее предположение подтвердилось изучением электронно-микроскопических снимков. На снимках окрашенных волокон были видны пластинчатые и сферолитические образования; эти волокна имеют

Таблица 2

Сохранение молекулярной массы и физико-механических показателей стабилизованных *bis*-ароилленбензимидазолами ПКА-волокон (1,0 вес.%) после 24-часового облучения лампой ПРК-2

Образец полимера	[η], дл/г	ММ	Разрывное напряжение, МПа	Разрывное удлинение, %	Сохранение, %		
					ММ	напряжения	удлинения
ПКА исходный	1,02/0,53	35190/15040	325,68/154,99	122/86	42,7	47,60	70,5
ПКА+добавка I	1,07/1,00	37590/34480	331,38/302,11	115/104	91,7	94,17	89,6
ПКА+добавка II	1,02/0,98	35410/33380	341,73/317,12	116/106	94,3	92,80	91,4
ПКА+добавка III	1,05/0,97	36700/32810	335,83/294,86	110/99	89,4	87,80	90,0

Примечание. В числителе представлены значения параметров до облучения, в знаменателе — после облучения.

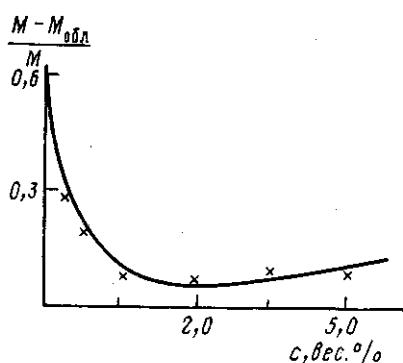


Рис. 1

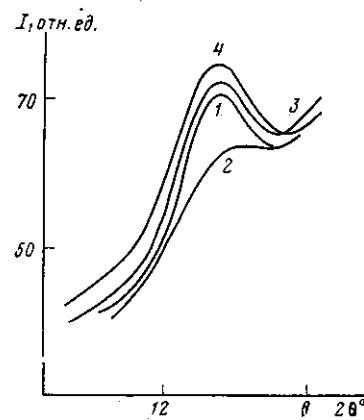


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость числа разрывов ( $M - M_{\text{обл}}$ ) макромолекул ПКА от концентрации добавки II.  $M - M_{\text{ММ}}$  исходного ПКА,  $M_{\text{обл}}$  — облученного

Рис. 2. Большеугловые ионизационные меридиональные рентгенограммы волокон ПКА: 1 — исходный необлученный; 2 — исходный облученный в течение 10 ч; 3 — необлученный ПКА с добавкой II; 4 — облученный в течение 10 ч с добавкой II

более упорядоченную надмолекулярную структуру, что в свою очередь положительно сказывается на фотоокислительной устойчивости полимера.

Отсутствие кристаллической структуры у неокрашенных образцов связано с тем, что производные *bis*-ароиленбензимидазолов могут играть роль своеобразных центров кристаллизации, вызывая изменение молекулярной ориентации в волокне в момент формирования, т. е. когда начинает организовываться надмолекулярная структура, характерная для ориентированного состояния.

Эти выводы подтверждаются данными большеугловых ионизационных меридиональных рентгенограмм (рис. 2). Анализ показывает идентичность углов дифракционных максимумов, указывающую на постоянство межплоскостных расстояний кристаллитов полимера при введении *bis*-ароilenbenzimidazолов, т. е. добавки внедряются в аморфную область, приводя к компактизации структуры. Некоторое увеличение кристалличности при УФ-облучении связано с подстраиванием атомов стабилизатора к кристаллитам полимера (усадка), а также возможным «выгоранием» аморфной части полимера, приводящим к уплотнению структуры [4].

Известно, что улучшение надмолекулярной организации полимеров повышает многие полезные качества изделий из них, в частности термостойкость ПКА-волокон. Нагревание ПКА в присутствии кислорода или на воздухе вызывает значительные изменения в химической структуре полимера, что сопровождается потерей положительных эксплуатационных свойств. Эти изменения позволяет регистрировать комплексный термогравиметрический метод анализа. На рис. 3 представлены дериватограммы окрашенных и неокрашенных ПКА-волокон. При сопоставлении кривых ТГ обнаруживаются различия в интервале температур 75–115°, относящиеся к удалению адсорбционной влаги. Существенные изменения в характере процесса термической деструкции ПКА-волокон происходили в интервале 325–360°, где начинается процесс деполимеризации. У исходного образца этот процесс начинается уже при 325°, тогда как у окрашенного соединением II — при 365°. Некоторые различия наблюдаются и на кривых ДТА в области температуры плавления 215–220°. У исходного полимера (рис. 3) перед пиком плавления имеется широкий пик экзоэффекта в интервале 160–215°, практически отсутствующий у окрашенных аналогов. Такое различие, по-видимому, объясняется влиянием добавок на упорядочение надмолекулярной структуры, отмеченное выше. Волокна, содержащие добавки, имеют ярко выраженный пик плавления (эндоэффект 218–220°), а узкий и четко выраженный характер пика указывает на равномерное распределение по размерам кристаллитов.

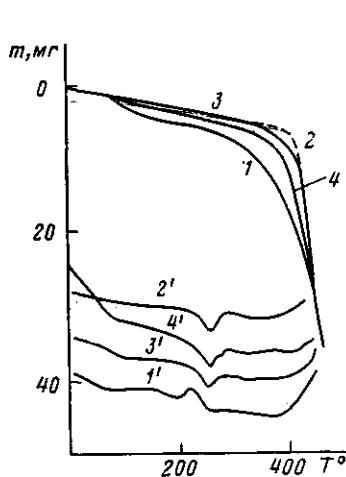


Рис. 3

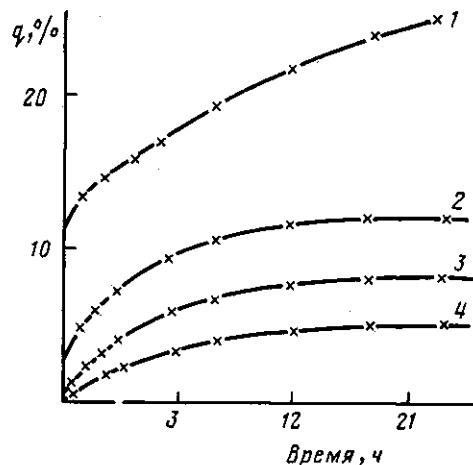


Рис. 4

Рис. 3. Термограммы нестабилизированного (1, 1') и стабилизированного соединениями II (2, 2'), III (3, 3') и I (кривая 4, 4') ПКА-волокна на воздухе

Рис. 4. Кинетические кривые потери массы  $q$  нестабилизированного (1) и стабилизированного соединениями I (2), II (3) и III (4) ПКА-волокна в изотермических условиях при  $200^\circ$

Исследования в изотермических условиях, осуществленные при  $150$  и  $200^\circ$ , показывают (рис. 4), что наибольшая потеря в весе характерна для исходного образца. У окрашенных образцов имеет место индукционный период, отсутствующий у исходного ПКА-волокна. Подобный эффект наблюдали в работе [5] при исследовании влияния красителей на термостарение блочного ПКА.

Следовательно, введение *bis*-ароиленбензимидазолов в ПКА увеличивает термостойкость полимера, причем наибольший эффект проявляется у соединений, содержащих в мостиковой группе  $-\text{O}-$  и  $-\text{CH}_2-$ .

Таким образом, можно сделать вывод о том, что введение добавок *bis*-ароиленбензимидазолов улучшает надмолекулярную организацию изделий из ПКА, что в свою очередь способствует повышению их фото- и термоокислительной устойчивости.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Вичутинская Е. В., Марголин А. Л., Постников Л. М., Шляпинтох В. Я. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 11. С. 2765.
2. Постников Л. М., Вичутинская Е. В., Марголин А. Л., Шляпинтох В. Я. // Старение и стабилизация полимеров. М., 1980. С. 82.
3. Рафиков С. Р., Сюй-Цзи-пин // Высокомолек. соед. А. 1961. Т. 3. № 4. С. 56.
4. Жун-Жуй У., Сергеевская Н. П., Ключков А. А. // Хим. волокна. 1986. № 6. С. 20.
5. Tong in Yu., Haishan Bu. // Makromolek. Chem. 1986. B. 187. № 10. S. 2461.

Институт химии им. В. И. Никитина  
АН ТаджССР

Поступила в редакцию  
1.XII.1987

#### INFLUENCE OF *bis*-NAPHTHOYLENE BENZIMIDAZOLES ADDITIVES ON PHOTO- AND THERMOOXIDATIVE RESISTANCE OF POLYCAPROAMIDE

Niyazi F. F., Chaiko Yu. V., Kalontarov I. Ya., Rusanov A. L.

#### Summary

Photo- and thermooxidative resistance of polycaproamide containing *bis*-naphthoylene benzimidazole additives (0.25–5 weight %) has been studied. Introducing of these additives is shown to enhance the photo- and thermo-resistance of polycaproamide. This effect is supposed to be related with the influence of additives on the ordering of the supermolecular structure in the course of product formation as *bis*-aroylene benzimidazoles can be centres of crystallization.