

<https://doi.org/10.3176/chem.1982.1.12>

УДК 541.64 : 543.544.45 : 678.029.65

Айли КОГЕРМАН, Л. КУТЬИНА,  
Г. ВАСИЛЕНКО, О. КИРРЕТ

### ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ АНТИОКСИДАНТОВ ТИПА ЭФИРОВ 4-ОКСИДИФЕНИЛАМИНА НА РЕАКЦИЮ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИКАПРОАМИДА МЕТОДОМ СТУПЕНЧАТОЙ ПИРОЛИЗНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

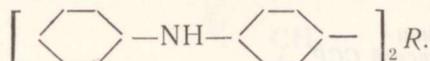
Aili KOGERMAN, L. KUTIINA, G. VASSILENKO, O. KIRRET. 4-OKSIDIFENÜULAMIINI TUUPI ANTIOKSÜDANTIDE TOIME POLÜKAPROAMIIDI TERMIILISE LAGUNEMISE REAKTSIOONILE, UURITUNA ASTMELISE PÜROLÜÜSGAASIKROMATOGRAAFIA MEETODIL

Aili KOGERMAN, L. KUTYINA, G. VASILENKO, O. KIRRET. INVESTIGATION OF INFLUENCE OF STABILIZERS-ETHERS OF 4-OXYDIPHENYLAMINE TO REACTION OF THERMODESTRUCTION OF POLYCAPROAMIDE BY STEPWISE PYROLYSIS GAS CHROMATOGRAPHY

Перспективными антиоксидантами для поликапроамида (ПКА) считаются соединения класса эфиров 4-оксидифениламина, прибавляемые в расплав ПКА в малых количествах и сравнительно мало окрашивающие готовое изделие из ПКА. Ранее было показано, что вышеназванные антиоксиданты ингибируют реакцию термодеструкции ПКА и в инертной среде [1]. Методом пиролизической газовой хроматографии (ПГХ) было показано, что эфиры 4-оксидифениламина тормозят выделение СО при термодеструкции ПКА [2]. Авторы этого сообщения приводят данные об исследовании влияния указанных соединений на выход при пиролизе ПКА  $\epsilon$ -капролактама, применяя метод ступенчатой пиролизной газовой хроматографии (СПГХ), использованной ранее для изучения кинетики выделения  $H_2O$ , СО,  $CO_2$  при термодеструкции целлюлозы [3].

Пиролиз образцов (0,3—1,5 мг) проведен в пиролизаторе с платиновой спиралью в области температуры 300—550 °С со ступенчатым повышением температуры через каждые 20°.  $\epsilon$ -Капролактама отделяли от других продуктов пиролиза и определяли количественно в колонке из нержавеющей стали длиной 2 м,  $\varnothing$  4 мм, с хроматон-н-супером и нанесенными на него 5% версамида 900 при температуре 200°, скорость газа-носителя (аргон) 50 мл/мин, хроматограф «Вырухром» с пламенно-ионизационным детектором.

Образцы ПКА нитей содержали антиоксиданты с общей формулой



Сравнивая данные СПГХ по выделению  $\epsilon$ -капролактама при пиролизе ПКА с данными динамической термогравиметрии, можно заметить, что они совпадают (рис. 1). Общий выход  $\epsilon$ -капролактама при СПГХ ПКА составляет  $\sim 350$   $\mu\text{g}/\text{mg}$ . Температура максимального выхода  $\epsilon$ -капролактама  $\sim 430^\circ$ , что совпадает с максимумом потери массы на кривой ДТГ.

Рис. 1. Сравнение данных ТГ-ДТГ и СПГХ при пиролизе ПКА.

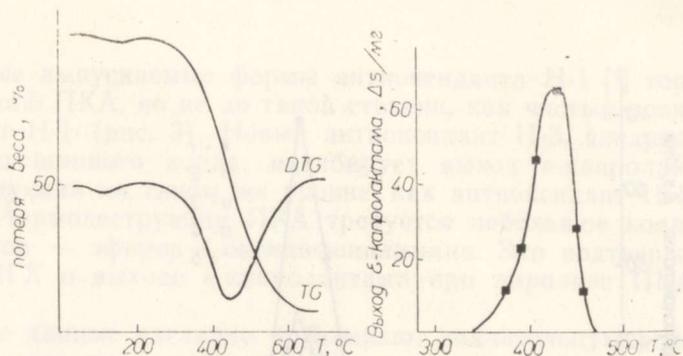
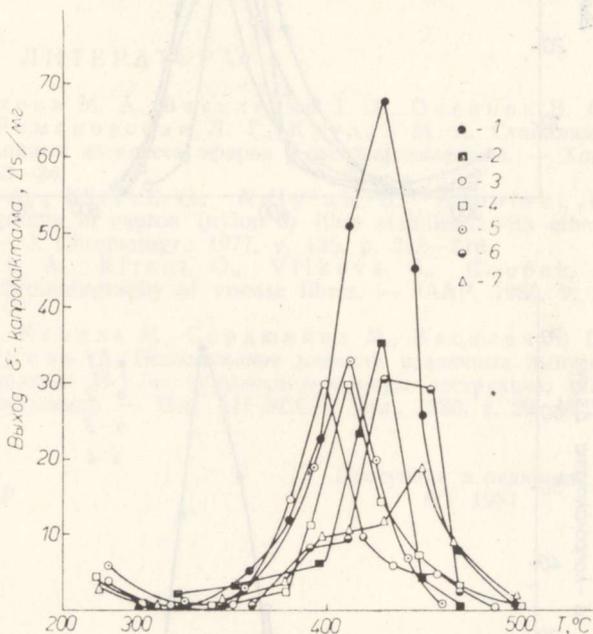


Рис. 2. Зависимость выхода ε-капролактама от температуры и стабилизатора. 1 — ПКА без добавки; 2 — ПКА с Н-1; 3 — ПКА с С-47; 4 — ПКА с С-41; 5 — ПКА с С-49; 6 — ПКА с Н-3; 7 — ПКА с С-1.



Выход ε-капролактама при проведении пиролиза образцов ПКА, содержащих стабилизаторы класса эфиров 4-оксидифениламина

Образец	Содержание антиоксиданта, %	Выход ε-капролактама, ΔS/мг	Температура начала выделения ε-капролактама, °C
ПКА:			
без добавки	—	175,31	350
с Н-1	0,3	72,53	390
с Н-1 в расплаве	0,3	110,28	390
с Н-1 в лактаме	0,3	128,70	365
в сорбитане	0,3	90,27	380
с Н-3	0,3	75,60	380
с С-47	0,5	68,25	370
с С-41	0,5	78,56	380
с С-1	0,5	72,19	385
с С-49	0,5	85,85	370
с НС-1	0,5	33,1	400
с НС-2	0,5	55,53	385
с НС-2	0,1	76,73	385

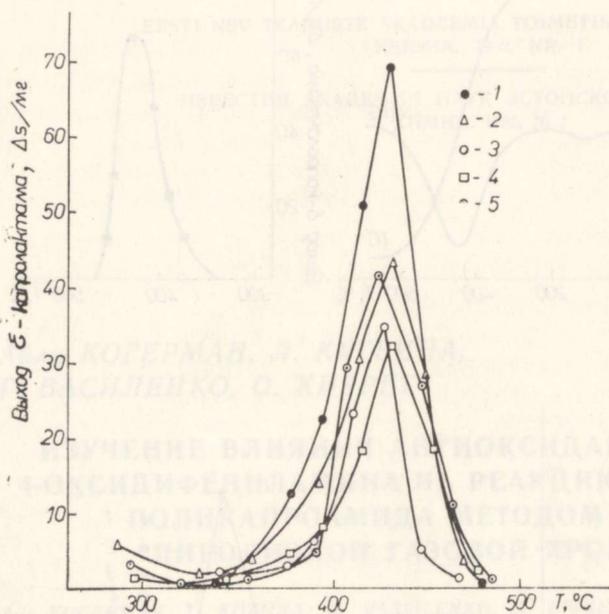


Рис. 3. Зависимость выхода ε-капролактама от температуры и композиции стабилизатора. 1 — ПКА без добавки; 2 — ПКА с Н-1 (в лактаме); 3 — ПКА с Н-1 (реактив); 4 — ПКА с Н-1 (в сорбитане); 5 — ПКА с Н-1 (в расплаве).

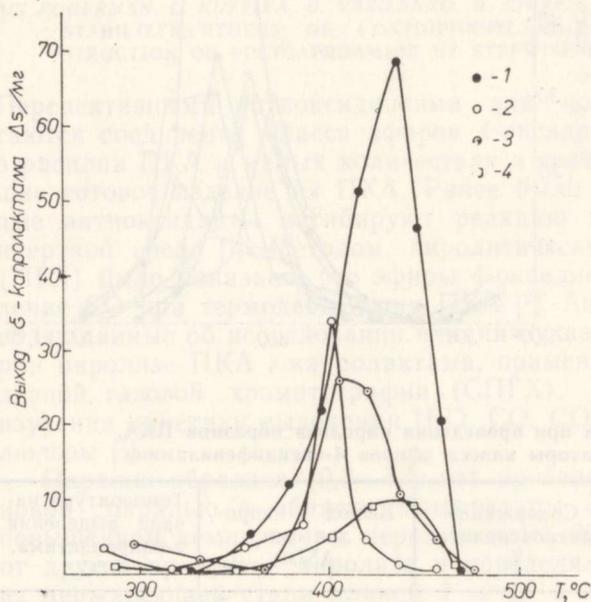


Рис. 4. Зависимость выхода ε-капролактама от температуры пиролиза и от стабилизатора. 1 — ПКА без добавки; 2 — ПКА с 0,5% НС-2; 3 — ПКА с 0,1% НС-2; 4 — ПКА с 0,5% НС-1.

Сравнение влияния разных антиоксидантов на общий выход ε-капролактама при термодеструкции ПКА показывает, что при наличии всех антиоксидантов он уменьшается в 1,4—5,3 раза, подавляя этим разложение основной цепи макромолекулы ПКА при ее термодеструкции (таблица). Под действием антиоксидантов температура начала разложения повысилась на 15—50° по сравнению с максимальной температурой разложения исходного ПКА. Температура максимального выхода ε-капролактама ингибированных образцов не отличается от температуры максимального выхода ε-капролактама при пиролизе исходного ПКА (рис. 2).

Все исследованные выпускаемые формы антиоксиданта Н-1 [4] тормозят термодеструкцию ПКА, но не до такой степени, как чистый реактивный антиоксидант Н-1 (рис. 3). Новый антиоксидант Н-3, внедряемый в производство шинного корда, ингибирует выход  $\epsilon$ -капролактама при термодеструкции на таком же уровне, как антиоксидант Н-1. Для ингибирования термодеструкции ПКА требуется небольшое количество антиоксидантов — эфиров 4-оксидифениламина. Это подтверждается данными СПГХ о выходе  $\epsilon$ -капролактама при пиролизе ПКА (рис. 4).

Вышеприведенные данные наглядно показывают значительную роль антиоксидантов аминного ряда при торможении термической деструкции полиамидов и дают возможность предположить существование свободно-радикального механизма термического разложения полиамидов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кутьина Л. В., Сердюкова М. А., Василенко Т. А., Олейник В. Г., Третьяков Ю. П., Романовская Л. Г., Крулль М. А. Стабилизирующее действие производных из класса эфиров 4-оксидифениламина. — Хим. волокна, 1977, № 4, с. 33—34.
2. Krull, M., Kogerman, A., Kirret, O., Kutyina, L., Zapolski, D. Pyrolysis gas chromatography of capron (nylon 6) fibre stabilized with ethers of 4-oxydiphenylamine. — J. Chromatogr., 1977, v. 135, p. 212—216.
3. Heinsoo, E., Kogerman, A., Kirret, O., Vilkova, S., Soupek, J. Stepwise pyrolysis gas chromatography of viscose fibres. — JAAP, 1980, v. 2, p. 131—139.
4. Киррет О., Кутьина Л., Крулль М., Сердюкова М., Василенко Г., Рожанчук В., Когерман А. Исследование влияния различных выпускных форм термостабилизатора Н-1 на термоокислительную деструкцию стабилизированного поликапроамида. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1980, т. 29, № 2, с. 154—156.

*Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию  
8/V 1981