

10. Вайнштейн Э.Ф. // Биофизика, 1995, т. 40, N 1, с. 30.
11. Варшавская Т.Б., Вайнштейн Э.Ф. // Термодинамика органических соединений, 1986, с. 81.
12. Edwards H. // J. Appl. Polym. Sci., 1968, v. 12, N 10, p. 2213.
13. Wu S. // J. Colloid a Interface Sci., 1969, v. 31, N 2, p. 153.
14. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск, Наука, 1966, с. 509.

*Институт химической физики РАН
(ИХФ РАН), г. Москва*

Получено 4.11.96 г.

DEPENDENCE OF SURFACE TENSION ON SYSTEM SIZE AND FIBER DIAMETER

E.F.Weinstein

With polyethylene glycols of different molecular weight as an example, the surface tension dependence on the sizes of a molecule chain, system and fiber diameter is considered.

УДК 678.675:546.56-386

ВЛИЯНИЕ ХЕЛАТНОГО УЗЛА КОМПЛЕКСОВ ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ НА ИХ ИНГИБИРУЮЩУЮ АКТИВНОСТЬ ПРИ ТЕРМО- И ФОТООКИСЛЕНИИ СОПОЛИАМИДОВ

Н.Л.Смирнова, А.А.Колесников, А.С.Макаров, С.В.Владычина

Приводятся и обсуждаются результаты экспериментальных данных по влиянию структуры хелатного узла медьсодержащих соединений на термофотоокисление сополиамидов в тонких пленках. Показано, что двойные внутрекомплексные соединения меди и кальция одновременно повышают термостойкость расплава полимера и термофотоокислительную стабильность пленок. Высказаны предложения по методам подбора медьсодержащих соединений для стабилизации сополиамидов.

В последнее время проводятся интенсивные исследования по разработке новых методов стабилизации полиамидов [1]. Однако изучение новых методов стабилизации полиамидов совершенно не исключает дальнейшего развития уже давно известных способов стабилизации полиамидов медьсодержащими соединениями. Сравнительное рассмотрение литературных и патентных данных показывает, что алифатические полиамиды и сополиамиды различного строения могут быть надежно защищены от окисления только путем индивидуального подбора ингибирующей системы. Прямой перенос опыта по стабилизации алифатических полиамидов на стабилизацию сополиамидов малоэффективен [2]. Влияние медьсодержащих соединений на термофотоокисление сополи-

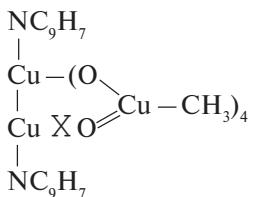
амидов исследовано недостаточно полно. Поэтому в настоящей работе методом добавок рассмотрено влияние состава и типа хелатного узла комплексов двухвалентной меди на их ингибирующую активность при термофотоокислении сополиамида (СПА) Н6/66-4 (ОСТ-6-03-438-88).

В качестве ингибиторов использовались:

- двуядерные координационные соединения, в которых между двумя соседними атомами меди возникают прямые обменные взаимодействия [3] (хелатный узел $[\text{Cu}-\text{Cu}]$) : димерный ацетат меди -

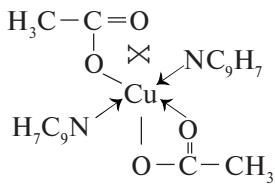


- внутрекомплексные соединения пиридина, зеленой (II) и фиолетовой (III) модификации [4] -



[2N,4O-Cu-Cu]

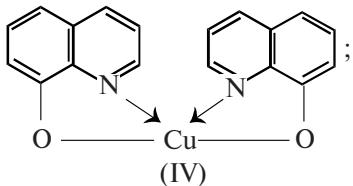
(II)



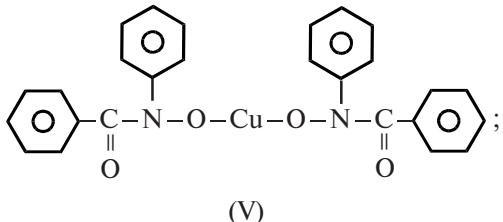
[2(N, O)-Cu];

(III)

- 8-оксихинолинат меди (IV), хелатный узел
[2(O, N) Cu] -

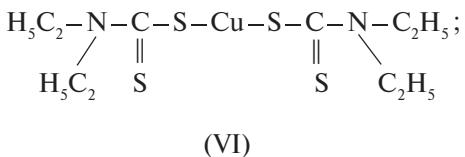


- медный комплекс N-бензоил-N-фенилгидроксиамина (V), хелатный узел [(O, O)Cu] -



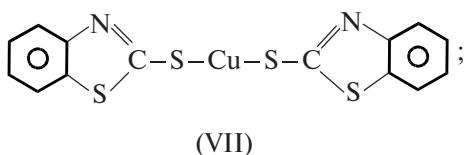
(V)

- диэтилдитиокарбамат меди (VI), хелатный узел
[(S, S)Cu] -



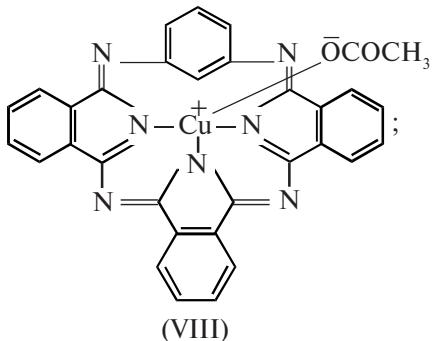
(VI)

- 2-меркаптобензотиазолат меди (VII), хелатный узел
[(S, S)Cu] -



(VII)

- медный комплекс триизоиндолбензолмакроцикла (VIII), хелатный узел [3N-Cu] -

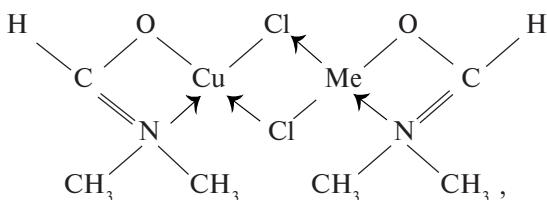


(VIII)

- двойные соли меди -



- дисольватные аддуктные комплексы меди-кальций [CuCaДС] (X) и меди-магний [CuMgДС] (XI) диметилформамида, синтез которых осуществлен по аналогии с синтезом внутрикомплексных соединений аланината меди [5], общей формулы с хелатным узлом $[(\text{O}, \text{N})\text{Cu}]$ -



где Me - Ca или Mg.

Все добавки использовались в химически чистом виде, пригодном для элементного анализа и спектральных измерений. Их устойчивость к повышенным температурам характеризовали температурой начала разложения и температурой плавления, которые оценивали термогравиметрическим методом на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия).

При формировании принятого набора химических добавок исходили из того, что радикально-цепные процессы в высоковязкой среде, которой является твердый полимер, имеют свои особенности, обусловленные диффузионным контролем элементарных актов обрыва цепи, а стабилизирующий эффект зависит от подвижности активных центров вводимой химической добавки. Известно [6], что молекулы соединений металлов переменной валентности с неспаренными d -электронами являются свободными радикалами, роль которых как ингибиторов должна сводиться к обрыву радикально-цепного процесса деструкции сополиамида. Установлено также, что сами лиганды в условиях термоокисления полиамидов практически не тормозят их окисление.

Добавки наносили на гранулы сополиамида с применением смазки в тихоходном смесителе типа «пьяная бочка». Для целей крепления химических добавок к гранулам сополиамида использовали смазку - моноглицеридовый эфир полиэтиленгликоля с молекулярной массой 513 (Лапроксид 513) в количестве 0,4 % массы полимера [7]. Для сравнения эффективности химических добавок их дозировку в полимер рассчитывали, исходя из содержания меди в полимере не менее 45 ppm [10].

Приготовленную полимерную композицию, наполненную химическими добавками и смазкой, перерабатывали на двухшнековой экструзионной установке HAAKE (США), тип PHEOCORD-90. Процесс переработки контролировался ЭВМ по следующим параметрам (постоянные для всех опытов):

температура: I зоны - 190 ± 1 °C,II-IV зоны - 195 ± 1 °C,фильтры - 195 ± 2 °C,расплава - 190 ± 1 °C;

давление плава - в экструдере и фильтре;

число оборотов шнека, об/мин - 20-40;
скорость приема пленки, м/мин - 15-18;
кратность вытяжки, % - не более 30.

Влажность сополиамида перед загрузкой в экструдер контролировалась автоматическим анализатором электролитического типа фирмы Дюпон (США) и колебалась в интервале 0,2-0,3 % массы. Получали пленку толщиной 50-45 мкм.

Эффективность стабилизации оценивали по поглощению кислорода (манометрический метод) [8], показателю текучести расплава (ПТР), измеренному при температуре 190 °C и нагрузке 2,16 кг (диаметр капилляра - 1 мм), по изменению характеристической вязкости в м-крезоле и содержанию концевых NH₂- и COOH-групп [9] после выдерживания расплава в течение 30 мин при 195 °C.

Фотохимическому старению пленки подвергались под лампами ПРК-2 в течение 12 часов при температуре 32 °C и относительной влажности 55 % (ГОСТ 8979-75).

Аналитические и физико-механические испытания проводились известными методами. Результаты исследований показали, что при термоокислении расплава сополиамида выбранные соединения оказывают неодинаковое стабилизирующее действие (табл. 1).

Установлено, что наиболее эффективной добавкой является CuСаДС (Х). Остальные добавки I, II, VI уступают по эффективности CuСаДС, а другие добавки III, IV, V, VIII, IX, XI не проявили достаточного для практики стабилизирующего эффекта.

Формально все кинетические кривые поглоще-

Таблица 2
Реологические свойства СПА

Добавка	ПТР ₁₀ , г/10 мин	ПТР ₂₀ , г/10 мин	Коэф- фициент термоста- бильности
без добавки	5,76	6,62	0,87
I	6,76	7,57	0,89
II	5,28	6,18	0,85
III	8,24	10,86	0,76
IV	8,34	11,17	0,75
V	9,02	12,07	0,74
VI	8,40	11,43	0,73
VII	7,68	9,40	0,81
VIII	8,44	9,84	0,85
IX	6,12	7,68	0,79
X	5,43	5,67	0,96
XI	5,30	5,83	0,91

Примечание: Коэффициент термостабильности определяем как отношение ПТР за 10 минут к ПТР за 20 минут при температуре 190 °C и нагрузке 2,16 кгс.

ния кислорода (манометрический метод) следуют кинетическому закону первого порядка, а период индукции для стабилизированного CuСаДС возрастает в 4 раза относительно нестабилизированного сополиамида.

Полученные данные (табл. 1 и 2) свидетельствуют о том, что эффективные добавки замедляют деструкцию сополиамида при переработке. При этом они не только препятствуют поглощению кислорода, но и обеспечивают стабилизацию реологических свойств

Таблица 1

Эффект стабилизации сополиамида в процессе выдерживания расплава полимера при температуре 195 °C в течение 30 мин

Добавка	Характеристика ингибиторов		Окраска полимера (визуально)	[h][9] м-крезол ГОСТ 11034-81	Содержание концевых групп, мг·экв/кг [9]		[Cu] после экстракции водой пленки, 4 часа, при кипячении	Период индукции, мин. 160 °C, 200 мм рт. ст.
	T _{пл.} , °C	T _{нач.дест.} , °C			COOH-grp.	NH ₂ -grp.		
Исходный полимер После выдерживания: исходный	-	-	белый	0,62	66,0	40,5	-	8,2
I - (Cu-Cu)	105	120 с разл.	кремовый красно-коричневый	0,46 0,56	185,0 78,0	8,3 21,0	- 19,3	- 20,6
II - (2N-40)·Cu-Cu	-	117 с разл.	зеленоватый	0,43	145,0	28,0	28,2	24,0
III - (2N, O)Cu	-	160	красно-фиолетовый	0,45	162,0	16,0	23,0	8,36
IV - (2N, O)Cu	-	120	коричневый	0,41	170,0	18,0	21,6	10,5
V - (O, O)Cu	-	118	красно-фиолетовый	0,40	184,0	16,4	20,7	8,24
VI - (S, S)Cu	187	256	коричневый	0,52	69,5	28,0	40,0	24,3
VII - (S, S)Cu	-	300	желтоватый	0,60	820,0	35,0	44,3	16,2
VIII - (3N)Cu	348	428	зелено-голубоватый	0,45	64,5	22,6	45,04	12,6
IX - K ₃ [Cu(CN) ₆]	-	-	белый	0,61	143,0	32,0	41,0	18,4
X - CuСаДС	138	195	белый	0,97	60,6	40,0	44,3	36,2
XI - CuMgДС	127	244,24	желтоватый	0,67	85,4	36,2	43,6	18,7

Примечание: Содержание меди в полимере одинаково для всех опытов: Cu = 45 ppm; содержание меди [Cu] в полимере определяли методом нейтронно-активационного анализа на спектрометрической установке TA-1025 [16].

сополиамида. Кроме защиты полимера от окисления, добавки X, XI, I стабилизируют ПТР полимера без значительного изменения его молекулярной массы, что подтверждается результатами вискозиметрических исследований в *m*-крезоле. Сравнительное исследование стабилизирующего эффекта различных медьсодержащих добавок показало, что их эффективность при равных концентрациях меди в сополиамиде уменьшается в ряду:



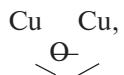
Если исходить только из общепринятых рекомендаций об активности ингибиторов [1], то эффективными стабилизаторами сополиамидов могут служить соединения, которые способны ингибировать радиально-цепные процессы и, кроме этого, должны обладать определенными пределами термостойкости. В этом случае большего стабилизирующего эффекта следовало ожидать от медьсодержащего аналога фталоцианина (VIII), который обладает высокой концентрацией парамагнитных центров (П.М.Ц.) и весьма устойчив при высоких температурах [10].

Полученные данные показали (табл. 1), что введение в полимер добавки VII приводит к повышению термической устойчивости полимера. Однако стабилизирующий эффект этой добавки значительно ниже, чем можно было бы ожидать по теории. Очевидно, это можно объяснить тем, что, несмотря на высокую концентрацию П.М.Ц. в полимере, в обрыве цепных реакций участвуют лишь небольшие количества радиальных центров добавки. Вероятно, причина этого - в плохой растворимости добавки в полимере и малых скоростях ее диффузии.

Более значительного повышения устойчивости сополиамидов к термоокислению удается достичь введением в полимер термически менее устойчивых по отношению к добавкам VII и VIII соединений I-V с температурным интервалом индивидуальной устойчивости в диапазоне 117-160 °C. При этом оказалось, что стабилизирующий эффект этих добавок неодинаков. Так, например, введение соединений V и III в полимер практически не увеличивает период индукции. В то же время введение в полимер добавок II, I, IV увеличивает период индукции полимера при термоокислении (табл. 1).

Таким образом, было установлено, что легко разлагающиеся при высоких температурах добавки могут служить эффективными стабилизаторами алифатических сополиамидов. Ранее аналогичные выводы были сделаны в работе [2] по стабилизации термостойких полимеров введением *n*-иодбензойной кислоты.

Высокая эффективность добавок I и II нами объясняется наличием прямых обменных взаимодействий между двумя атомами меди в хелатном узле, что способствует быстрому окислению хелатного узла



следствием чего является изменение окраски полимера и выпадение меди (табл. 1).

При использовании добавок с лигандами большего

размера с хелатными узлами: V - [(O, O)Cu-], III - [2(O, N)Cu-], IV - [2(N, O)Cu-] эффективность стабилизации сополиамида резко снижается, по-видимому, вследствие образования менее подвижных радикалов, что и делает их менее эффективными в вязкой среде.

Введение серы в хелатный узел снижает антиокисительную активность добавок (VI, VII), что, видимо, связано с активностью тиогрупп в процессе термоокисления полимера. Вследствие этого выделяются элементарная сера и медь. Наиболее высокого эффекта стабилизации сополиамидов можно достичь введением в сополиамид двойных солей меди (IX, X, XI). Их введение в полимер не сопровождается выделением «золы» меди, что указывает на их способность к образованию новых центров координации сложного строения, в которых лигандами могут служить отдельные участки макромолекул. Как установлено (табл. 1, 2), добавка CuСаДС (X) способна к разложению при температуре 195 °C, которая близка к температуре начала термоокисления сополиамида, что и обеспечивает идеальные условия обрыва кинетической цепи в вязкой среде.

Косвенно природа центров координации в сополиамиде с CuСаДС подтверждается тем, что в исходном сополиамиде в ИК-спектрах наблюдается полоса поглощения карбонильной группы (амид-I) 1660⁻¹ см, которая смешается за счет комплексообразования с CuСаДС в сторону низких частот (1536 см⁻¹) по сравнению с исходным сополиамидом (табл. 3).

Другие комплексы Cu⁺² являются слабыми ингибиторами. Для оценки светостойкости пленок измеряли сохранение прочности, а также изменение молекулярной массы полимера и электронных спектров пленок до и после облучения полихроматическим светом ртутно-кварцевой лампы ПРК-2 на воздухе при интенсивности падающего на образец света J_{пад} = 8 · 10² Дж/м² · с в течение 12 часов (табл. 4). Светостабилизирующая эффективность добавок располагается в следующей последовательности: X > IV > XI. Остальные добавки инициируют фотокисление СПА.

В процессе облучения пленки заметно окрашивались, причем интенсивность окраски возрастала с увеличением экспозиции (рис. 1).

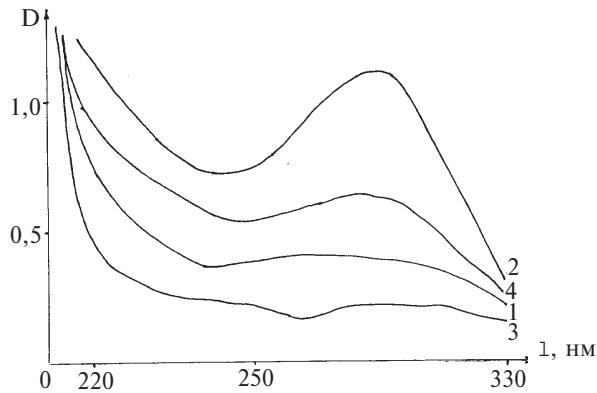


Рис. 1. Электронные спектры поглощения сополиамида в 60%-ном растворе серной кислоты:

1, 2 - исходный сополиамид, до и после облучения - 12 ч;
3, 4 - стабилизированный сополиамид CuСаДС-[Cu] = 120 ppm, до и после облучения - 12 ч

Таблица 3

**Основные полосы поглощения (ν , см⁻¹) в ИК-спектрах поглощения СПА
и их координированных соединений с CuСаДС**

ν , см ⁻¹	Сополиамид без химдобавок		Сополиамид CuСаДС (120 ppm Cu)	Форма колебаний*
	Интенсивность полосы T, %	Интенсивность полосы T, %		
1760	-		15,40	
1660	45,6			CH = N ⁺ ...Cl ⁻
1536			72	амид-I, CO-связь
1550			50,43	амид-II, деформ. колебания NH- и CN-связи
711	12,2			
625			24,65	амид VI, O = C-N-
632	18,4		65,9	
575	14,5		-	монохлинная а-форма
520	80,2		79,1	полиметиленовая
440	86,2		85,3	цепь
1120	9,4		11,2	общая полоса для а и γ -форм
1244	-		81,98	форма: MeOОН
1085	14,1		-	ϵ -капролактам
(1600- -1400)				
1400				OH-группы
1404	11,4		28,4	в
1440	70,1		70,2	гидроксидах
1462	54,6		55,8	полиметиленовая
1204	72,3		74,5	цепь
1376	10,5		14,6	общая полоса
2860	11,4		12,3	для а и γ -форм
2952	8,2		10,1	общая полоса
				для а и γ -форм

* Отнесение выполнено с использованием характеристических частот органических соединений [14] и результатов теоретико-группового анализа колебаний полимеров [15].

Таблица 4

**Эффективность защитного действия добавок на пленках толщиной 50-45 мкм
при ускоренном фотоокислении ***

Образец **	Характеристическая вязкость, дL/г		Молекулярная масса		Сохранение молекулярной массы, %	Число разрывов [8]	% сохранения прочности
	до облучения	после облучения	до облучения	после облучения			
Исходный, без стабилизатора	1,02	0,530	35190	15040	42,7	1,340	48
I	1,10	0,517	39672	11738	29,6	2,590	18
II	0,57	0,380	13739	7144	52,0	1,960	36
III	0,60	0,382	14924	7205	48,3	2,035	24
IV	1,00	0,890	34300	29370	85,6	0,170	65
V	0,59	0,450	14525	9384	64,6	1,760	38
VII	0,43	0,330	8720	5690	65,3	1,750	38
IX	0,61	0,420	15327	8395	55,0	1,910	36
X	1,04	0,948	36240	31212	86,0	0,130	74
XI	0,65	0,560	16333	13058	80,0	0,250	62

* Облучение лампой ПРК-2, 12 часов.

Концентрация меди в полимере, постоянная во всех опытах, равна 120 ppm.

** Нумерация добавок по табл. 1.

Одновременно снижалась молекулярная масса и ухудшались механические свойства пленок (табл. 4). При введении в полимер добавок X, IV, XI (табл. 4) процессы фотоокисления замедляются. Следует отметить, что светостабилизирующее действие добавок зависит от их концентрации в полимере. Например, при увеличении концентрации CuСаДС до 120 ppm Cu сохранение молекулярной массы возрастает, а при дальнейшем росте концентрации несколько снижается (рис. 2, 3).

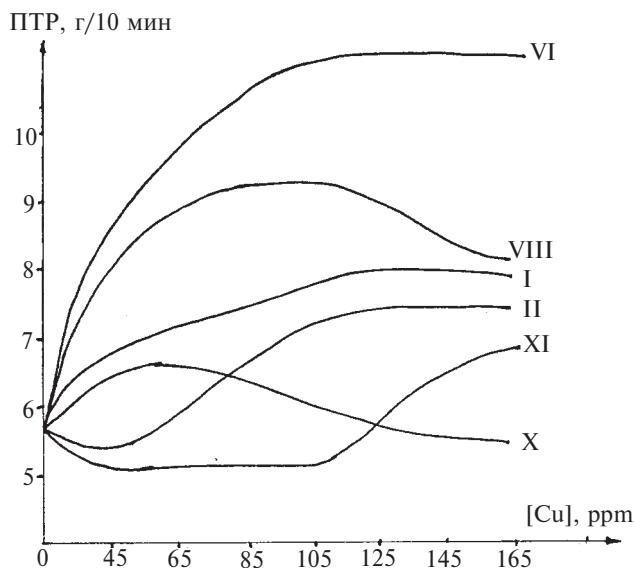


Рис. 2. Зависимость вязкости расплава от содержания добавки.

I, II, VI, VIII, X, XI - тип добавки, аналогично табл.

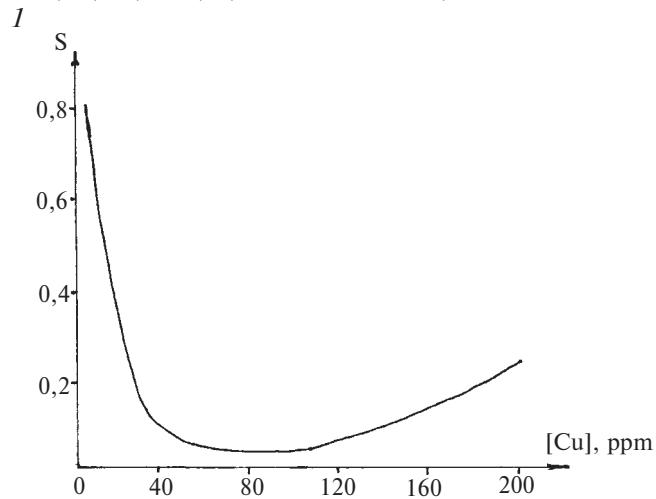


Рис. 3. Зависимость числа разрывов (S) макромолекул полимера от концентрации CuСаДС при 12-часовом облучении пленок на воздухе лампами ПРК-2 (толщина пленки - 40 мкм)

Такой ход кривой можно объяснить тем, что при увеличении содержания CuСаДС в полимере увеличивается поглощение света. Можно предположить, что немалую роль здесь играет и образование продукта α -кетоимидной структуры, которая, согласно последним данным [1], инициирует фотоокисление.

Рассмотрим вопрос о возможном механизме светостабилизации сополиамида в присутствии CuСаДС.

Из анализа данных (табл. 4, рис. 1, 3) можно полагать, что CuСаДС светостабилизирует в основном по механизму ингибиования. Для проверки справедливости этого предположения ставили опыты по ускоренному фотоокислению тонких пленок /50-45 мкм/, полученных на модельной установке.

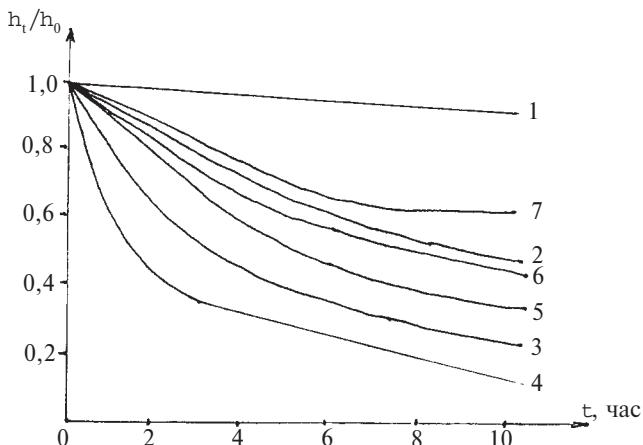


Рис. 4. Зависимость отношения вязкости (h_t/h_0) исходных и стабилизованных образцов от времени воздействия УФ-облучения:

1, 2, 3 - соответственно, дозировка CuСаДС, СиДС, СаДС при концентрации 120 ppm;
4 - исходный СПА;
5 - CuСаДС - [Cu] = 60 ppm, СадС - [Ca] = 60 ppm;
6 - СиДС - [Cu] = 90 ppm, СадС - [Ca] = 30 ppm;
7 - СиДС - [Cu] = 250 ppm, СадС - [Ca] = 250 ppm

На рис. 4 показано изменение вязкости исходных и стабилизованных образцов от времени воздействия УФ-излучения. Данные показывают, что исследуемые добавки в отдельности обладают меньшим стабилизирующим эффектом, определяемым сохранением вязкости, чем при их совместном присутствии в комплексе CuСаДС, т.е. обладают «внутренним» синергизмом.

Добавки СиДС и СадС в отношении 1:1 практически слабо усиливают эффект светостабилизации. В то же время при совместном синтезе новой двойной соли CuСаДС эффект синергизма действия ионов Cu и Ca подтверждается, т.е. практически превышает сумму отдельных эффектов вдвое (рис. 4, кр. 7).

Также видно, что за 12 часов облучения вязкость исходных образцов сохраняется всего на 52 %, а для CuСаДС остается практически без изменения (табл. 4).

ВЫВОДЫ

Выявлено стабилизирующее действие двойных солей меди - CuСаДС при фотоокислении в тонкой пленке сополиамида Н6/66-4. Показано, что двойные соли меди также одновременно повышают термостабильность расплава полимера и термофотоокисительную стабильность пленок.

Подтверждено, что для повышения термофотостабильности сополиамидов успешно можно применять метод стабилизации, заключающийся в том, что на гранулы полимера наносят медьсодержащее соединение, способное распадаться с образованием

подвижного радикала в температурном интервале термоокисления сополиамида. Этот процесс приводит к обрыву кинетической цепи и образованию новых центров координации сложного строения, в которых лигандами могут служить отдельные участки макромолекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982, 360 с.
2. Роде В. // Новые поликонденсационные материалы. Сб. переводов и обзоров из иностранной периодической литературы. М.: Мир, 1979. - С. 207-273.
3. Аблов А.В., Яблоков Ю.В., Милкова Л.Н. // ДАН СССР, 1966, т. 171, N 3, с. 133.
4. Аблов А.В., Яблоков Ю.В., Жеру И.И. // ДАН СССР, 1961, т. 141, N 2, с. 343.
5. Новаковский М.С. // Лабораторные работы по химии комплексных соединений. Харьков, 1964, с. 80.
6. Долгоплоск Б.А. и др. Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов. М.: Наука, 1972, 240 с.
7. Калинская Т.В. и др. Окрашивание полимер.материалов. - Л.: Химия, 1985. - С. 159-169.
8. Шляпников Ю.А. и др. Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Химия, 1986, 287 с.
9. Контроль производства химических волокон / Под ред. Пакшвера А.Б. и Конкина А.А. // М.: Химия, 1967. - С. 271-320.
10. Смирнов Л.Н. // Препринты 5 Междунар. симпозиум по хим. волокнам. Калинин, 1990, т. 2, с. 135-140.
11. Блюменфельд А.Б. и др. Итоги науки и техники. Серия «Химия и технология высокомол. соед.», 1985, т. 20, с. 164.
12. E.R. Larsen // Anal. Chem., 1974, 46, 113.
13. Физика прочности и пластичности / Под ред. Журкова С.Н. - Л.: Наука, 1986, 260 с.
14. Никаниси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1969, 216 с.
15. Элиот А. Инфракрасные спектры и структуры полимеров. М.: Мир, 1972, 204 с.
16. Кузнецов Р.А. Активационный анализ. М.: Атомиздат, 1967, с. 322.

*Ивановская государственная
химико-технологическая академия,
г. Иваново*

Получено 02.11.95 г.

INFLUENCE OF THE CHELATE CENTRE OF COPPER (II) COMPLEXES ON INHIBITING ACTIVITY IN THERMO- AND PHOTOOXYDATION OF CO-POLYAMIDES

N.L.Smirnova, A.A.Kolesnikov, A.S.Makarov, S.V.Vladychina

Experimental data on influence of the chelate center structure of Cu(II) complexes on thermo- and photooxydation of co-polyamides thin films. It is shown that binary chelates of Cu and Ca raise both thermostability of a polymer melt and thermophotostability of polymer films. Approaches to selection of the Cu complexes for stabilization of polymers are discussed.