

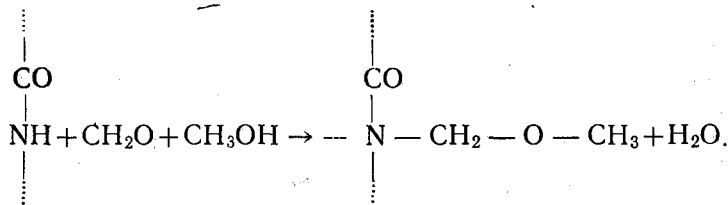
Є. Д. НІКОЛАЙЧУК, В. В. ТУРКЕВИЧ, З. П. ШИБИСТА,
Л. О. ЄФРЕМЕНКО, М. О. СОКОЛОВА

СПЕКТРАЛЬНІ ТА РЕНТГЕНІВСЬКІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЛІАМІДІВ ЯК ОСНОВНОЇ КОМПОНЕНТИ В ФОТОПОЛІМЕРНІЙ КОМПОЗИЦІЇ ДЛЯ ДРУКАРСЬКИХ ФОРМ

Одним з основних компонентів фотополімерної композиції, яка використовується для виготовлення друкарських форм, є модифікований поліамід.

У цій роботі вивчалися спектральним, рентгенівським та хімічним методами структурні зміни поліаміду 548 залежно від часу його модифікації. Зразки для досліджень одержувались модифікацією поліаміду 548 в напрямку поліпшення його спирто-водорозчинності, що необхідно для створення на основі модифікованого найлону фотополімерних композицій. У процесі модифікації водень амідного зв'язку $-\text{CO}-\text{NH}$ в основному ланцюгу макромолекули замінювався на групу $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ (оксиметилування).

Оксиметилування здійснювалось при дії на полімер, розчинений у мурашиній кислоті, параформальдегіду в середовищі метилового спирту. Реакція відбувалася за схемою



Час модифікації становив 30, 45, 60, 80, 120, 240 та 300 хв. Згідно з [4, 6], введення у ланцюг поліаміду метилольних бічних груп зменшує впорядкованість полімерної системи і збільшує її гідрофільність. Пояснюють це тим [2], що заміщення водню амідної групи супроводжується руйнуванням водневих зв'язків, які поєднують амідні групи одного ланцюга з карбонільною групою другого ланцюга. Зменшення упорядкованості зумовлено також зростанням стеричних утруднень, які гальмують кристалізацію, при заміні водню на $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ -групу. Як показали наші дослідження, розчинність модифікованих найлонів зростає при збільшенні часу модифікації від 1,25 мг/год для вихідного поліаміду до 12,4 мг/год для поліаміду, модифікованого протягом 30 хв. Таке підвищення розчинності можна пояснити зменшенням кристалічності модифікованого поліаміду, тобто збільшенням його неупорядкованості.

Рентгенографічне дослідження структури вихідного й модифікованого поліамідів підтверджує, що аморфність збільшується. Рентгенограми були одержані на установці УРС-50 при $\text{Cu} - K_\alpha$ випромінюванні. На рентгенограмі (рис. 1) на фоні аморфного гала чітко виділяються два кристалічних рефлекси. Значення міжплощинних віддалей

перебувають у межах $4,37\text{--}4,80\text{\AA}$ для одного рефлексу і $4,36\text{--}4,02\text{\AA}$ — для другого залежно від часу модифікації. Співвідношення аморфної та кристалічної фаз визначалося, як і в [5]. Результати обчислень зображені у вигляді графіка (рис. 2). Як видно з рис. 2, аморфність K модифікованих зразків зростає порівняно з аморфністю вихідного поліаміду.

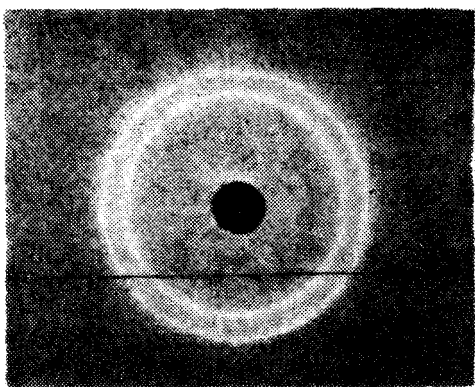


Рис. 1. Рентгенограма поліаміду, модифікованого 30 хв.

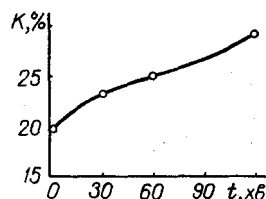


Рис. 2. Графік залежності процента аморфності поліаміду 548 від часу модифікації.

У [3] описані методи дослідження за допомогою ІЧ-спектрів поглинання процесів деструкції, кристалізації і ін. Нами ІЧ-спектри знімалися для вивчення структурних змін модифікованих поліамідів. Використовувався спектрофотометр ИКС-14А. Досліджувалась область спектра $650\text{--}2000\text{ см}^{-1}$. Зразки виготовлялись у вигляді плівки, відлиті з розчину оксиметилованого протягом різного часу найло-ну 548.

Оскільки зі збільшенням часу модифікації у поліаміді зростає, як видно зі схеми реакції, кількість метоксильних груп, то зрозуміло, що повинна збільшуватись інтенсивність характерних для цієї групи інфра-червоних смуг поглинання. Саме це й спостерігається в області $1000\text{--}1150\text{ см}^{-1}$ (рис. 3), де значно зростає при збільшенні часу модифікації інтенсивність смуги 1070 см^{-1} .

Враховуючи, що, згідно з [1], в області $1000\text{--}1180\text{ см}^{-1}$ наявні скелетні коливання вуглецевого ланцюга, а також радикалів зі скелетом C—O—C , смугу з частотою 1070 см^{-1} можна зарахувати до валентних коливань C—O метоксильної групи. Це слід вважати ймовірним, оскільки інтенсивність смуги 1070 см^{-1} зростає зі збільшенням часу оксиметилування.

З другого боку, аналіз даних [3] показує, що в області $400\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ спостерігаються смуги, пов'язані з кристалічним або аморфним станом полімерів. Це дає можливість віднести деякі зі смуг, що ми спостерігали, до кристалічної і аморфної фаз досліджуваних зразків. Враховуючи, що збільшення кількості метоксильних груп гальмує процес кристалізації, а в ІЧ-спектрі спричиняється до зростання інтенсивності смуги 1070 см^{-1} , цю смугу можна пов'язати з аморфним станом зразка.

Зворотний характер зміни інтенсивності помічено для смуги поглинання 930 см^{-1} , тобто зі збільшенням часу модифікації і зменшенням кристалічності її інтенсивність різко спадає. Максимальна інтенсивність названої смуги була у немодифікованого поліаміду. Це дає підстави пов'язати смугу 930 см^{-1} з кристалічною фазою досліджуваного поліаміду.

Смуги поглинання 1070 та 930 см^{-1} , очевидно, можна використати як аналітичні для розробки кількісного методу вимірювання ступеня кристалічності найлону.

Одноточасний аналіз результатів рентгенографічного та спектрального досліджень має можливість зробити деякі припущення про структуру модифікованого полімеру 548. Згідно з Міяке [7], можна провести кореляцію між положенням смуг поглинання амідів і кристалічною структурою найлонів. Всі досліджувані нами зразки дають дві смуги майже однакової інтенсивності з частота-

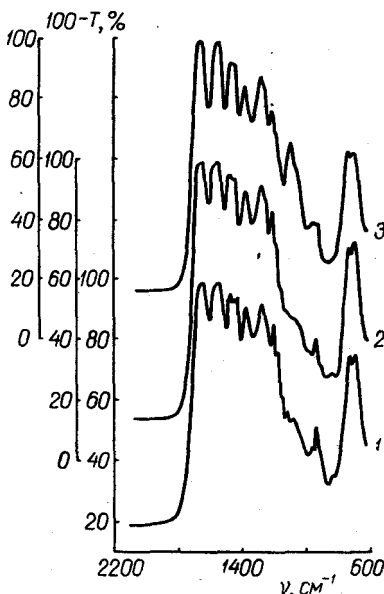


Рис. 3. ІЧ-спектри модифікованого поліаміду:
1, 2, 3 — час модифікації відповідно 30, 60, 120 хв.

ми 690 і 725 см^{-1} . В той же час на рентгенограмах усіх досліджуваних зразків чітко виділяються два різких рефлексів (див. рис. 1). Згідно з [7], одночасна наявність цих двох смуг в ІЧ-спектрах найлонів та двох рефлексів на рентгенограмах є характерним проявом α -форми найлону. Отже, можна припустити, що вихідний і модифікований досліджувані поліаміди існують в α -формі.

ЛІТЕРАТУРА

1. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., ИЛ, 1963.
2. Ермолина А. В., Родивилова Л. А., Власова К. Н., Игонин Л. А. Рентгенографическое исследование степени упорядоченности метилполлаамидных смол. «Пластмассы», 1960, № 11.
3. Збинден Р. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. М., «Мир», 1966.
4. Некряч Е. Ф., Аврамчук Л. В. Кинетика растворения синтетических поллаамидов. ДАН УРСР, № 6, 1964.
5. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. М., Госхимиздат, 1963.
6. Шарплес А. Кристаллизация полимеров. М., «Мир», 1968.
7. Akihisa Miyake. J. of Polymer Science. Vol. 44, 223, 1960.

E. D. NIKOLAITCHUK, V. V. TURKEVITCH, Z. P. SHIBISTAYA,
L. A. YEFREMENTKO, M. A. SOKOLOVA

THE SPECTRAL AND X-RAY INVESTIGATIONS OF THE POLYAMIDES AS THE MAIN COMPONENT IN PHOTOPOLYMER COMPOSITION FOR PRINTING PLATES

Summary

In this work a modified nylon 548 was investigated by spectral and X-ray methods. The extent of crystallinity of the different time modified polyamide is calculated. It is shown that the amorphity and solubility of the modified samples is rising with the modification time. The dependance of the amorphity percent on the oxymethylation time is given.

The absorption times at 930 and 1070 см^{-1} for the devising of the quantitative method of determining of the crystallinity extent of polyamides by IR-spectroscopy are recommended. The calculation results show that the modified polyamide structure has an alpha-form.