

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2006, том 48, № 1, с. 121–125

УДК 541(64+14):547.265

СТАБИЛИЗИРУЮЩЕЕ ВЛИЯНИЕ 1,1,5-ТРИГИДРОПЕРФТОРПЕНТАНОЛА НА ФОТОХИМИЧЕСКУЮ ДЕСТРУКЦИЮ ПОЛИКАПРОАМИДА

© 2006 г. И. А. Новаков*, Н. А. Сторожакова*, В. Б. Иванов**, В. В. Приймак*

*Волгоградский государственный технический университет
400131 Волгоград, пр. Ленина, 28

**Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 12.05.2005 г.
Принята в печать 07.09.2005 г.

Изучено влияние фторсодержащих спиртов на фотохимическую деструкцию поликапроамида и показано, что при введении даже небольшого количества (0.035 мас. %) 1,1,5-тригидроперфторпентанола скорость деструкции полиамидной нити снижается. Методом электронной микроскопии выявлено, что для исследуемых волокон характерно снижение дефектности волокна в присутствии фторированного спирта. Одновременное введение микроколичеств 1,1,5-тригидроперфторпентанола и 1,3-бензендикарбамида N,N-бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинила) приводит к синергическому светостабилизирующему эффекту.

ВВЕДЕНИЕ

Повышение термо- и светостойкости полiamидов, и, в частности поликапроамида (**ПКА**), является актуальной задачей в связи с широким использованием изделий из этих полимеров [1]. Одно из направлений исследований в данной области – взаимосвязь кинетики процессов деструкции со структурой полимера. Немногочисленные публикации свидетельствуют о заметном изменении стабильности ПКА при модификации как строения макромолекул при введении функциональных звеньев, содержащих фрагменты стабилизаторов [2, 3], так и при изменении надмолекулярной структуры (в первую очередь, степени кристалличности и плотности аморфной фазы) путем варьирования условий получения образцов [4, 5].

Для направленной модификации структуры полимеров в процессе получения изделий широко

используют ряд специальных добавок, в первую очередь пластификаторов, ПАВ и нуклеирующих агентов (см., например, работу [1], стр. 511, 553 и 949). Установлено, что чрезвычайно эффективными модифицирующими агентами для ПКА являются фторированные спирты [5–8].

Цель настоящей работы – изучение влияния 1,1,5-тригидроперфторпентанола (**ТПФП**) на окислительную деструкцию ПКА. Выбор этого соединения определялся его технологической перспективностью, обусловленной способностью неограниченно совмещаться с ПКА, а также его доступностью. Более низкомолекулярный аналог – 1,1,3-тригидроперфторпропанол представляет собой легко кипящую взрывоопасную жидкость, а высшие гомологи хуже совмещаются с ПКА. Перспективность данного класса модифицирующих добавок для ПКА связана с возможностью полифункционального взаимодействия протонодонорных групп CHF₂ и OH, а также перфторуглеродной цепи с макромолекулами ПКА. Выбор

E-mail: ivb@chph.ras.ru (Иванов Виктор Борисович).

Таблица 1. Изменение физико-механических показателей ПКА-волокон с полифторированным модификатором ТПФП в процессе хранения

ПКА-волокно	Разрывная нагрузка, Н	Относительное удлинение, %
Исходное	16.0/14.6	16.2/22.5
После выдержки в течение 2 лет	8.5/12.9	16.0/22.5

Примечание. В числите – исходное ПКА-волокно, в знаменателе – ПКА-волокно с полифторированным модификатором.

условий исследования определялся в первую очередь тем обстоятельством, что влияние структурных дефектов в полимерной матрице проявляется в наибольшей степени при относительно низких температурах, когда релаксационные процессы протекают достаточно медленно. Использование в качестве объекта исследования волокон ПКА обусловлено как наличием ряда литературных данных о заметном влиянии структуры на их стабильность, так и практической важностью повышения устойчивости изделий именно этого вида.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ТПФП с температурой кипения 141°C, показателем преломления 1.3178 и плотностью 1.667 г/см³ [9], а также 1, 3-бензендикарбамид N,N-бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил) (**БДКТМ**) с температурой плавления 272 ± 2°C.

ПКА получали гидролитической полимеризацией ε-капролактама, содержание низкомолекулярных соединений составляло 0.7–1.5%, воды – 0.05%.

Гранулы ПКА обрабатывали ТПФП в количестве 3.5×10^{-3} мас. % при 100–115°C в условиях интенсивного перемешивания в сушилке барабанного типа по методу [8]. Применяемый в качестве дополнительного светостабилизатора БДКТМ (5×10^{-2} мас. %) вводили вместе с ТПФП (5×10^{-3} мас. %) в тех же условиях. Контрольными образцами служили также образцы ПКА, содержащие только БДКТМ (5×10^{-1} мас. %). Формование гранулята (минимальное количество 100 кг) проводили на прядильной машине ПП-60-и № 4. Вытягивание волокна выполняли на машине KB-150-U-4 при температуре 100°C. Степень вытяжки составляла 3.92. Разрывную нагрузку и от-

носительное удлинение при разрыве определяли на РМ-3.

Волокно ПКА облучали в аппарате искусственной светопогоды “Ксенотест 150 С” в условиях, имитирующих солнечное излучение ($\lambda > 290$ нм, относительная влажность 65%, температура черной панели 55 °C, режим день–ночь) и в везерометре, разработанном в ИХФ РАН ($\lambda > 300$ нм, Нg-лампа высокого давления, температура 25–30°C, относительная влажность 50–70%).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Многочисленные экспериментальные данные, имеющиеся в литературе, свидетельствуют о наличии корреляции между химическими процессами, приводящими к уменьшению молекулярной массы ПКА в процессе старения, и снижением прочности при растяжении [10], причем особенно это относится к волокнам ПКА, полученным после вытягивания [1]. Относительное удлинение при разрыве волокон из ПКА в процессе окислительной деструкции меняется мало. Исходя из изложенного выше, в качестве критерия стабильности ПКА нами было выбрано изменение прочности при растяжении, которое является, кроме того, и наиболее практически важным показателем.

Как следует из данных, приведенных в табл. 1, окисление при комнатной температуре образца немодифицированного ПКА в течение длительного времени (2 года) вызывает резкое, практически двукратное падение прочности. В то же время для модифицированного образца, который выдерживали в строго идентичных условиях, уменьшение прочности за тот же период составляет лишь 12.4%.

Влияние ТПФП на прочностные свойства ПКА в процессе длительного хранения идентично наблюдаемому авторами [11] эффекту от снижения количества воды в ПКА-системе, которое также способствует сохранению прочностных свойств ПКА. Квантово-химическим методом АМ1 [12] нами изучены ассоциативные взаимодействия макромолекул ПКА с молекулами воды и полифторированного спирта ТПФП. При этом рассмотрены следующие варианты взаимодействия: между концевыми группами макромолекул ПКА, ассоциаты макромолекул ПКА–вода, ассо-

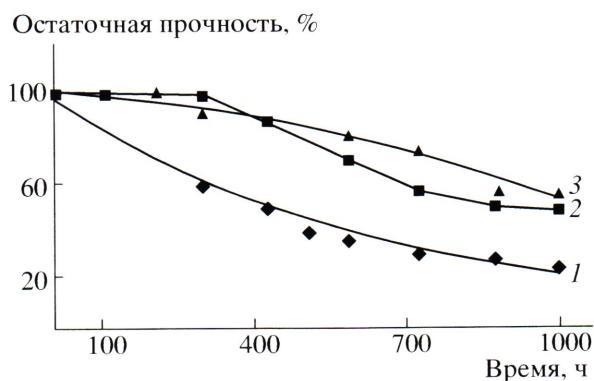


Рис. 1. Изменение относительной прочности в процессе фотоокислительной деструкции при облучении в везерометре нитей ПКА без добавок (1) и в присутствии 3.5×10^{-3} мас. % ТПФП (2) или смеси ТПФП (5×10^{-3} мас. %) и БДКТМ (5×10^{-2} мас. %) (3).

циаты макромолекул ПКА–ТПФП, ассоциаты макромолекул ПКА–ТПФП–вода. Наименьшее значение полной электронной энергии наблюдается для системы ПКА–ТПФП, что приводит к уменьшению содержания воды в аморфной фазе и объясняет сохранение прочностных свойств поликапроамидного волокна при хранении.

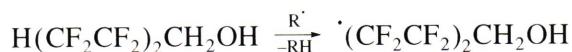
Введение ТПФП значительно снижает также скорость фотоокислительной деструкции ПКА при облучении нитей в везерометре (рис. 1). Особенностью фотоокисления модифицированного ПКА является наличие значительного индукционного периода изменения прочности, после окончания которого процесс протекает почти с

такой же скоростью, как и деструкция немодифицированного полимера. Аналогичные результаты получены при исследовании фотоокисления ПКА в ксенотесте, излучение которого существенно лучше моделирует солнечный свет. Показано, что через 760 ч прочность модифицированной нити составляет 2.3 Н, в то время как немодифицированной – лишь 0.46 Н.

Одно из вероятных объяснений обнаруженных в данной работе явлений заключается во влиянии ТПФП на структуру ПКА как на стадии формирования, так и(или) ориентационной вытяжки волокна.

Действительно, как видно из сопоставления полученных методом электронной микроскопии фотографий узлов волокон (рис. 2), модифицированное волокно обладает существенно меньшей дефектностью, чем немодифицированное, что влияет на процессы фотоокислительной деструкции полимера.

Кроме того, не исключено образование электрофильных полифторированных радикалов из полифторированного спирта.



Образующийся радикальный центр отличается от нефторированных аналогов тем, что сохраняется тетраэдрическая конфигурация. Этот электрофильный радикальный центр, как известно [13], реагирует с любыми низкомолекулярными и полимерными соединениями, содержащими ради-

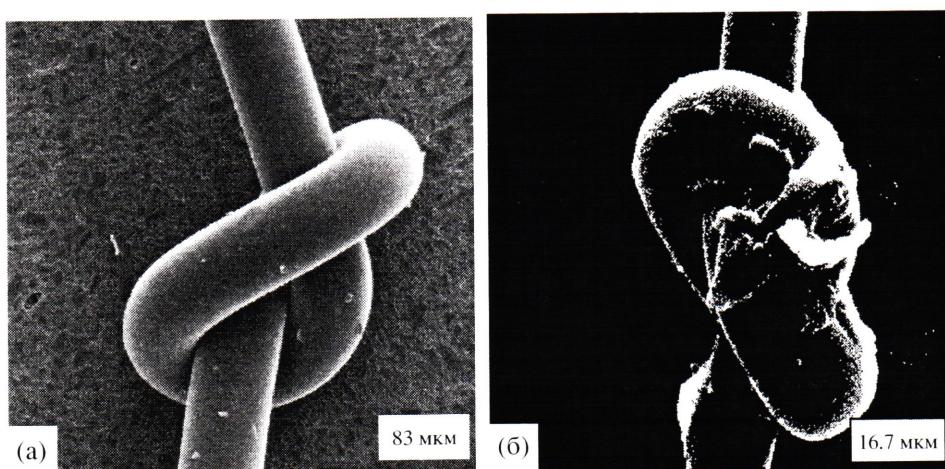


Рис. 2. Микрофотографии узлов из нити ПКА, модифицированного ТПФП (а), и нити из немодифицированного ПКА (б).

Таблица 2. Влияние модифицирующей композиции на остаточную прочность при разрыве после облучения светом с $\lambda > 300$ нм

Модифицирующая композиция (количество, мас. %)	Линейная плотность, текс	Остаточная прочность на разрыв, %
Отсутствует	14.34	37/30
ТПФП (3.5×10^{-3})	14.21	75/60
БДКТМ (5×10^{-1})	14.26	70/52
ТПФП (5×10^{-3}) + БДКТМ (5×10^{-2})	14.16	80/80

Примечание. В числителе – время экспозиции 575 ч, в знаменателе – 710 ч.

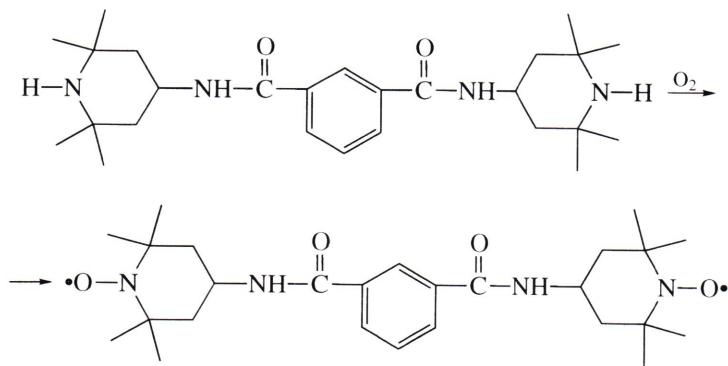
кальные нуклеофильные центры, обрывая радикальные цепи.

Нами изучено также совместное влияние ТПФП и БДКТМ, являющегося одним из наиболее эффективных стабилизаторов алифатических ПА, на светостойкость модифицированных ПКА-волокон. Как видно из рис. 1, в данных условиях такая композиция даже при небольшой концентрации БДКТМ (5×10^{-2} мас. %) заметно увеличивает светостойкость, в то время как добавление одного БДКТМ в ПКА повышает светостойкость лишь при намного (практически на порядок) более высоких концентрациях [1].

Это можно объяснить известными представлениями о наличии стадии активации пространственно затрудненных аминов, протекающей в ре-

зультате окислительных превращений под действием синглетного кислорода и пероксидных радикалов с образованием соответствующих нитроксильных радикалов, гидроксиламинов и эфиров гидроксиламина [14]. На более глубоких стадиях, когда ингибирующее действие указанных продуктов превращения аминов достаточно выражено, окислительная деструкция ПКА протекает с существенно меньшей скоростью, чем деструкция ПКА в отсутствие композиционной добавки.

Светостабилизирующее влияние композиции из ТПФП и БДКТМ позволяет сохранить прочностные свойства ПКА-волокна в 4.4 раза более высокими по сравнению с немодифицированным волокном при УФ-облучении. Нами проведено сравнение светостабилизирующего действия при окислительной УФ-деструкции ПКА-волокна при введении в него микроположеств ТПФП, БДКТМ (соответствующие свойства нитроксильных радикалов изучены в работе [15]) и их композиции (табл. 2). Наибольший светостабилизирующий эффект при окислительной УФ-деструкции ПКА-волокна наблюдается при совместном введении микроположеств ТПФП (5×10^{-3} мас. %) и БДКТМ (5×10^{-2} мас. %). Вероятно, синергический эффект связан как с уменьшением дефектных структур в ПКА-нити за счет введения ТПФП, так и со светостабилизирующим действием нитроксильных радикалов (свойства нитроксильных радикалов изучены в работе [15]) и других продуктов превращения пространственно затрудненных аминов, генерируемых из производного тетраметилпиперидинила по предполагаемой схеме [8]:



Таким образом, модификация ПКА небольшим количеством (3.5×10^{-3} мас. %) ТПФП способствует повышению стабильности волокон при хранении. При окислительной УФ-деструкции с

введением в полимер ТПФП наблюдается индукционный период, связанный с изменением структуры аморфной фазы и уменьшением дефектности поликапроамидного волокна и с электрофильным ха-

рактером генерируемых полифторированных радикалов. Одновременное введение микроколичеств ТПФП и БДКТМ приводит к синергическому свестабилизирующему эффекту.

Авторы выражают благодарность Т.Е. Сухановой (ИВС РАН) за предоставленные микрофотографии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Plastics Additives Handbook / Ed. by Zweifel H. Munich: Hanser Publ., 2002. P. 80, 352.
2. Иванов В.Б., Селихов В.В., Барашков Н.Н., Высоцкий В.Н., Яковлев Ю.Ю., Садекова Р.А. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 32. № 2. С. 140.
3. Ivanov V.B., Barashkova I.I., Selikhov V.V., Vysotsky V.N., Yakovlev Yu. Yu., Sadekova R.A., Barashkov N.N. // Polym. Degrad. Stab. 1992. V. 35. № 3. P. 267.
4. Gijssman P., Tummer D., Jansen K. // Polym. Degrad. Stab. 1995. V. 49. № 2. P. 121.
5. George G.A., O'Shea M.S. // Polym. Degrad. Stab. 1990. V. 28. № 3. P. 289.
6. Сторожакова Н.А., Стрельченко С.А., Кузьмин В.С. Пат. 2187517 Россия. // Б.И. 2002. № 23.
7. Storozhakova N.A. // Rus. Polym. News. 2002. V. 7. № 4. P. 57.
8. Сторожакова Н.А., Голованчиков А.Б., Татарников М.К., Кузьмин В.С., Рахимов А.И., Федунов Р.Г. // Химия и технология хим. волокон. 2002. № 4. С. 41.
9. Максимов Б.Н., Барабанов В.Г., Серушкин И.Л., Зотиков В.С., Семерикова И.А., Степанов В.П., Сагайдакова Н.Г., Каурова Г.И. Промышленные фторорганические продукты. Л.: Химия, 1990.
10. Shlyapintokh V.Ya. Photochemical Conversion and Stabilization of Polymers. Munich: Hanser Publ., 1984.
11. Кузнецов А.К., Базаров Ю.М., Беликов А.С., Кулешова Н.В. // Хим. волокна. 2004. № 1. С. 58.
12. Storozhakova N.A., Fedunov R.G., Babkin V.A. // J. Balkan Tribological Ass. 2004. V. 10. № 3. P. 318.
13. Рахимов А.И. Химия и технология фторорганических соединений. М.: Химия, 1986.
14. Dagonneau M., Ivanov V.B., Rozantsev E.G., Sholle V.D., Kagan E.S. // J. Macromol. Chem. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1983. V. 22. № 2. P. 169.
15. Кавун С.М., Бучаченко А.Л. // Высокомолек. соед. Б. 1967. Т. 9. № 9. С. 661.

Stabilizing Effect of 1,1,5-Trihydroperfluoropentanol on Photochemical Degradation of Polycaproamide

I. A. Novakov*, N. A. Storozhakova*, V. B. Ivanov**, and V. V. Priimak*

*Volgograd State Technical University,
pr. Lenina 28, Volgograd, 400131 Russia

**Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

Abstract—The effect of fluorinated alcohols on the photochemical degradation of polycaproamide was studied. It was shown that, even when a small amount (0.035 wt %) of 1,1,5-trihydroperfluoropentanol is added, the rate of photodegradation of polyamide fibers decreases. Electron microscopic examination showed that, in the presence of the fluorinated alcohol, the test fibers are characterized by a reduced number of defects. The simultaneous introduction of microquantities of 1,1,5-trihydroperfluoropentanol and N,N-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl) 1,3-benzeneddicarbamide is responsible for the synergistic photostabilizing effect.