

ДО ПИТАННЯ ПРО СТАРІННЯ І СТАБІЛІЗАЦІЮ ПОЛІАМІДІВ

Повідомлення 1.

В Українському поліграфічному інституті ім. Ів. Федорова вивчені і відібрані фотополімерні системи, складені із «змішаних» гетероланцюгових поліамідів у композиції з одно- або дво-ненасиченими сполуками, фотоініціаторами та іншими домішками.

Ці системи покладені в основу виготовлення гнучких повноформатних фотополімерних друкарських форм [1, 2].

Світлочутливі пластини і виготовлені з них друкарські форми в процесі зберігання і експлуатації можуть піддаватись різним хімічним і фізичним діям, які приводять до зміни їх властивостей і кінець кінцем до старіння. Тому в роботі, яка проводиться в інституті по виготовленню фотополімерних друкарських форм, одним з завдань є вивчення старіння світлочутливих пластин і друкарських форм [3].

Оскільки основним матеріалом для виготовлення світлочутливих пластин є поліаміди, вони і стали об'єктом вивчення процесів старіння. В науковій літературі відомі роботи, присвячені вивченню процесів старіння і стабілізації деяких видів поліамідів [4, 5]. Авторами показано, що поліаміди під впливом сонячного світла, тепла, атмосферного кисню, вологості повітря і інших факторів зазнають складних хімічних перетворень, які призводять до значної зміни їх фізико-хімічних і фізико-механічних властивостей. Дія на поліаміди різних факторів, які викликають старіння, не однакова як за інтенсивністю, так і за характером. У більшості випадків різні фактори діють не ізольовано, а взаємопов'язано, що обумовлює складні зміни властивостей поліамідів.

Основними явищами при старінні поліамідів є окислення, деструкція і структурування. Швидкості цих процесів залежать від умов, в яких перебуває полімер, і від його структури.

В повільно протікаючому процесі старіння поліаміди втрачають еластичність, стають крихкими, втрачають механічну міцність, у більшості випадків змінюють забарвлення. Тому з початком промислового виготовлення поліамідів (1941—1942 р.) з'являються перші патенти по їх стабілізації [6]. М. Б. Нейман, Б. М. Коварська, І. І. Левантовська та інші [7] показали, що застосування стабілізаторів дозволяє значно збільшити строки зберігання і експлуатації полімерних матеріалів без помітної зміни їх властивостей.

В СРСР в основу теоретичних робіт по стабілізації і деструкції полімерів були покладені міркування академіка Н. Н. Семенова про ланцюгові реакції з виродженими розгалуженнями. На сьогодні існує велика кількість робіт по старінню поліамідів, а також патентів по їх стабілізації, але ще важко скласти чітку уяву про механізм процесів, які протікають при старінні поліамідів.

С. Р. Рафікова та Р. А. Сорокіна показали [8], що поліаміди надзвичайно чутливі до дії кисню і піддаються окислювальним перетворенням навіть при кімнатній температурі, утворюючи розгалуження і тримірні структури. Структурування поліамідів протікає через стадію утворення перекисних сполук, інгібується антиоксидантами. Швидкість окислювальних перетворень залежить від дифузії кисню і температури, але мало залежить від будови поліамідів. У тонких шарах окислювальна деструкція спостерігається при звичайній температурі і прискорюється сонячним опромінюванням. У товстих — стає помітною при підвищених температурах, які полегшують дифузію кисню в глибину матеріалу.

Поглиблені дослідження, проведені В. В. Коршаком, К. К. Мозговою, М. Л. Школіною [9, 10] при вивченні нового способу одержання прищеплених сополімерів показали, що в зразках поліамідних плівок і волокон, які зберігались деякий час на повітрі, звичайно вміщується помітна кількість таких активних центрів, як перекисні або гідроперекисні групи. Тому процес щеплення мономерів може протікати без додаткової обробки виробів озоном. Автори вважають, що вироби із полімеру вміщують деяку кількість сорбованого повітря, яке в звичайних умовах зберігання викликає поступове окислення цих матеріалів.

Окислення поліамідів у твердій фазі протікає без помітного періоду індукції. Індукційні періоди при окисленні поліамідів знайдені тільки при низьких температурах або невеликих парціальних тисках кисню. Більш енергійно окислення поліамідів відбувається при підвищенні температури. Так, нагрівання на повітрі протягом декількох хвилин приводить до помітного утворення перекисів, хоч деструкція при цьому не спостерігається. При тривалому нагріванні на повітрі відбувається деструкція поліамідів внаслідок окислення. Нагрівання поліамідів у присутності кисню або повітря приводить до значних змін в їх хімічному складі і фізико-механічних властивостях. Це супроводжується зменшенням механічної міцності і посиленням крихкості.

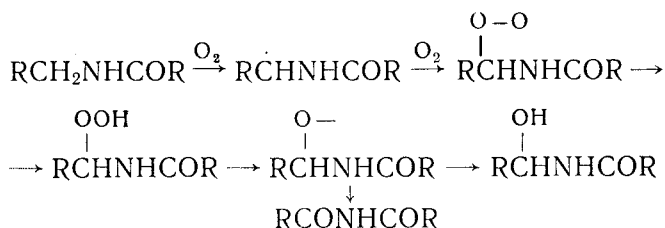
Хардінг і Макнулті [11] вивчили старіння полігексаметилєну діпінамиду (найлону) на повітрі і знайшли, що основною причиною появи крихкості і втрати міцності зразків поліаміду є окислювальна деструкція, яка супроводжується гідролізом. Згадані автори визначили енергії активації реакцій, які відбуваються при старінні найлону, і встановили, що вони дорівнюють у випадку реакції окислення $22,2 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$, реакції гідролізу — $16,6 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$, реакції конденсації — $19,6 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$.

Вище 200°C термоокислення проходить дуже складно, супроводжується термічною деструкцією вихідного і частково окисленого поліаміду і приводить до утворення полімерних продуктів невідомої будови, не розчинних, не набухаючих і які не піддаються гідролізу. Елементарний склад їх також відрізняється від вихідних поліамідів. При більш низьких температурах утворюються нерозчинні, але дуже набухаючі в крезолі продукти, які мало відрізняються за складом від вихідних.

С. Р. Рафіков і Р. А. Сорокіна вказують на радикально-ланцюговий механізм термоокислення поліамідів.

Аналогічно з автоокисленням низькомолекулярних амідів згадані автори пропонують механізм ланцюгового процесу окислення поліамідів через створення перекисів. Атака кисню вважається в α -положенні до NH-групи.

Механізм окислювальних процесів може бути представлений схемою:



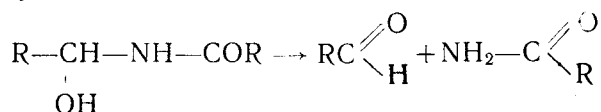
Зшивки можуть бути одержані при рекомбінації макрорадикалів.



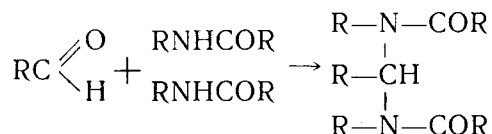
При високих температурах (вище 240°C) можливе утворення тримірних структур за рахунок реакції з метилольними ділянками окислених ланцюгів:



Може відбуватись розпад метилольних продуктів з утворенням молекул з кінцевими альдегідними і амідними групами, які також можуть давати розгалуження.



і далі

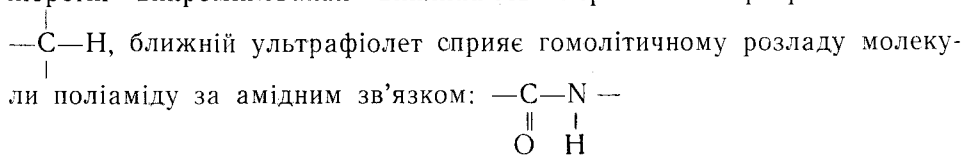


На процес окислювальної деструкції поліамідів накладається термічна деструкція, глибина якої зростає з підвищенням температури. Помітні зміни при термічній дії на поліаміди у відсутності кисню відбуваються при температурах вище 200°C. Однак уже при 150°C найлон після нагрівання протягом 18 годин в атмосфері азоту втрачає 4% міцності, при нагріванні в тих же умовах на повітрі міцність зменшується на 25%. Термічна стійкість поліамідів залежить від їх будови. Із збільшенням числа метиленових груп в молекулі діаміну і дікарбонової кислоти стабільність поліаміду зростає. Наприклад, поліаміди себацінової кислоти термічно значно стійкіші, ніж поліаміди адіпінової кислоти. Це, очевидно, залежить від того, що як показали В. В. Коршак і С. В. Рогожин [12] стабільність дікарбонових кислот зростає при збільшенні довжини ланцюга.

С. Р. Рафіков, Р. А. Сорокіна [13] довели, що напрямок хімічних перетворень гетероланцюгових поліамідів при термічній дії залежить від їх будови і умов термічної дії. Істотний вплив має також наявність слідів вологи, яка залишається в поліамідах навіть після старання їх висушування.

Процес окислювальної деструкції помітно посилюється при дії ультрафіолетового випромінювання. Ультрафіолетове випромінювання

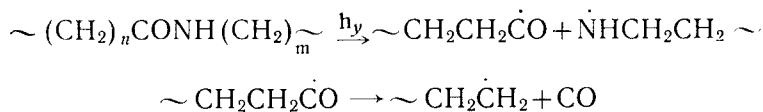
викликає в поліамідах одночасно процеси деструкції і структурування не тільки в кисні, повітрі, але і в атмосфері азоту [14]. Співвідношення цих процесів залежить від довжини хвилі випромінювання. Більш жорсткі випромінювання викликають переважний розрив зв'язків



Має місце також частковий розрив $\begin{array}{c} | \quad | \\ \text{—C—C—} \\ | \quad | \end{array}$ зв'язків.

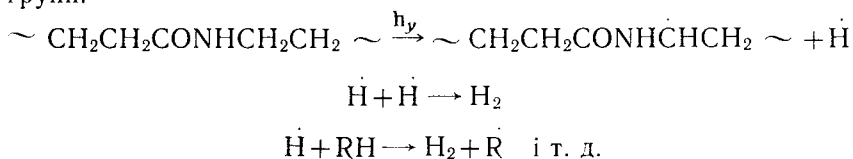
Авторами наводиться схема процесів, які відбуваються при опромінуванні поліамідів у вакуумі.

Деструкція основних ланцюгів поліамідів внаслідок гомолітичного розриву найбільш слабких C—N зв'язків за дальшим виділенням окису вуглецю, яка приводить до утворення радикалів



Дальші перетворення радикалів $\sim \text{CH}_2\text{CH}_2\dot{\text{N}}\text{H}$ і $\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$ можуть приводити до появи нових кінцевих аміногруп, подвійних зв'язків у молекулі поліаміду та інше.

Поряд з розривом ланцюгів полімеру проходить відщеплення атома водню, що, як і для нижчих амідів, припускається в α -положенні до NH-групи.



При рекомбінації макрорадикалів утворюються шивки:



Кисень різко прискорює всі процеси фотохімічних перетворень поліамідів.

При фотоокисленні утворюються ті ж газоподібні продукти, що і при опромінуванні без кисню. Кількість водню, яка утворилася при цьому, така ж, як і при фотолізі; окису вуглецю виділяється в десять раз більше, ніж у відсутності кисню. Утворення великих кількостей окису вуглецю пояснюється появою нових карбонільних груп при окисленні поліаміду.

Сброллі, Канацціолі і Бертотті [15] встановили, що ультрафіолетові спектри поліамідів, які піддавались нагріванню в присутності кисню, можуть служити чутливим засобом для визначення глибини окислення поліамідів.

Таким чином поліаміди належать до числа матеріалів не стійких до окислювальних, температурних і світлових дій.

Для захисту поліамідів від дії вказаних факторів застосовуються блокуючі і екрануючі стабілізатори. Блокуючі стабілізатори (R—H) переривають ланцюгову реакцію старіння, блокуючи осколки макромолекул в початковій стадії руйнування. Вони являють собою сполуки,

які легко руйнуються під впливом вільних радикалів з утворенням реакційно-здатних угруповань. Ці угруповання приєднуються до осколків зруйнованих молекул, полімера, насичують їх вільні зв'язки і таким чином уже на самому початку переривають процес старіння. Як стабілізуючі добавки до поліамідів застосовуються ароматичні аміни, феноли і їх похідні, а також стабільні радикали типу азотокису.

Інакше впливають екрануючі стабілізатори $\left(\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \right)$. Вони поглинають руйнуючу полімер енергію (наприклад енергію випромінювання), перешкоджаючи виникненню ланцюгової реакції розладу. Стабілізатори повністю не виключають можливості старіння поліамідів, але дозволяють збільшити стійкість полімеру на 100—200%, а іноді і більше.

Вивчення старіння фотополімерних матеріалів і його механізму дає можливість визначити строки й умови зберігання світлочутливих пластин, друкарських форм і, що особливо важливо, вирішити питання централізованого виготовлення пластин для поліграфічної промисловості. Ці завдання вирішуються в Українському поліграфічному інституті ім. Ів. Федорова.

ЛІТЕРАТУРА

1. Б. В. Коваленко, Е. Д. Николайчук. Гибкие фотополімерные печатные формы УПИ. Зб. «Полиграфия и издательское дело», вып 1, изд. Львовского ун-та 1964, стр. 21.
2. Б. В. Коваленко, Е. Д. Николайчук, В. Д. Снегур, А. М. Зуб и др. Способ получения пластин из полиамидов. Авт. св. СССР, № 171580, 1963.
3. А. М. Зуб. До питання про старіння і стабілізацію поліамідів. Тези доповідей наукової конференції, присвяченої підсумкам науково-дослідної роботи за 1965 р., УПІ ім. Ів. Федорова, Львів, 1966, стор. 56.
4. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе. Синтетические гетероцепные полиамиды, изд. АН СССР, М., 1962, стр. 260.
5. Старение и стабилизация полимеров, изд. «Наука», М., 1964, стр. 197.
6. Г. Хопф, А. Мюллер, Ф. Венгер. Полиамиды. Госхимиздат, М., 1958, стр. 154, 165, 203.
7. М. Б. Нейман, Б. М. Коварская, И. И. Левантовская и др. Пластические массы, № 10, 6, 1962.
8. С. Р. Рафиков, Р. А. Сорокина. Высокомолекулярные соединения, № 1, 21, 1961.
9. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина. Высокомолекулярные соединения, № 9, 1364, 1959.
10. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина. Высокомолекулярные соединения, № 6, 957, 1960.
11. G. N. Harding, B. I. Mac Nulty. Symposium High temperature resistance and thermal degradation of Polymers. 21—23. Sept. London, 1960.
12. В. В. Коршак, С. В. Рогожин. Изв. АН СССР, ОХН, 541, 1954.
13. С. Р. Рафиков, Р. А. Сорокина. Высокомолекулярные соединения, № 4, 549, 1959.
14. С. Р. Рафиков, Сюй Цзи-пин. Высокомолекулярные соединения, № 1, 56, 1961.
15. W. Sbrolli, T. Capaccioli, E. Bertotti. Chimica Ind., 42, 357, 1960.

А. М. СУБ

TO THE QUESTION OF AGEING AND STABILISATION OF POLYAMIDES

Summary

The article is a survey of literature on the question of ageing of polyamides, which are basic components of photopolymeric printing forms.

The mechanism of the process of ageing and changes of properties of polymerides on ageing are described.

Data on polyamide stabilizers used nowadays are given.