

УДК 541.64:536.4

Н. Р. Прокопчук, проф.;
Г. Хапугалле, асп.;
В. П. Прокопович, ст.н.с.;
И. А. Климовцова, н.с.

ФОТОСТАБИЛИЗАЦИЯ ВОЛОКОН И ПЛЕНОК ИЗ ПОЛИАМИДА-6 ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫМИ АМИНАМИ

New stabilizing agents of the group of spatially hindered amines have been obtained. These substances are highly effective for subduing the processes of photo-oxidative destruction of polyamide-6.

Светостабилизация волокон, пленок и других светлых формованных изделий из полиамидов играет даже более важную роль, чем их термостабилизация. Наибольшее применение для светостабилизации этого класса полимеров имеют следующие соединения: соли меди, хрома или марганца; ароматические амины и фенолы; УФ-абсорберы (производные бензофенона, бензотриазола и др.) [1].

Цель настоящей работы – проверка эффективности синтезированных нами стабилизаторов серии ТС класса пространственно-затрудненных аминов ТС-8 и ТС-18 в подавлении фотоокислительных процессов в ПА-6. Химические формулы этих соединений приведены в [2], где изложены результаты наших исследований по их термостабилизирующей эффективности.

Объектами исследования служили волокна и пленки, не содержащие термостабилизаторов и содержащие ТС-8 и ТС-18 в количестве 0,3%мас. В сравнимых условиях исследовались пленки, содержащие промышленные стабилизаторы. Нити формовались на установке «Микрофил» Гродненского ПО «Химволокно». Предварительно в экструдере получали 3%-ные концентраты стабилизаторов в ПА-6, которые затем разбавлялись на установке «Микрофил» до концентрации 0,3% мас. Другим вариантом введения стабилизатора явилось опудривание ими гранул ПА-6 непосредственно на установке «Микрофил». Пленки отливали из растворов ПА-6 в уксусной кислоте по следующей методике: 2 г полимера растворяли при комнатной температуре в 28 мл кислоты, затем в раствор добавляли 6 мг стабилизатора и тщательно перемешивали; полученный раствор тремя порциями разливали в чашки Петри и выдерживали его в течение 1 часа при 80° С.

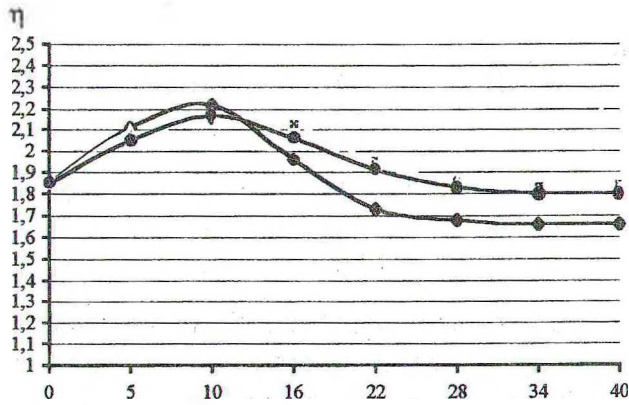
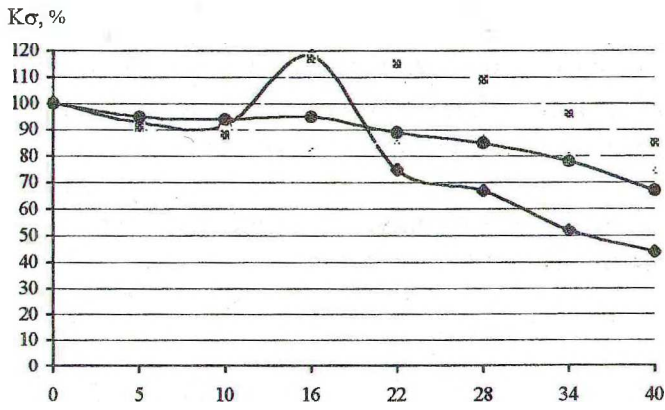
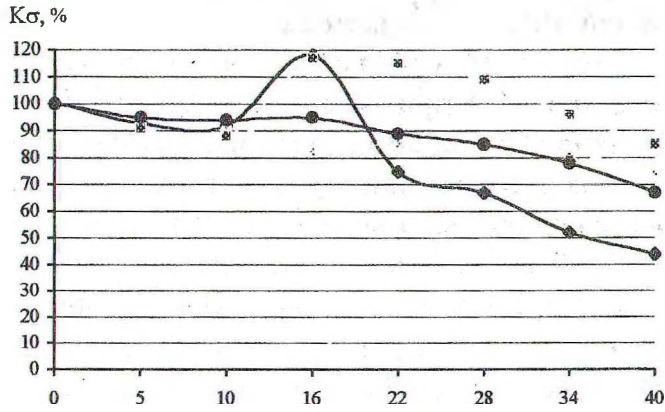


Рис. Зависимость относительной вязкости (а), коэффициента сохранения прочности (б) и коэффициента сохранения относительного удлинения при разрыве (в) от времени экспозиции при УФ-облучении нитей из ПА-6: — - ТС-8 (через концентрат), π - ТС-8 (опудриванием), ● - ТС-8 + ТС-18 (опудриванием), ◆ - без стабилизатора

Ускоренное УФ-старение жгутовых текстурированных нитей и пленок проводили под лампой ДРТ-375, расстояние от образцов до лампы 40 см, экспозиция 10, 16, 22, 28 и 40 часов. Прочность на разрыв нитей определяли на машине Р-0,5 при скорости движения захватов 20 мм/мин и зажимной длине образца 50 мм. Относительное удлинение при разрыве нитей и деформационно-прочностные свойства пленок оценивали на универсальной машине исследования волокон УМИВ-3, скорость деформации 5 мм/мин, зажимная длина образца 25 мм. По результатам испытаний определяли коэффициенты сохранения прочности $K_{\sigma} = (\sigma/\sigma_0) \times 100\%$ и относительного удлинения при разрыве $K_{\epsilon} = (\epsilon/\epsilon_0) \times 100\%$, где σ_0 , ϵ_0 и σ , ϵ - прочность и относительное удлинение при разрыве образцов до и после старения соответственно. Относительную вязкость полимера η определяли как отношение продолжительности истечения через калиброванный капилляр вискозиметра 1%-ного раствора полиамида в концентрированной серной кислоте (95,6%) к продолжительности истечения чистого растворителя. Полученные результаты приведены в таблице и на рисунке.

Таблица

Фотостойкость пленок из ПА-6, содержащих исследуемые и промышленные стабилизаторы (экспозиция 22 часа)

№ образца	Стабилизатор	σ_0 , МПа	ϵ_0 , %	K_{σ} , %	K_{ϵ} , %
1	-	42	23	36	13
2	ТС-8	44	22	83	56
3	ТС-18	47	20	85	42
4	многокомпонентный, фирмы «Циммер»	43	26	41	29
5	медьсодержащий, разработанный ГПО «Химволокно»	48	27	64	50
6	Н-3	48	28	69	55
7	Н-1	44	20	64	50

Из данных таблицы следует, что введение стабилизаторов в пленки ПА-6 мало сказывается на их исходных прочностных и деформационных свойствах (наблюдается закономерная тенденция к незначительному росту σ_0 и ϵ_0). По коэффициентам стойкости K_{σ} и K_{ϵ} новые стабилизаторы ТС-8 и ТС-18 превосходят как традиционные полиамидные стабилизаторы Н-1 и Н-3, так и применяемые в последнее время в РБ – импортный, многокомпонентный фирмы «Циммер» (Германия) и медьсодержащий, разработанный ГПО «Химволокно».

Повышенную эффективность ТС-8 и ТС-18 в подавлении процессов деструкции макромолекул под действием УФ-излучения и кислорода воздуха можно объяснить механизмами, рассмотренными в работах [3, 4].

Полученные положительные результаты на пленках подтверждаются данными по фотостойкости жгутовых текстурированных нитей (рисунок). При экспозициях 22 часа и более зависимости вязкости и коэффициентов стойкости от времени по значениям η , K_{σ} и K_{ϵ} располагаются в ряду: ТС-8 (через концентрат) > ТС-8 (опудривание) \approx ТС-18 (опудривание) > без стабилизатора. Очевидно, что ТС-8 и ТС-18 эффективно защищают макромолекулы ПА-6 в твердой фазе от совместного воздействия УФ-излучения и кислорода воздуха, т.к. снижение молекулярной массы полимера во время экспозиции, проявляющееся через снижение η , K_{σ} и K_{ϵ} , существенно замедляется. Возрастание вязкости и коэффициентов стойкости при УФ-облучении нитей до 16 – 20 часов свидетельствует о протекании процессов частичной сшивки макромолекул ПА-6.

Таким образом, новые стабилизаторы ТС-8 и ТС-18 являются не только эффективными термостабилизаторами [2], но и высокоэффективными фотостабилизаторами ПА-6, неокрашивающими полимер. Установленная комплексность их действия в подавлении процессов термо- и фотоокислительной деструкции имеет важное практическое значение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. - Л.: Химия, 1972.
2. Хапугалле Г., Прокопчук Н.Р., Шостак Л.М., Прокопович В.П., Климовцова И.А. Термостабилизация ПА-6 синергическими смесями на основе стерически-затрудненных аминов // Труды БГТУ. Серия 3. Химия и химическая технология. – 1998. – Вып. 6. – С. 33 – 36.
3. Klemchuk P.P. and Gande M.E. Stabilisation Mechanism of Hindered Amines // Macromolecular Chemistry / Macromolecular Symposium. – 1989. – V. 28. – P. 117 – 144.
4. Step E.N., Tuno N.J., Gande M.E. and Klemchuk P.P. Mechanism of Polymer Stabilisation by HALS. Model Investigation of the Interaction of Peroxy Radicals with HALS Amines and Amino Ethers // Macromolecules. – 1994. – V. 27. – P. 2529 – 2539.