

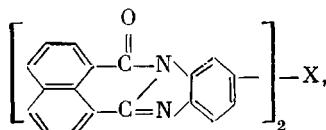
УДК 541(64+14)

© 1990 г. Ф. Ф. Ниязи, Ю. В. Чайко, И. Я. Калонтаров  
**О МЕХАНИЗМЕ СТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИКАПРОАМИДА  
ПРОИЗВОДНЫМИ бис-(НАФТОИЛЕНБЕНЗИМИДАЗОЛА)  
ПРИ ФОТООКИСЛЕНИИ**

Исследован механизм стабилизации поликапроамида к фотоокислительной деструкции при УФ-облучении посредством введения добавок производных бис-(нафтоиленбензимидазола). Данные по скорости поглощения  $O_2$  при УФ-облучении поликапроамида с введенными добавками свидетельствуют, что стабилизация не определяется только механизмом экранирования. На основе исследования люминесцентных свойств добавок и стабилизированных ими образцов поликапроамида показано, что эти добавки являются также тушителями возбужденных состояний поликапроамида.

Принимая во внимание важнейшую роль окислительных процессов при светостарении поликапроамида (ПКА) было исследовано поглощение кислорода при фотоокислении ПКА с добавками производных бис-(1,2-ароиленбензимидазолов), которые обладают бифункциональным действием — стабилизации и окрашивания ПКА, как это было показано в работе [1]. С целью выявления светостабилизирующего механизма изучены также электронные спектры поглощения и люминесценции ПКА, содержащего добавки, и самих добавок.

В работе использовали крошку ПКА Клинского завода химического волокна, из которой на лабораторной установке методом формования из расплава получали модифицированные ПКА-волокна, содержащие производные бис-(1,2-нафтоиленбензимидазолов), окрашенных в желтый цвет различных оттенков



где  $\text{X} = -\text{O}-$ (I),  $-$ (II) и  $-\text{CH}_2-$ (III).

Характеристика соединений, используемых в качестве стабилизаторов, дана в работе [2].

Облучение проводили на воздухе фильтрованным светом лампы ДРШ-1000 в условиях полихроматического света ( $365 \leq \lambda \leq 453$  нм) и полным светом лампы ПРК-2 на расстояния 30 см от источника света.

Скорость поглощения  $O_2$  полимерными образцами при фотоокислительной деструкции измеряли на модифицированной манометрической установке Варбурга [3–5] с чувствительностью  $1,79 \cdot 10^{-8}$  моль  $O_2/\text{мм}$  шкалы.

Спектры поглощения и флуоресценции регистрировали на приборе «Спекорд М-40» в виде растворов в  $H_2SO_4$  и в смеси муравьиной и трифторуксусной кислот (1 : 1), а также в виде твердых растворов в пленках и волокнах.

На рис. 1 представлены кинетические кривые зависимости количества поглощенного кислорода на единицу массы полимера при заданной температуре.

Анализ кинетических кривых поглощения  $O_2$  показывает, что в начальной стадии фотоокисление идет со значительной скоростью, а через некоторый промежуток времени процесс замедляется и в конечном итоге выходит на стационарный режим.

По-видимому, на начальной стадии облучения происходит окисление примесей или побочных продуктов, образующихся в полимере в процессе

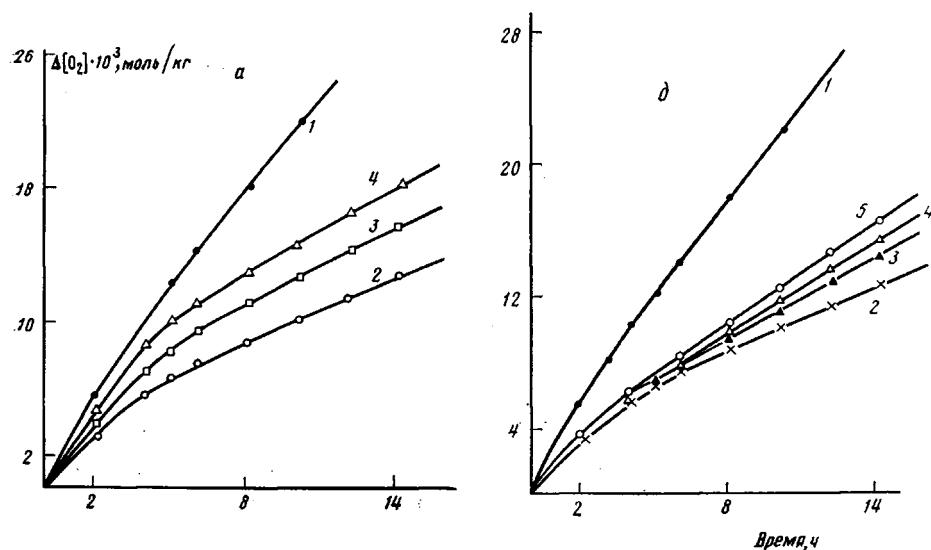


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода образцами ПКА. а: 1 – исходный ПКА; 2–4 – ПКА, содержащий 1 вес.% производных бис-ароиленбензимидазола I (2), II (3) и III (4); б: 1 – исходный ПКА, 2–5 – ПКА, содержащий соединение I в концентрации 2,0 (2); 1,0 (3); 0,5 (4) и 0,25 вес. % (5)

его получения и переработки. Необходимо отметить, что в наших экспериментах стационарный режим устанавливается за 3–5 ч, в зависимости от облучаемых образцов. После выключения света процесс окисления постепенно замедляется до полного прекращения. Однако повторное включение света приводит к установлению стационарного режима уже через 0,5 ч, причем перерыв в облучении может быть довольно долгим — 1 сут и более.

Все это свидетельствует в пользу того, что фотоокисление примесей в ПКА на начальной стадии не влияет на дальнейший ход процесса окисления ПКА. Поэтому для количественной оценки фотоокислительной устойчивости ПКА-волокон и пленок можно использовать скорость окисления в стационарном режиме. Полученные скорости поглощения кислорода в процессе фотоокислительной деструкции ПКА представлены в таблице.

Из данных таблицы следует, что все используемые соединения в той или иной степени обладают стабилизирующей активностью. Они понижают скорость поглощения кислорода в 2–3 раза, причем наибольший стабилизирующий эффект обнаруживается у соединения I, содержащего кислород в мостиковой группе.

По своей стабилизирующей активности, в зависимости от мостиковой группы, стабилизаторы располагаются в последовательности I>II>III.

#### Кинетика поглощения кислорода окрашенными с помощью производных бис-ароиленбензимидазола и неокрашенными ПКА-волокнами

Добавка	Концентрация добавки, вес. %	$w_{\text{O}_2} \cdot 10^{-3}$ , моль/кг·ч	$\gamma_3$	$\gamma_T^*$	$\gamma_T/\gamma_3$
Исходный ПКА	—	2,03	—	—	—
II	1,0	0,96	1,43	2,1	1,59
III	1,0	0,98	1,48	2,0	1,35
I	1,0	0,81	1,53	2,5	1,63
I	0,25	1,10	1,18	1,8	1,54
I	0,5	0,92	1,25	2,2	1,60
I	2,0	0,65	1,70	3,1	1,82

\*  $\gamma_T = (w_{\text{O}_2})_0/(w_{\text{O}_2})_T$ .

Следует отметить, что по мере увеличения концентрации добавки увеличивается и стабилизирующее действие бис-нафтоиленбензимидазолов (рис. 1, б). Поскольку соединения I–III поглощают действующий свет, необходимо было оценить вклад эффекта экранирования в суммарный эффект стабилизации.

С этой целью были сняты спектры поглощения растворов ПКА, содержащего соединения I–III, в  $H_2SO_4$  и смеси муравьиной и трифторуксусной кислот (1:1), по которым были рассчитаны значения коэффициентов экстинкции и экранирования на длине волн действующего света (365 нм). Сам полимер в этой области поглощает очень мало.

При сравнении коэффициентов торможения фотоокисления  $\gamma_t$ , определяемых как отношение стационарных скоростей поглощения кислорода полимером в отсутствие ( $w_{O_2}$ ) и присутствии  $w_{O_2}$  добавки (таблица), и коэффициентов экранирования  $\gamma_e$ , полученных на основании спектральных характеристик окрашенного ПКА, видно, что стабилизирующий эффект достигаемый за счет только экранирования добавками, меньше, чем суммарный эффект стабилизации, получаемый при использовании бис-ароиленбензимидазолов. Величина  $\gamma_t/\gamma_e$ , заметно больше единицы, следовательно, изучаемые стабилизаторы I–III защищают ПКА не только по механизму экранирования [5]. Другими возможными механизмами светостабилизации могут быть, в частности, тушение возбужденных состояний ПКА и ингибирование радикальных процессов. Как и ряд других производных бензимидазола, бис-ароиленбензимидазолы обладают флуоресценцией под действием УФ-света, что определяет возможность тушения возбужденных состояний полимера. На рис. 2 приведены спектры флуоресценции необлученной ПКА-пленки, показывающие, что различным длинам волн возбуждающего света (290, 350 и 365 нм) соответствуют максимумы длин волн флуоресценции  $\lambda_{\text{исп}}^{\text{макс}}$  375, 425 и 430 нм, причем интенсивность полосы 430 нм вдвое выше других. Это свидетельствует о наличии нескольких центров свечения в ПКА, которые могут относиться к примесям и продуктам окисления полимера, образующимся во время полимеризации.

Спектры флуоресценции ПКА-волосков отличаются от спектров флуоресценции пленок лишь небольшим смещением (3–5 нм) в более длинноволновую область. Это можно объяснить различием в физической структуре и степени ориентации макромолекул в условиях получения образцов.

При облучении образцов ПКА светом  $\lambda=365$  нм в течение 2–3 ч наблюдается увеличение интенсивности пиков, но в различных соотношениях: для  $\lambda_{\text{исп}}^{\text{макс}}=290$  нм в 7 раз  $\lambda_{\text{исп}}^{\text{макс}}=350$  нм в 10 раз,  $\lambda_{\text{исп}}^{\text{макс}}=365$  нм в 20–25 раз, со смещением полос флуоресценции соответственно до  $\lambda_{\text{исп}}^{\text{макс}}=385$ , 408 и 428 нм. Дальнейшее облучение приводит к уменьшению интенсивности первых двух пиков и постоянной величине пика  $\lambda_{\text{исп}}^{\text{макс}}=428$  нм, что свидетельствует о выходе системы на некоторый стационарный режим. При этом интенсивность пика  $\lambda_{\text{исп}}^{\text{макс}}=428$  нм во много раз превосходит интенсивность остальных пиков.

Таким образом, полученные данные хорошо согласуются с литературными [6], где было отмечено, что изменение интенсивности свечения ПКА происходит симбатно с изменением образовавшихся при фотоокислении групп C=O. К тому же выводу приходят авторы работы [7], относящие свечение ПКА к образованию в полимере соединений кетоимидной структуры. Эти данные вызывают особый интерес к флуоресценции ПКА в пределах  $\lambda_{\text{исп}}=428$ –430 нм, возбуждаемой светом с  $\lambda=365$  нм.

На рис. 3 представлены спектры флуоресценции стабилизированного с помощью соединения I и исходного ПКА. Характерный пик флуоресценции исходного ПКА (кривая 1) отсутствует у окрашенного полимера (кривая 2). Вместе с тем появляется новый пик  $\lambda_{\text{исп}}^{\text{макс}}=530$  нм, соответствующий спектру испускания соединения I. Следует отметить, что спектр возбуждения окрашенного ПКА (рис. 3, кривая 3) полностью совпадает со спектром флуоресценции исходного ПКА. Аналогичные ре-

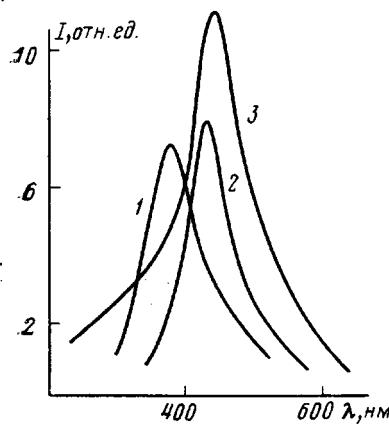


Рис. 2

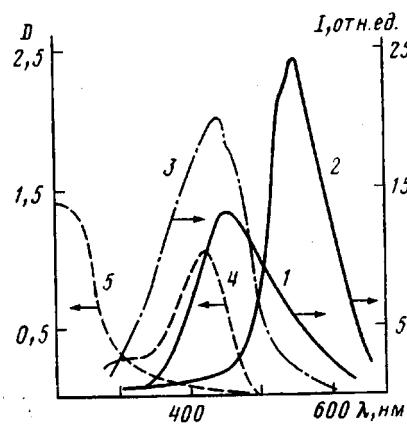


Рис. 3

Рис. 2. Спектры флуоресценции необлученной и нетермообработанной ПКА-пленки при длине возбуждающего света 290 (1), 350 (2) и 365 нм (3)

Рис. 3. Спектры люминесценции (1, 2), возбуждения (3) и поглощения (4, 5) неокрашенных (1, 5) и окрашенных волокон ПКА (2-4)

зультаты были получены при изучении спектров возбуждения, поглощения и флуоресценции пленок и растворов окрашенных и неокрашенных образцов ПКА, а также при использовании других красителей этого ряда.

Отсутствие в спектре флуоресценции окрашенного ПКА, содержащего 1% добавки от массы полимера ( $1,8 \cdot 10^{-2}$  моль/кг) и пика  $\lambda_{\text{исп}}^{\text{исп}} = 428$  нм (пика флуоресценции исходного ПКА), можно объяснить большой интенсивностью флуоресценции самой стабилизирующей добавки. Поскольку при такой относительно высокой ее концентрации нельзя однозначно судить о тушении флуоресценции ПКА, была измерена флуоресценция при меньших концентрациях. Для этих измерений были получены пленки ПКА толщиной 10–20 мкм, содержащие  $7 \cdot 10^{-5}$ – $1,5 \cdot 10^{-2}$  моль/кг добавки, из растворов полимеров в смеси муравьиной (85%-ной) и три-фторуксусной кислот в соотношении 1 : 1.

В полученных пленках наблюдается уменьшение интенсивности флуоресценции полимера с ростом концентрации стабилизатора. При содержании его  $3,5 \cdot 10^{-3}$  моль/кг флуоресценция ПКА полностью исчезает, в то же время появляются новые пики флуоресценции с  $\lambda_{\text{исп}} = 350$  нм, соответствующие спектрам испускания соединения I. Эти данные свидетельствуют о том, что производные бис-нафтоиленбензимидазола проявляют эффект тушения возбужденного состояния полимера, повышая устойчивость окрашенных ПКА-волокон к фотоокислительной деструкции.

Совокупность полученных результатов показывает, что наблюдаемый защитный эффект не сводится к экранированию; используемые добавки I–III несомненно играют роль тушителей возбужденных состояний полимера, что, однако, не исключает и других механизмов обеспечения светозащиты сверх экранирования.

Авторы выражают глубокую благодарность В. Я. Шляпинтоху, Л. М. Постникову и Р. Н. Нурмухаметову за участие в обсуждении результатов и содействие данной работе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Чайко Ю. В., Ниязи Ф. Ф. // Проблемы старения и стабилизация полимерных материалов. Душанбе, 1985. С. 80.
- Русанов А. Л., Берлин А. М., Фидлер С. Х., Адырханова Ф. И. // Химия гетероциклических соединений. № 7. С. 968.

3. Вичугинская Е. В., Марголин А. Л., Постников Л. М., Шляпинтох В. Я. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 12. С. 2765.
4. Марголин А. Л., Постников Л. М., Вичугинская Е. В. // Высокомолек. соед. Б. 1972. Т. 14. № 1. С. 57.
5. Шляпинтох В. Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. М., 1979. С. 91.
6. Довбий В. В., Ершов Ю. А., Глотов Н. С., Литовченко К. Н. // Журн. прикл. спектроскопии. 1977. Т. 26. № 5. С. 856.
7. Scharf H. D., Diers C. G., Leismann H. // Angew. Makromolek. Chemie. 1979. В. 79. С. 193.

Институт химии им. В. И. Никитина  
АН ТаджССР

Поступила в редакцию:  
13.10.88:

F. F. Niyazi, Yu. V. Chaiko, I. Ya. Kalontarov

**ON THE MECHANISM OF STABILIZATION OF POLYCAPROAMIDE  
WITH *bis*-(NAPHTHOYLENE BENZIMIDAZOLE) DERIVATIVES  
IN THE COURSE OF PHOTOOXIDATION**

**S u m m a r y**

The mechanism of stabilization of polycaproamide towards photooxidative degradation under UV-irradiation by means of introducing of *bis*-(naphthoylene benzimidazole) derivatives additives has been studied. The data on the rate of O<sub>2</sub> absorption under UV-irradiation of polycaproamide with introduced additives permit to conclude that stabilization depends not only on the shielding mechanism. It has been shown by luminescent method that additives can be also the quenching agents of excited states of polycaproamide.