

О. КИРРЕТ, Л. КУТЬИНА, Марет КРУЛЛЬ, М. СЕРДЮКОВА,
Г. ВАСИЛЕНКО, В. РОЖАНЧУК, Айли КОГЕРМАН

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ВЫПУСКНЫХ ФОРМ ТЕРМОСТАБИЛИЗАТОРА Н-1 НА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНУЮ ДЕСТРУКЦИЮ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ПОЛИКАПРОАМИДА

O. KIRRET, L. KUTIINA, Maret KRULL, M. SERDJUKOVA, G. VASSILENKO, V. ROZANTSUK, Aiili KOGERMAN. TERMOSTABILISAATOR H-1 ERINEVATE TÖOSTUSLIKE VORMIDE MOJU STABILISEERITUD POLUKAPROAMIIDI TERMOOKSÜDEERIVALE LÕHUSTUMISELE

O. KIRRET, L. KUTYINA, Maret KRULL, M. SERDYUKOVA, G. VASILENKO, V. ROZHANCHUK, Aiili KOGERMAN. INVESTIGATION OF THE EFFECT OF COMMERCIAL TYPES OF THERMO-STABILIZER H-1 ON THE THERMOOXIDATIVE DESTRUCTION OF STABILIZED POLY-CAPROAMIDE

В настоящее время для термостабилизации капроновых нитей технического назначения используется термостабилизатор Н-1, выпускаемый Рубежанским производственным объединением «Краситель» в виде застывшего плава. Такая выпускная форма термостабилизатора вызывает затруднения при оценке качества поступающего продукта и увеличивает трудоемкость процесса, связанного с измельчением и дозировкой стабилизатора [1]. Поэтому были начаты исследования по изысканию новых выпускных форм термостабилизатора Н-1, более удобных для использования в производстве.

Днепропетровским химико-технологическим институтом была разработана новая выпускная форма Н-1 в полиэтиленгликоле (ПЭГ), Рубежанским производственным объединением «Краситель» — выпускная форма Н-1 в капролактаме. Для определения эффективности новых выпускных форм Н-1 интересно было изучить их влияние на термоокислительную деструкцию поликапроамида (ПКА) в сравнении с термостабилизатором в плаве с помощью методов ИК-спектроскопии и ПГХ.

В качестве объектов исследования были применены пленки ПКА, содержавшие до 0,3% стабилизатора от веса капролактама, в различных выпускных формах. Пленки толщиной 20—25 м готовили путем высаживания стабилизированного ПКА из растворов в тетрафторпропанол. Спектры снимали на спектрометре UR-20 и спектрофотометре СФ-4. Степень термоокислительной деструкции оценивалась по концентрации карбонильных групп в полимере на основании интегральной интенсивности полосы поглощения 1713 см^{-1} при прогревании исследуемых пленок при температуре 200°C в течение от 1 до 20 ч (см. рис. 1). Как видно из представленных данных, накопление СО-групп в пленках с Н-1 при прогревании их в течение 4—6 ч практически одинаково для всех выпускных форм Н-1. При увеличении времени прогрева до 8 ч и выше наблюдается резкое повышение содержания

Рис. 1. Зависимость относительной интегральной интенсивности полосы поглощения 1713 см^{-1} ПКА от продолжительности прогрева при 200°C . K — контрольный образец, без стабилизатора; 1 — Н-1 (ПЭГ); 2 — Н-1 (капролактан); 3 — Н-1 (плав); 4 — Н-1 (чистый, в порошке).

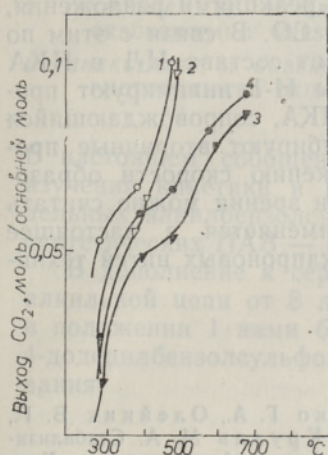
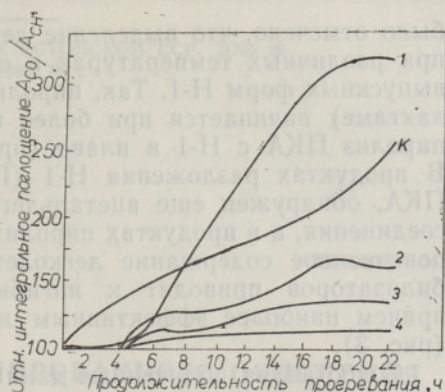


Рис. 2. Влияние температуры пиролиза полимера и состава стабилизатора на выход CO_2 . 1 — Н-1 (капролактан); 2 — Н-1 (ПЭГ); 3 — Н-1 (плав); 4 — без стабилизатора.

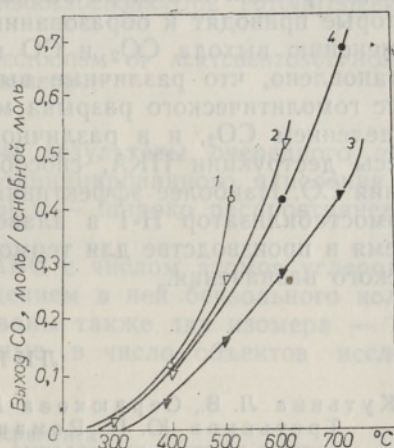


Рис. 3. Влияние температуры пиролиза полимера и состава стабилизатора на выход CO . 1 — Н-1 (капролактан); 2 — Н-1 (ПЭГ); 3 — Н-1 (плав); 4 — контрольный, без стабилизатора.

CO -групп, особенно для ПКА, стабилизированного Н-1 (ПЭГ), в меньшей степени для Н-1 (в лактаме). Таким образом, эти стабилизаторы тормозят термоокислительную деструкцию только в начальной стадии, и их эффективность снижается при более длительном температурном воздействии.

Для подтверждения данных, полученных методом ИК-спектроскопии, термическое поведение стабилизированного ПКА изучали с помощью ПГХ. Пиролиз исследуемых объектов проводили в реакторе, совмещенном с аналитической частью хроматографа, в атмосфере инертного газа при температуре $200\text{--}800^\circ$ в течение 12 с [2]. Продукты пиролиза в токе инертного газа поступали в разделительную колонку хроматографа, а оттуда в детектор. При этом изучали влияние состава термостабилизатора и температуры пиролиза на выход CO_2 и CO .

Результаты анализа (рис. 2 и 3) показали, что с повышением температуры пиролиза выход CO_2 и CO повышается во всех опытах. Однако

было отмечено, что выделение летучих продуктов пиролиза начинается при различных температурах и состав их не одинаков для различных выпускных форм Н-1. Так, пиролиз ПКА с Н-1 (ПЭГ) и Н-1 (в капролактаме) начинается при более низких температурах (при 250°), чем пиролиз ПКА с Н-1 в плаве (при 300°), с выделением CO_2 (рис. 2). В продуктах разложения Н-1 (ПЭГ), помимо продуктов разложения ПКА, обнаружен еще ацетальдегид и некоторые кислородсодержащие соединения, а в продуктах пиролиза Н-1 (в капролактаме) наблюдалось повышенное содержание легколетучих продуктов. Введение термостабилизаторов приводит к ингибированию процесса образования CO , причем наиболее эффективным ингибитором является Н-1 (в плаве) (рис. 3).

Сопоставляя полученные данные, можно предположить, что начальный процесс термодеструкции ПКА, сопровождавшийся выделением CO_2 , обусловлен гомолитическим разрывом связей —NH—CO— . Основная деструкция полимера вызвана вторичными реакциями разложения, которые приводят к образованию и выделению CO . В связи с этим по изменению выхода CO_2 и CO в зависимости от состава Н-1 в ПКА установлено, что различные выпускные формы Н-1 инициируют процесс гомолитического разрыва макромолекул ПКА, сопровождающийся выделением CO_2 , и в различной степени ингибируют вторичные процессы деструкции ПКА, способствующие снижению скорости образования CO . Наиболее эффективным с этой точки зрения можно считать термостабилизатор Н-1 в плаве, который применяется в настоящее время в производстве для термостабилизации капроновых нитей технического назначения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кутьина Л. В., Сердюкова М. А., Василенко Г. А., Олейник В. Г., Третьяков Ю. П., Романовская Л. Г., Круль М. А. Стабилизирующее действие производных из класса эфиров 4-оксифениламина. — Хим. волокна, 1977, № 4, с. 33—34.
2. Kruul, 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.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
8/X 1979

ВНИИВ Проект, Киевский филиал