

ТЕРМОСТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИАМИДА МЕДЬСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

А.Л. Шанько

Научный руководитель – д.х.н., профессор *Н.Р. Прокопчук*
Белорусский государственный технологический университет

Алифатические полиамиды являются одним из основных классов гетероцепных полимеров, широко применяемых для получения волокон, пленок, покрытий и пластмасс конструкционного назначения. Однако полиамиды характеризуются низкой термо- и светостойкостью.

С 1995 года в лаборатории стабилизации пластмасс, резин и волокон двойного подчинения НИИ ФХП БГУ-БГТУ начата разработка отечественных пространственно-затрудненными аминами (ПЗА). На основании проведенных исследований ТС-11 и ТС-66 из класса ПЗА показали себя с хорошей стороны и не уступают по ингибирующим способности одному из лучших импортных аналогов – Химасорб 944.

Мной была предпринята попытка получения медных солей ПЗА путем их обработки CuCl_2 . В процессе обработки выделялся хлористый водород, что указывало на возможность присоединения меди по атомам азота пиперидинового цикла. Были получены интересные данные на модельных порошках, лопатках и брусках, полученных литьем под давлением из растворов ПА-6 ($\eta=3,2$).

Ингибирующая способность медьсодержащих ПЗА значительно выше, чем их чистых аналогов. Возрастание энергии активации термоокислительной деструкции (Ед) для ТС-11М составляет $170-157=13$ кДж/моль, а для ТС-66М $192-161=31$ кДж/моль. Эффект введения двухвалентной меди в ПЗА на их ингибирующую способность подавления высокотемпературной жидкофазной деструкции ПА-6 у бирадикального ТС-66М выше, чем у монорадикального ТС-11М в $\sim 2,5$ раза. Возрастание Ед можно объяснить дополнительным стабилизирующим влиянием двухвалентной меди на перегретый, доступный окислению кислородом воздушной среды, расплав ПА-6. Валентноненасыщенная медь способна связывать кислород и активные кислородсодержащие радикалы, обрывая тем самым кинетические цепи окисления ПА-6.

Очень высокая ингибирующая эффективность ТС-66М в процессе теплового старения ПА-6 подтверждается также данными по изменению ударной вязкости по Шарпи. Деструкция макромолекул ПА-6 при тепловом старении снижает молекулярную массу полимера и «охрупчивает» материал, в результате ударная вязкость резко снижается. Результаты опытов показывают, что у нестабилизированного бруска из ПА ударная вязкость за 4 часа (при $T=177^\circ\text{C}$) понизилась с $18,3$ кДж/м² до $6,9$ кДж/м², а у образцов содержащих по $0,3$ мас% ТС-11М и ТС-66М ударная вязкость понизилась с $17,7$ кДж/м² и $18,4$ кДж/м² до $14,2$ кДж/м² и $18,0$ кДж/м². При шестичасовом старении деструктивные процессы заходят глубоко, сопровождаются шивкой за счёт рекомбинации макрорадикалов. Временно «охрупчивание» полиамидного бруска приостанавливается, значение ударной вязкости почти не изменяется. За 6 часов теплового старения нестабилизированного образца, его ударная вязкость составила $7,2$ кДж/м², а для образцов стабилизированных ТС-11М и ТС-66М ударная вязкость составила $10,6$ кДж/м² $15,4$ кДж/м². Скорость снижения ударной вязкости при старении у ПА-6, содержащего ТС-66М, значительно ниже, чем у полимера, стабилизированного ТС-11М.

Таким образом, с помощью независимых методов исследования показана повышенная стабилизирующая эффективность в подавлении термоокислительной деструкции макромолекул ПА-6 медьсодержащими ПЗА. Возможными причинами этого явления могут быть:

- связывание валентноненасыщенными атомами меди кислорода, диффундирующего в расплав, а также образующихся пероксидных радикалов с последующим обрывом кинетических цепей окисления ПА-6 (это независимо усиливает ингибирующее действие ПЗА);
- дополнительная стабилизация нитроксильного бирадикала ТС-66М за счёт взаимодействия атома двухвалентной меди с двумя атомами азота пиперидиновых циклов, сближенных друг к другу в пространстве.