

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Краткие сообщения

Том (Б) XI

1969

№ 2

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 678.01:53:678.674

**К ВОПРОСУ О ТЕМПЕРАТУРЕ ПЛАВЛЕНИЯ
ГОМО- И СМЕШАННЫХ ПОЛИКАРБОНАТОВ НА ОСНОВЕ
РАЗЛИЧНЫХ ДИФЕНОЛОВ**

A. K. Микитаев, Г. С. Колесников, О. В. Смирнова

Свойства гомо- и смешанных поликарбонатов определяются строением и составом исходных дифенолов [1, 12]. В данной работе обсуждаются температуры плавления поликарбонатов, полученных большей частью авторами работы [2—9], в связи со строением и составом исходных дифенолов. При этом наблюдается ряд закономерностей, имеющих место и в случае других полиэфиров [10].

Принимая во внимание жесткоцепной характер поликарбонатов, полученных на основе дифенолов, можно считать $T \cong \frac{\Delta H}{\Delta S}$. Из приведен-

ного соотношения следует, что температуры плавления будут выше у тех поликарбонатов, у которых изменение энタルпии плавления имеет наибольшую величину, а изменение энтропии плавления (т. е. повышение энтропии при плавлении) минимально. Однако, повышение степени кристалличности поликарбоната, приводящее к повышению температуры плавления, будет приводить к уменьшению энтропии и энталпии, т. е. одновременно будут увеличиваться ΔH и ΔS плавления. В таком случае возрастание температуры плавления поликарбоната будет происходить в результате большего увеличения ΔH по сравнению с ΔS . По-видимому, именно с этим явлением связаны высокие температуры плавления поликарбонатов на основе гидрохинона [10] и 1,2-ди-(4-оксифенил)этана [3]. Наличие NH-групп в поликарбонате на основе ди-(4-оксифенил)амина [5] обусловливает образование водородных связей, что приводит к возрастанию теплоты плавления и температуры плавления полимера. В случае же поликарбонатов на основе дифенолов, содержащих несимметричные заместители, упорядоченность полимера низка, теплота плавления незначительна и температура плавления поликарбоната невысока. Все приведенные рассуждения хорошо иллюстрируются рисунком, где графически приведена зависимость температуры плавления поликарбонатов от температуры плавления исходных дифенолов. На приведенном рисунке большая часть точек ложится вблизи прямой, описываемой уравнением $y = ax + b$, т. е. $T_{pk} = 1,07 T_d + 75^\circ$ (1), где T_{pk} и T_d — температуры плавления поликарбоната и дифенола в $^\circ\text{C}$, соответственно. Температура 75° соответствует величине приращения температуры плавления в результате поликонденсации дифенолов с фосгеном. Угол наклона прямой к оси температур плавления дифенолов показывает эффективность суммирования сил межмолекулярного взаимодействия для различных дифенолов. Точки на рисунке, лежащие выше прямой, соответствуют температурам плавления поликарбонатов на основе галоидзамещенных дифенолов и поликарбонатов с высокой степенью кристалличности. Ниже прямой лежат

точки, соответствующие температурам плавления поликарбонатов на основе дифенолов, имеющих несимметричные или объемные заместители.

Исследование зависимости температуры плавления смешанных поликарбонатов от состава показало, что для ряда систем [2,2-ди-(4-оксифенил)пропан + 1,2-ди-(4-оксифенил)этан [3], 2,2-ди-(4-оксифенил)пропан + ди-(4-оксифенил)сульфон, ди-(4-оксифенил)сульфон + 1,2-ди-(4-оксифенил)этан [4] и др. [5—10]) кривые, описывающие эту зависимость, проходят через минимум. Поведение этих систем объясняется теорией Флори [13]. По уравнению Флори понижение температуры плавления связано с мольной долей второго компонента следующим образом:

$$\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T_{\text{пл}}^0} = \frac{R}{\Delta H_m} \ln X_A, \quad (2)$$

где $T_{\text{пл}}$ — температура плавления сополимера, $T_{\text{пл}}^0$ — температура плавления гомополимера, R — газовая постоянная, X_A — мольная доля основного компонента, ΔH_m — теплота плавления.

Для ряда смешанных поликарбонатов с изоморфным замещением [2—10] температуру плавления можно рассчитать по следующему выражению: $T_{\text{пл}} = T_1 \cdot \mu_1 + T_2 \cdot \mu_2$ (3), где T_1, T_2 — температуры плавления гомополикарбонатов, μ_1, μ_2 — мольные доли различных звеньев в сополимере.

В случае смешанных поликарбонатов на основе дифенолов, резко отличающихся по строению [6], температуру плавления сополимера не удается рассчитать по приведенным выше выражениям. В этом случае знак производной температуры плавления сополимера по составу меняется несколько раз с изменением состава сополимера, что, по-видимому, связано с морфотропными скачками, имеющими место у таких смешанных поликарбонатов.

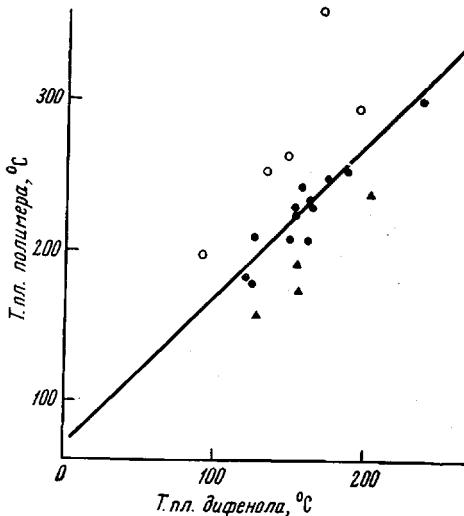
Как можно было видеть выше, теория Флори не объясняет случаи изоморфного замещения. Наряду с этим нами показано [3—9], что понижение температуры плавления сополимера зависит не только от доли второго компонента, но обусловлено еще и строением последнего. Для объяснения ряда закономерностей в свойствах смешанных полимеров ниже мы приводим некоторые соображения.

Так, энергию межмолекулярного взаимодействия в сополимере можно представить следующим образом:

$$E_{\text{соп}} = E_{1,1} \cdot N_{1,1} + E_{2,2} \cdot N_{2,2} + E_{1,2} \cdot N_{1,2}, \quad (4)$$

где $E_{1,2} \cdot N_{1,2} = E_{2,1} \cdot N_{2,1}$, $E_{\text{соп}}$ — энергия межмолекулярного взаимодействия в сополимере, $E_{1,1}$ и $E_{2,2}$ — соответственно, энергии межмолекулярного взаимодействия в гомополимерах; $E_{1,2}$ — величина энергии межмолекулярного взаимодействия между звеньями различного строения; $N_{1,1}; N_{2,2}; N_{1,2}$ — мольные доли соответствующих видов взаимодействий в сополимере.

При этом делается допущение, что взаимодействия между гомозвенями в сополимере остаются такими же, как и в гомополимерах. С изменением состава сополимеров будут изменяться мольные доли, приходящиеся на различные виды взаимодействий. Величина среднестатистического основного звена сополимера (молекулярный вес основного звена) с изменением состава будет меняться следующим образом $M_{\text{соп}} = M_1 N_1 +$



Зависимость температуры плавления поликарбонатов от температуры плавления исходных дифенолов

$+ M_2 N_2$, где $M_{\text{соп}}$, M_1 и M_2 — соответственно, значения молекулярных весов основных звеньев сополимера и гомополимеров; N_1 и N_2 — мольные доли соответствующих гомополимеров в основном звене сополимера. Если в основном звене сополимера содержится всего n видов элементарных звеньев, то вероятности 1,1-, 2,2- и 1,2-взаимодействий будут равны

следующим соотношениям сочетаний: $P_{1,1} = \frac{C_{n_1}^2}{C_n^2}$; $P_{2,2} = \frac{C_{n_2}^2}{C_n^2}$;
 $P_{1,2} = \frac{C_{n_1}^1 \cdot C_{n_2}^1}{C_n^2}$, где n_1 и n_2 — доля различных элементарных звеньев в ос-

новном звене сополимера. Ввиду того что события, заключающиеся в 1,1-, 2,2- и 1,2-взаимодействиях, составляют полный круг взаимоисключающих событий, то ($P_{1,1} + P_{2,2} + P_{1,2} = 1$). В этом выражении каждое слагаемое представляет величину вероятностной мольной доли, приходящейся на соответствующее взаимодействие. Принимая во внимание последнее, можно равенство (4) переписать следующим образом:

$$E_{\text{соп}} = E_{1,1} \cdot \frac{C_{n_1}^2}{C_n^2} + E_{2,2} \cdot \frac{C_{n_2}^2}{C_n^2} + E_{1,2} \cdot \frac{C_{n_1}^1 \cdot C_{n_2}^1}{C_n^2}. \quad (5)$$

В выражении (5) первые два слагаемых вносят в данную сумму величину, пропорциональную мольной доле. Третье слагаемое будет иметь наибольшее значение при $n_1 = n_2$, поэтому энергия межмолекулярного взаимодействия в сополимере будет максимально отличаться от аддитивного значения при равномольном содержании различных основных звеньев в сополимере.

Характер влияния третьего слагаемого будет определяться величиной $E_{1,2} \cdot E_{1,2} = k \frac{E_{1,1} + E_{2,2}}{2}$, т. е. ее можно представить как величину, которая будет меньше, больше или равняться полусумме энергий взаимодействия между звеньями одинакового строения. Следовательно, k может принимать значения положительных чисел (в том числе и 1). Тогда:

$$E_{\text{соп}} = E_{1,1} \cdot \frac{C_{n_1}^2}{C_n^2} + E_{2,2} \cdot \frac{C_{n_2}^2}{C_n^2} + k \frac{E_{1,1} + E_{2,2}}{2} \cdot \frac{C_{n_1}^1 \cdot C_{n_2}^1}{C_n^2}. \quad (6)$$

Из равенства (6) можно сделать следующие выводы:

1) энергия межмолекулярного взаимодействия в сополимере будет иметь значение, меньшее, чем аддитивное, если $E_{1,2} < \frac{E_{1,1} + E_{2,2}}{2}$, т. е. при $0 < k < 1$. Этим можно объяснить то, что в ряде сополимеров [3—9] кривые зависимости температуры плавления от состава имеют минимум, соответствующий примерно равномольному содержанию различных основных звеньев в сополимере.

2) При $k = 1$, $E_{1,2} = \frac{E_{1,1} + E_{2,2}}{2}$; $E_{\text{соп}} = E_{1,1} \cdot N_1 + E_{2,2} \cdot N_2$. В последнем случае энергия межмолекулярного взаимодействия является величиной, аддитивной составу. Этим можно объяснить аддитивность температуры плавления и других свойств в большом ряду сополимеров [2—10]. Таким образом, в ряде случаев, исходя из химического строения дифенола и состава сополимера, можно предсказать температуру плавления гомо- и смешанных поликарбонатов.

Выводы

1. Показано, что температура плавления поликарбонатов определяется химическим строением исходных дифенолов и может быть выражена в большинстве случаев как линейная функция температуры плавления ди-

фенолов. Отклонение от этой зависимости показывают поликарбонаты с высокой степенью кристалличности.

2. Температуры плавления большого ряда смешанных поликарбонатов приближенно описываются уравнением Флори. В случае изоморфного замещения температура плавления смешанного поликарбоната может быть рассчитана по правилу аддитивности.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
8 II 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, N. Y., 1964.
2. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, Эль Сайд Али Хасан, Высокомолек. соед., 8, 703, 1966.
3. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, А. К. Микитаев, Высокомолек. соед., A9, 684, 1967.
4. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, А. К. Микитаев, С. И. Кузина, Высокомолек. соед., A10, 252, 1968.
5. О. В. Смирнова, Г. С. Колесников, А. К. Микитаев, Сольман Тахир Сальман, Высокомолек. соед., A9, 1989, 1968.
6. О. В. Смирнова, А. К. Микитаев, Г. С. Колесников, В. А. Байрамов, Высокомолек. соед., A9, 2702, 1967.
7. О. В. Смирнова, А. К. Микитаев, Г. С. Колесников, Т. Г. Кричевская, Высокомолек. соед., A10, 96, 1968.
8. О. В. Смирнова, А. К. Микитаев, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., A10, 102, 1968.
9. А. К. Микитаев, Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, Тезисы докл. научно-технической конференции аспирантов и молодых научных сотр., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1967, стр. 31.
10. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Панкратов, Докл. АН СССР, 156, 880, 1964.
11. J. D. Rubin, J. Polymer Sci., A1, 1645, 1963.
12. П. В. Козлов, А. Н. Перепелкин, Высокомолек. соед., A9, 370, 1967.
13. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», 1968.

УДК 661.728:678.01:(53+54)

ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРИВИВКОЙ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

**Т. С. Сыдыков, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин,
И. О. Муртазина, Д. Я. Цванкин**

Одним из основных методов модификации свойств целлюлозных волокон является прививка к ним синтетических полимеров, которая вызывает изменение структуры волокон. Поэтому исследование ее влияния на структуру модифицированных волокон представляет существенный интерес.

В данной статье приведены результаты рентгенографических исследований структуры целлюлозных волокон, модифицированных прививкой синтетических полимеров.

Экспериментальная часть

Объекты и методы исследования. Объектами исследования служили вискозные волокна различной степени упорядоченности (невытянутое, обычное кордное и высокопрочное высокомодульное), модифицированные прививкой полиакрилонитрила (ПАН) и поливинилиденхлорида (ПВДХ). Прививку ПАН и ПВДХ проводили из водных растворов мономера по ранее описанной методике [1]. Рентгенограммы волокон получали в камере РКВ-86 на плоскую пленку на медном излучении с фильтром.