

## ХІМІЯ ВЫСОКАМАЛЕКУЛЯРНЫХ ЗЛУЧЭННЯЎ

УДК 541.64:678.048

И. Ф. ОСИПЕНКО, Н. Р. ПРОКОПЧУК, Л. И. МИШКИНА,  
Т. М. ПРОКОПОВИЧ

### ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМО- И СВЕТОСТАРЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Модификация полиэтилентерефталата (ПЭТФ) диметилолзамещенными 1,3-диоксанами [1] и сомономерами с химически активными центрами [2] позволяет получать ПЭТФ волокна с повышенной окрашиваемостью, эластичностью или модулем упругости и формоустойчивостью при сохранении их прочности. Изменение комплекса физических свойств ПЭТФ волокон, наблюдаемое при введении модификаторов, во многом обусловлено частичным разрыхлением их структуры [1, 2]. Можно предположить также, что менее плотная упаковка макромолекул в образцах из модифицированного ПЭТФ должна способствовать диффузии кислорода воздуха в массу полимера и возрастанию количества энергетических флуктуаций [3], приводящих к разрушению полимерных цепочек. В связи с этим возникла необходимость исследовать такие важные в практическом отношении для синтетических волокон характеристики, как их устойчивость к тепловому и световому старению.

Проведенное нами изучение стабильности механических свойств в процессе теплового (рисунок) и светового (таблица) старения показало, что по термостабильности большинство образцов из модифицированного ПЭТФ практически не уступает обычному ПЭТФ волокну (степень сохранения прочности для образцов 1,4—6 после выдержки при 150° в течение 31 недели составляет 50—60% (рисунок, а)). Наиболее устойчивым к длительному воздействию температуры является образец 3, а наименее устойчивым — образец 2. Причиной этого является, по-видимому, сильное межмолекулярное взаимодействие в полимере 3 по СО-группам  $\gamma, \gamma'$ -дикетосебаценовой кислоты и низкая молекулярная масса полимера в волокне 2 [2]. По степени сохранения относительного удлинения (рисунок) все волокна на основе модифицированного ПЭТФ несколько (10—20%) уступают ПЭТФ волокну. Однако поскольку до старения абсолютные значения удлинения при разрыве ( $\epsilon_p$ ) образцов 1, 4, 5 больше  $\epsilon_p$  ПЭТФ волокна (образец 6), то меньшая термостабильность этих полимеров по относительному удлинению не лимитирует практического использования волокон на их основе по этому параметру. Наибольшая степень сохранения  $\epsilon_p$  в процессе термостарения у образца 3 (~45 против 57% у ПЭТФ волокон). Из рисунка, б следует также, что наилучшими значениями  $\epsilon_p$  во всем временном интервале обладают ПЭТФ волокна, содержащие 1 мол.%  $\gamma$ -кетопимелиновой кислоты.

Анализ и сопоставление данных, представленных в таблице и на рисунке, показали, что химическое строение введенного модификатора оказывает практически одинаковое воздействие на изменение механических свойств ( $\sigma_p$  и  $\epsilon_p$ ) волокон, подвергшихся тепловому и световому старению. Таким образом, наилучшими модификаторами по степени

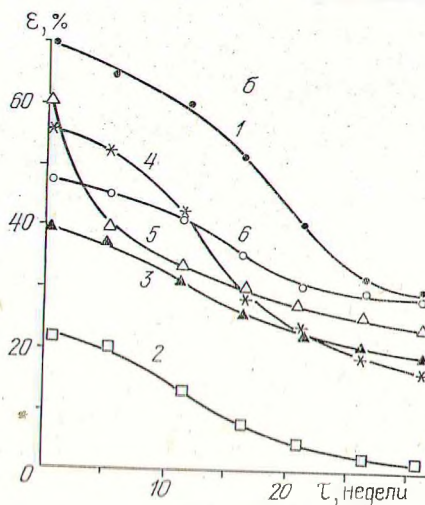
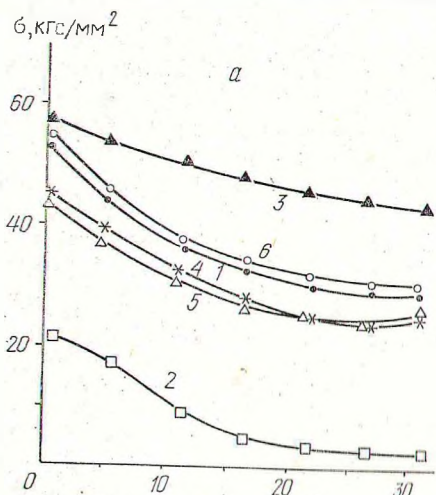
**Изменение механических свойств волокон  
из модифицированного ПЭТФ в процессе светостарения**

№ п. п.	Модификатор	Прочность на разрыв, кгс/мм <sup>2</sup>		Степень сохранения прочности	Относительное удлинение при разрыве, %		Степень сохранения эластичности
		до старения	после старения		до старения	после старения	
1	γ-Кетопимелиновая кислота	52	39	0,75	70	58	0,82
2	Малеиновый ангидрид	20	9	0,45	22	11	0,48
3	γ, γ'-Дикетосебацಿನовая кислота	57	46	0,81	38	33	0,87
4	2-Трихлорметил-5,5-ди(оксиметил)-1,3-диоксан	44	33	0,75	56	45	0,80
5	2-л-Нитрофенил-5,5-ди(оксиметил)-1,3-диоксан	43	32	0,74	62	48	0,77
6	—	54	41	0,76	47	40	0,85

Примечание. Содержание модификатора равно 1 мол. %.

сохранения  $\sigma_p$  и  $\epsilon_p$  как в процессе теплового, так и светового старения оказались γ, γ'-дикетосебацಿನовая и γ-кетопимелиновая кислоты.

Ухудшение механических свойств волокон в результате длительного воздействия на них температуры или ультрафиолетового облучения в присутствии кислорода воздуха вызвано процессами термо- или фото-окислительной деструкции полимера, протекание которых зависит от структуры испытанных волокон. Поэтому наличие корреляций между оценками, полученными при использовании двух независимых тестов (тепловое и световое старение), еще раз указывает на физическую обоснованность предположений, сделанных нами ранее [1, 2], о влиянии химического строения модификатора на структуру ПЭТФ волокон, а следовательно, и комплекс их физических свойств. Кроме того, результаты настоящей работы показывают, что, несмотря на некоторое разуплотнение структуры, имеющее место при введении исследованных модификаторов и необходимое для улучшения окрашиваемости ПЭТФ волокон, по устойчивости к тепловому и световому старению в ряде случаев (когда существуют сильное межмолекулярное взаимодействие



Термостабильность при 150°C волокон на основе модифицированного ПЭТФ: а — уменьшение прочности в процессе теплового старения, б — зависимость удлинения при разрыве от времени прогресса. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице

по СО-группам [2] или редкая физическая полимерная сетка [1], тормозящие сегментальную подвижность макромолекул ПЭТФ) волокна из модифицированного ПЭТФ не уступают волокнам из немодифицированного полимера. Последнее обстоятельство открывает дополнительные перспективы для практического использования изученных модификаторов.

**Экспериментальная часть.** Условия получения волокон на основе модифицированного ПЭТФ описаны в [1, 2]. Тепловое старение всех образцов на воздухе проводили одновременно в сушильном шкафу при 150 °С в течение 0—31 недели (по 35 ч в неделю). Светостарение осуществляли в аппарате искусственной погоды типа АИПСТ при температуре воздуха в камере 20 °С и относительной влажности 80% в течение 28 ч. Механические свойства волокон изучали при 20 °С на универсальном приборе УМИВ-3 [4]. Диаметр моноволокон 80—100 мк, зажимная длина образца 25 мм, скорость растяжения 5 мм/мин. Приводимые в работе значения прочности и относительного удлинения являются средними из 10 измерений. Погрешность их определения не превышает 2—5%.

### Summary

It is found that the definite chemical-composition modifiers used for improvement of polyethyleneterephthalate dyeability do not decrease their resistance to the thermal and light ageing.

### Литература

1. Осипенко И. Ф., Мишкина Л. И., Прокопович Т. М. и др. Модификация полиэтилентерефталата диметилзамещенными 1,3-диоксанами.— Весті АН БССР. Сер. хім. навук, 1980, № 2, с. 75—80.
2. Осипенко И. Ф., Мишкина Л. И., Прокопович Т. М., Прокопчук Н. Р. Модификация полиэтилентерефталата сомономерами с химически активными центрами.— Весті АН БССР. Сер. хім. навук, 1980, № 3, с. 105—109.
3. Регель В. Р., Слущкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел.— М.: Наука, 1974, с. 560.
4. Рудаков А. Н., Семенов А. Н. Универсальный прибор для механических и термомеханических испытаний волокон и пленок УМИВ-3.— Механика полимеров, 1966, № 5, с. 738—745.

*Институт физико-органической химии  
АН БССР*

*Поступила в редакцию  
03.09.80*