

УДК 678.019+541.144.

Х.Д.Дадамаатов, Т.Б.Бобоев, А.Э.Бердиев,

академик АН Республики Таджикистан И.Н.Ганиев*

**СВЕТОСТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИКАПРОАМИДНЫХ ВОЛОКОН В УСЛОВИЯХ
ДЕЙСТВИЯ МОНОХРОМАТИЧЕСКОЙ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ РАДИАЦИИ***Российско-Таджикский (Славянский) университет,***Институт химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан*

Путём определения степени радиационного повреждения поликапроамидных волокон оценена эффективность действия ряда светостабилизаторов типа «Бензона-ОМ», «Стабилина-10», «Тинувина-327». Установлено, что эффективность светостабилизаторов зависит от энергии квантов воздействующих ультрафиолетовых (УФ) лучей: чем больше энергия квантов, тем меньше эффективность. Стабилизирующая эффективность ярко проявляется при одновременном действии высокой температуры (> 330 К) и длинноволновой области УФ-света. Выявлено, что исследованные стабилизаторы действуют как антиоксиданты, обрывая цепь окислительного процесса.

Ключевые слова: поликапроамид – фотодеструкция – фотостарение – фотоокисление – степень радиационного повреждения – светостабилизатор – ультрафиолетовый свет – монохроматический свет – перекисный радикал.

Нестабильность физико-механических свойств полимеров в условиях действия УФ-света стимулировала появление ряда научных работ, посвящённых по влиянию монохроматического ультрафиолетового света, касающихся эксплуатационных свойств изделий из полимеров [1-6]. В литературе имеются многочисленные публикации о воздействии нефилтрованного УФ-света.

Известно [5,6], что в зависимости от длины волны УФ-света в полимерах происходят деструктивные процессы, отличающихся по механизму. Длинноволновые излучения около 330 - 400 нм вызывают преимущественно фотоокислительные деструкции, а коротковолновые около 200 – 270 нм – фотодеструкции без участия кислорода воздуха, то есть происходит прямой фотолиз полимерных цепей.

Следовательно, можно предполагать, что в зависимости от спектрального состава УФ-света эффективность светостабилизаторов и способы защиты могут различаться. Для выяснения этого вопроса проводились исследования по светостабилизации поликапроамидного (ПКА) волокна в условиях фотостарения под воздействием УФ-света с длинами волны $\lambda_1 = 254$ и $\lambda_2 = 365$ нм. Источником УФ-света с λ_1 служит лампа типа ПРК-4, питаемая от промышленного генератора типа УВЧ-66, а УФ-свет с λ_2 выделяли с помощью комбинации стеклянных светофильтров УФС-3, УФС-5 и СЭС-

Адрес для корреспонденции: Бердиев Асадул Эгамович. 734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. М.Турсун-заде, 30 Российско-Таджикский (Славянский) университет. E-mail: berdiev75@mai.ru

23 от лампы ПРК-7. Опыты проводилась в условиях постоянства интенсивности поглощённого УФ-света независимо от длины волны $\left(j_{\text{погл}} = 24 \frac{Дж}{м^2 \cdot с} \right)$.

Материал и методы исследований

В качестве объекта исследования выбрали поликапроамидное волокно фабричного производства с $N_m = 10.7 \cdot 10^{-4}$ м/Н (93.5 текс), выпускаемое Калининским химкомбинатом синтетических волокон. Исследовали волокно исходного ПКА и содержащего светостабилизаторы марки «Тинувин-327», «Стабилин-10» и «Бензон-ОМ». Эти добавки вводили в полимер путем пропитки. Предварительно растворяли их в дистиллированной воде: модуль ванны 50:1. После полного растворения светостабилизатора, капроновые волокна погружали в раствор. Раствор с полимером выдерживали в течение суток при комнатной температуре, затем промывали проточной водой и высушивали в вакуумном сушильном шкафу в течение 90 минут. Чтобы сравнить эффективность «работы» стабилизаторов, подготовили образцы, содержащие одинаковую концентрацию 0.1% стабилизатора от веса сухого волокна.

Для оценки эффективности действия стабилизаторов использовали величину P - степень радиационного повреждения, которую определяли по формуле:

$$P = \frac{\sigma_0 - \sigma_t}{\sigma_0}, \quad (1)$$

где σ_0 и σ_t соответственно разрывная прочность исходных и облученных образцов ультрафиолетовым светом, в течение времени t .

Фотодеструкция капроновых волокон исходных и содержащих стабилизаторов изучали, предварительно облучая их ультрафиолетовым светом с длинами волны λ_1 и λ_2 разной дозой при разных температурах. Затем, при помощи разрывной машины определили разрывную прочность образцов (σ_0 и σ_t).

Результаты исследований и их обсуждение

Результаты исследования по определению значения степени радиационного повреждения P исходных и стабилизированных образцов при температуре 25°C в условиях облучения УФ-светом с длиной волны λ_1 и λ_2 приведены в табл. 1.

Из приведённых данных видно, что с увеличением времени облучения степень радиационного повреждения P растёт как у исходных, так и у стабилизированных образцов, но с разными скоростями. Скорость изменения степени радиационного ухудшения (\dot{P}) определяется по формуле:

$$\dot{P} = \frac{dP}{dt}. \quad (2)$$

Результаты показывают, что введённые стабилизаторы заметно снижают скорость фотодеструкции. Например, если взять скорость фотодеструкции ПКА – исходную за 100%, тогда относительная скорость фотодеструкции при $\lambda_2 = 365\text{нм}$ для ПКА+0.1% «Стабилин-10» - 59%, для ПКА+0.1% «Бензон-ОМ» - 40%, и для ПКА+0.1% «Тинувин-327» - 29%. Приведённые в табл.1 цифры показы-

вают, что из трёх введённых добавок – «Тинувин-327» обладает наибольшей стабилизирующей эффективностью.

Таблица 1

Зависимость степени радиационного повреждения Р
от времени ультрафиолетового облучения с λ_1 и λ_2

Длины волны λ :	$\lambda_1 = 254 \text{ нм}$					$\lambda_2 = 365 \text{ нм}$				
	0	5	10	15	20	0	5	10	15	20
Время обл. t, час.	0	0.23	0.47	0.67	0.90	0	0.22	0.45	0.67	0.90
ПКА - исходное	0	0.23	0.47	0.67	0.90	0	0.22	0.45	0.67	0.90
ПКА+«Стабилин 10»	0	0.16	0.34	0.49	0.66	0	0.13	0.25	0.38	0.52
ПКА+«Бензон ОМ»	0	0.18	0.37	0.55	0.72	0	0.8	0.17	0.26	0.36
ПКА+«Тинувин 327»	0	0.19	0.41	0.61	0.81	0	0.6	0.13	0.18	0.25

Относительная скорость фотодеструкции (при $\lambda_1 = 254 \text{ нм}$) капроновых волокон, содержащих «Стабилин-10», «Бензон-ОМ» и «Тинувин-327», соответственно составляет 73, 80 и 91%. Заметим, что эффект стабилизации больше у «Стабилина-10» по сравнению с остальными стабилизаторами.

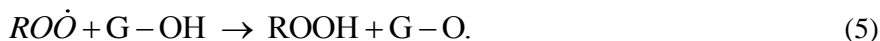
Эффект стабилизации вводимых в ПКА стабилизаторов можно объяснить тем, что стабилизаторы имеют подвижный атом водорода и способны передавать их перекисному радикалу, образующемуся по механизму [7 - 9]:



где $\text{RCONHCH}_2\text{R}'$ - макромолекула ПКА, hv_2 – энергия кванта ультрафиолетового света с длиной волны λ_2 . Затем активный радикал $\text{RCONH}\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{R}' = \dot{\text{R}}$ соединяется с молекулярным кислородом воздуха O_2 и образуется перекисный радикал типа $\text{ROO}\dot{\text{O}}$:



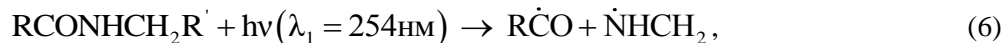
Перекисный радикал $\text{ROO}\dot{\text{O}}$ очень активен и вступает в реакцию со стабилизатором (G-OH), в результате чего по схеме [8] обрывается фотоокислительный процесс:



Возникший от стабилизатора радикал не активен и расходуется, реагируя между собой и образуя безвредный продукт для полимера. Тем самым стабилизатор уменьшает скорость фотодеструкции ПКА.

Эффект стабилизации также можно связать с тем, что добавки могут уменьшать допуск кислорода воздуха в полимер, и по этой причине замедляется образование активных перекисных радикалов $\text{ROO}\dot{\text{O}}$ [9]. Следует отметить, что большой стабилизирующий эффект «Тинувина - 327» может быть связан с тем, что он действует комплексно, то есть как антиоксидант, а также как экран, поглощая УФ- свет в области 300 – 379 нм [10].

Сравнивая приведенные в табл. 1 данные, можно заметить, что стабилизирующее действие стабилизаторов при облучении с λ_1 весьма низкое. Этот факт объясняется тем, что под действием квантов ультрафиолетового света с λ_1 происходит прямой фотолиз макромолекулы полимера по схеме [9]:



Поэтому введённые стабилизаторы, обрывающие окислительный процесс, не приводят к эффекту стабилизации при λ_1 .

С целью более детального выяснения механизма светостабилизации ПКА, проводили исследование исходных и стабилизированных образцов при вариации температуры опыта. Исходные и стабилизированные образцы предварительно выдерживали под облучением с λ_1 и λ_2 в течение 5 часов при разных температурах. Затем определяли разрывную прочность до и после облучения (\mathcal{G}_0 и \mathcal{G}_1). Эти данные позволили вычислить степень радиационного повреждения (P) при разных температурах опыта. Вычисленные значения степени радиационного повреждения (P) в зависимости от температуры опыта приведены в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость степени радиационного повреждения (P) от вариации температуры опыта, в условиях облучения ультрафиолетовым светом с λ_1 и λ_2

Длины волны λ :	$\lambda_1 = 254 \text{ нм}$				$\lambda_2 = 365 \text{ нм}$			
Температуры опыта, К	298	323	348	373	298	323	348	373
ПКА - исходное	0.31	0.64	0.82	0.91	0.19	0.27	0.43	0.81
ПКА+«Стабилин 10»	0.28	0.57	0.73	0.82	0.12	0.17	0.30	0.53
ПКА+«Бензон ОМ»	0.23	0.51	0.67	0.75	0.08	0.11	0.21	0.39
ПКА+«Тинувин 327»	0.20	0.44	0.61	0.68	0.04	0.06	0.14	0.23

Из данных табл. 2 видно, что характер температурной зависимости степени радиационного ухудшения ($P = f(T)$) отличается в зависимости от длины волны облучаемого УФ-света. В условиях облучения с λ_1 характер зависимости $P = f(T)$ является затухающим, а при λ_2 - возрастающим.

Известно[11, 12], что до температуры $\sim 350 \text{ К}$ физико-механические свойства ПКА существенно не изменяются. Однако при совместном влиянии УФ-света с λ_1 и температуры опыта значение P быстрее растёт, а затем принимает затухающий характер, хотя процесс окисления вначале слабый, а в дальнейшем усиливается с увеличением температуры. Такой характер зависимости убедительно свидетельствует о несущественной роли окисления в процессе деструкции макромолекулы, происходящей под действием квантов УФ-света с λ_1 .

При λ_2 значение P сначала растёт медленнее до температуры $\sim 330 \text{ К}$, затем очень быстро, то есть принимает возрастающий характер. Это связано с тем, что до температуры $\sim 330 \text{ К}$ роль окислительного процесса незначительна, а затем при высоких температурах ($> 330 \text{ К}$) совместное влияние УФ-света с λ_2 и температуры опыта ускоряет процесс фотоокислительной деструкции макромоле-

кул, то есть протекание реакции (3). В результате резко ухудшаются физико-механические свойства полимера.

Результаты опытов показывают, что в условиях УФ-облучения и высокой температуры стабилизирующее действие стабилизаторов проявляется более ярко. Небольшой стабилизирующий эффект «Стабилина-10», кроме экранирующего действия, также связан с его молекулярной массой (561). С увеличением молекулярной массы возрастает вероятность передачи энергии электронного возбуждения от макромолекулы полимера к стабилизатору [13].

З а к л ю ч е н и е

Таким образом, исследуя фотодеструкции исходного и стабилизированного поликапроамида под действием УФ-света с длиной волны $\lambda_1 = 254$ и $\lambda_2 = 365$ нм при разных температурах, можно сделать следующие выводы:

1. Эффективность действия стабилизаторов «Тунвин-327», «Стабилин-10» и «Бензон-ОМ» зависит от совокупности условий, в которых они применяются: от энергии падающих квантов ультрафиолетового света, температуры опыта, наличия кислорода воздуха, молекулярной массы полимера и т. д.

2. Установлено, что исследовавшиеся стабилизаторы действуют в основном против фото- и термоокислительной деструкции. Их можно применять в качестве антиоксиданта. Они малоэффективны при прямом фотолизе макромолекулы полимера коротковолновым ультрафиолетовым светом.

Поступило 25.02.2015 г.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бобоев Т.Б., Нарзуллаев Б.Н., Дадамагов Х.Д. Фотодеструкция капронового волокна и натурального шёлка ультрафиолетовым облучением. – Механика полимеров, 1978, №5, с. 913-915.
2. Дадамагов Х.Д., Бобоев Т.Б. Влияние монохроматического УФ-излучения на фотодеструкцию полимеров. – В кн.: «Влияние ионизирующего излучения на полимеры». – Душанбе: ТГУ, 1979, 70 с.
3. Бобоев Т.Б., Нарзуллоев Б.Н., Яхьяев Ш. Стабилизация диацетата целлюлозы при фотодеструкции. – В кн.: «Старение и стабилизация полимеров». – Черноголовка, 1976, 49 с.
4. Дадамагов Х.Д., Бобоев Т.Б., Нарзуллаев Б.Н. Фотомеханическая деструкция капроновых волокон под действием квантов различной энергии. – ДАН ТаджССР, 1981, т.24, №7, с. 422–425.
5. Stephenson C.V., Moses B.C., Wilcox W.S. Degradation of physical properties. – J. of Poly. Sci., 1961, v. 55, pp. 451-464.
6. Stephenson C.V., Moses B.C., Burks R.E., Coburn W.C., Wilcox W.S. Cross linking and scission. – J. of Poly. Sci., 1961, v. 55, pp. 465–475.
7. Старение и стабилизация полимеров. / Под ред. М.Б.Нейман. – М.: Наука, 1974, 332 с.
8. Марголин А.Л., Постников Л.М., Шляпинтох В.Я. О механизме фотостарения алифатических полиамидов. – ВМС, 1976, т.18А, №5, с. 1954-1965.
9. Марголин А.Л. Исследование фотостарения поликапроамида. – М., 1976, 140 с.
10. Тараканов О.Т., Невский Л.В. Фотостабилизация полиуретанов. - Пластические массы, 1972, №1, с. 42-43.

11. Сулаймонова З.И. Механические свойства капрона при повышенных температурах. – Химические волокна, 1990, №3, с. 23-25.
12. Тоиров А., Муинов Т.М. Изучение процесса термодеструкции полимеров при одновременном УФ облучении. – ДАН ТаджССР, 1977, т.20, №7, с. 19–22.
13. Яхъяев Ш., Бобоев Т.Б. Стабилизация целлюлозы в условиях фотостарения. – В кн.: «Прочность и разрушения твердых тел». – Душанбе, ТГУ, 1977, вып. 2, с. 3–7.

Х.Д.Дадаматов, Т.Б.Бобоев, А.Э.Бердиев, И.Н.Ганиев*

ТОБОВАР КАРДАНИ НАХИ ПОЛИКАПРОАМИД БА ТАЪСИРИ НУРҲОИ МОНОХРОМАТИКИИ УЛТРАБУНАФШ

Донишгоҳи (Славянии) Россияю-Тоҷикистон,

**Институти химияи ба номи В.И.Никитини Академияи илмҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон*

Тавассути чен кардани дараҷаи вайроншавии (Р) нахҳои поликапроамид бо таъсири нурҳои дарозии мавҷашон гуногун ба самаранокии тобоваркунандаҳо: «Стабилина-10», «Тунвина-327», «Бензона-ОМ» баҳо дода шуд. Муайян карда шуд, ки эффективнокии таъсири тобоваркунандаҳо аз шароити истифодашаванда: аз энергияи квантҳои нури ультрабунафш, аз ҳарорат, аз мавҷудияти оксигени ҳаво ва ғайраҳо вобаста аст. Нишон дода шуд, ки тобоваркунандаҳо ҳосияти кандани занҷири оксидшавиро доранд, яъне антиоксидант мебошанд. Онҳоро барои тобовар кардани нахҳои поликапроамид ба таъсири нурҳои ультрабунафш дар ҳароратҳои баланд ($> 330\text{K}$) истифода бурдан фоиданок аст.

Калимаҳои калидӣ: *полукапроамид – вайронишавии нури – қуҳнашавии нури – туришавии нури – дараҷаи вайронишавии нури – тобоваркунанда ба нур – нури ультрабунафш – нури якмавҷа – радикали туришӣ.*

Kh.D.Dadamatov, T.B.Bobev, A.E.Berdiev, I.N.Ganiev*

LIGHT STABILIZATION POLYCAPROAMIDE FIBERS BY MONOCHROMATIC ULTRAVIOLET RADIATION

Russian-Tajik (Slavonic) University,

**V.I.Nikitin Institute of Chemistry, Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan*

By determining the degree of radiation damage polycaproamide fibers the effectiveness of a number of light stabilizers such as "Benzona-OM", "Stabilina-10", "Tinuvin-327." The efficiency of light stabilizers depends on the photon energy UV rays: the higher photon energy, the less efficient light stabilizers. Stabilizing efficiency pronounced under the simultaneous action of high temperature ($> 300\text{K}$) and long-wavelength ultraviolet light. It has been established that the tested stabilizers function as antioxidants, interrupting oxidative chain process.

Key words: *polycaproamide – photodestruction – photoaging – photo-oxidation – the degree of radiation damage – light stabilizers-ultraviolet light – monochromatic light – physical and mechanical properties – superoxide radical.*