

УДК 541.64:547(391.1+322)

**ВЛИЯНИЕ ЧЕРЕДОВАНИЯ ПЕПТИДНЫХ ГРУПП
В ЦЕПЯХ ПОЛИАМИДОВ НА СОСТАВ СОПОЛИМЕРОВ,
ОБРАЗУЮЩИХСЯ В ПРОЦЕССЕ ПРИВИВОЧНОЙ
СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛИДЕНХЛОРИДА
И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ИХ ПАРОВЫХ СМЕСЕЙ
НА ПОЛИАМИДНЫХ ВОЛОКНАХ**

***Б. С. Авербух, В. Н. Голубев, К. С. Соловьева,
Б. Л. Четлин***

Исследован состав сополимеров акриловой кислоты и винилиденхлорида, образующихся при их прививочной сополимеризации из паровых смесей на различных полiamидных волокнах. Анализом ИК-спектров сополимеров показано, что относительное содержание звеньев акриловой кислоты и винилиденхлорида в сополимерах, полученных на волокнах из полигексаметиленадип-, полизантот- и полипеларгонамида, близко к значениям 2 : 5, 1 : 3 и 1 : 4 соответственно. Это согласуется с ранее развитыми представлениями о матричном характере процесса. Исследована также зависимость состава статистических сополимеров акриловой кислоты и винилиденхлорида от состава исходной смеси мономеров при полимеризации в массе и определены их относительные реакционные способности: $r_{\text{АК}} = 1,4 \pm 0,4$, $r_{\text{ВДХ}} = 0,28 \pm 0,1$.

Ранее было высказано предположение, что сополимеризация из двухкомпонентных паровых смесей мономеров на полимерных подложках, в макромолекулах которых содержатся функциональные группы, способные избирательно сорбировать молекулы одного из мономерных соединений, может иметь матричный характер — распределение мономерных звеньев в сополимерных цепях при соблюдении некоторых условий будет соответствовать распределению функциональных групп в полимерных цепях подложки [1]. Это предположение было подтверждено на примере сополимеризации винилиденхлорида (ВДХ) и акриловой кислоты (АК) на образцах отдельных полiamидов, причем в одном случае было установлено соответствие состава образующегося сополимера ожидаемому составу, исходя из матричного характера процесса [1], в другом случае методом ЯМР-¹³С была установлена регулярность чередования мономерных звеньев в сополимерных цепях [2].

В настоящей работе поставлена задача исследования состава сополимеров ВДХ и АК, образующихся в процессе прививочной полимеризации из их паровых смесей на волокнах различных полiamидов, отличающихся соотношением метиленовых и пептидных групп. В качестве подложек были использованы волокна из полигексаметиленадипамида ($-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$), полизантотамида ($-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{CO}-$) и полипеларгонамида ($-\text{NH}(\text{CH}_2)_8(\text{CO})-$). Состав паровой смеси задавали составом жидкой фазы, которая содержала 90 мол. % ВДХ и 10 мол. % АК, что соответствовало содержанию в паровой фазе 99,9 мол. % ВДХ и 0,1 мол. % АК. Прививочную сополимеризацию проводили по описанной ранее методике [3] таким образом, чтобы на образце полiamидного волок-

на образовалось 15 вес.% сополимера по отношению к исходному весу подложки.

После прививки образцы подвергали гидролизу с целью разрушения полиамидной подложки и выделения привитого сополимера. Гидролиз проводили 12% HCl в запаянных ампулах при 100°. Выделенный сополимер растворяли в ТГФ (сами по себе ПВДХ и АК в ТГФ нерастворимы). При этом наблюдалось неполное растворение. В ИК-спектре нерастворимой части отчетливо проявлялись характерные для амидов полосы в области

Таблица 1
Состав статистических сополимеров АК и ВДХ

М _{ВДХ}	Сl, вес.%	т _{ВДХ}	М _{ВДХ}	Сl, вес.%	т _{ВДХ}	М _{ВДХ}	Сl, вес.%	т _{ВДХ}
0,09	6,14	0,06	0,50	25,65	0,28	0,90	60,87	0,78
	6,12			25,97			61,00	
0,30	21,85	0,23	0,70	37,86	0,44	0,92	57,76	0,74
	21,67			38,28			57,68	
	21,28			55,26			55,00	

Примечание. М_{ВДХ} и т_{ВДХ} — мольные доли в мономерной смеси и в сополимере соответственно.

1670 и 1570 cm^{-1} . В то же время в ИК-спектре растворимой части указанные полосы отсутствуют. Это дает основание считать, что нерастворимая часть представляет собой привитые цепи сополимера ВДХ и АК с остатками полиамидных макромолекул, сохранившимися после гидролиза, а растворимая часть представляет собой «чистый» сополимер. В дальнейшем анализу подвергали эту растворимую фракцию.

Для определения состава полученных сополимеров использовали метод ИК-спектроскопии. На основании предварительного рассмотрения ИК-спектров ПАК и ПВДХ для определения состава сополимеров мы выбрали полосу 1720 cm^{-1} , соответствующую С=О-колебаниям карбоксильных групп ПАК, интенсивность которой относили к интенсивности полосы 1410 cm^{-1} , определяя отношение $K = D_{1720}/D_{1410}$, где D_{1720} и D_{1410} — оптические плотности в максимуме для полос 1720 и 1410 cm^{-1} . Полоса 1410 cm^{-1} соответствует деформационным С—Н-колебаниям метиленовых групп. Поскольку число метиленовых групп в сополимерах не зависит от их состава, мольный коэффициент экстинкции при частоте 1410 cm^{-1} в некотором приближении можно считать постоянным и эту полосу использовать в качестве внутреннего стандарта. Для съемки спектров образцы приготавливали в виде тонкой пленки, получаемой нанесением раствора полимера в ТГФ на поверхности окошка из NaCl с последующим удалением растворителя или прессованием в таблетки КBr. Спектры снимались на ИК-спектрофотометре UR-20.

Ввиду отсутствия литературных данных необходимо было найти зависимость K от состава сополимеров. С этой целью была выполнена специальная работа по синтезу статистических сополимеров ВДХ и АК и их химическому и спектроскопическому анализу. Статистические сополимеры получали радиационно-инициированной сополимеризацией в массе смесей ВДХ и АК. Степень превращения мономеров не превышала 15%. Полученные сополимеры отделяли от мономерной смеси и очищали переосаждением из растворов в ТГФ. Состав статистических сополимеров определяли по результатам микроанализа на хлор (табл. 1). По полученным данным была построена кривая зависимости состава статистических сополимеров ВДХ и АК от состава исходной мономерной смеси (рис. 1), из которой видно, что сополимер обогащен акриловой кислотой. По методу Майо — Льюиса [4] были рассчитаны относительные активности мономеров в реакции сополимеризации в массе $r_{\text{АК}} = 1,5 \pm 0,5$ и $r_{\text{ВДХ}} = 0,28 \pm 0,1$.

Были получены ИК-спектры статистических сополимеров. Образцы для съемки готовили, как указано выше. На рис. 2 представлены полученные нами для статистических сополимеров значения K в зависимости от состава. Как видно из рассмотрения рис. 2, зависимость K от мольной доли АК в сополимере $m_{\text{АК}}$ можно достаточно хорошо передать прямой, проходящей через начало координат. Расчет по методу наименьших квадратов дает значение коэффициента пропорциональности $a=6,78$ из соотношения $K=am_{\text{АК}}$.

Рис. 1. Кривая состава статистических сополимеров АК и ВДХ

Рис. 2. Отношение оптических плотностей полос 1720 и 1410 см^{-1} для сополимеров АК и ВДХ с различным составом

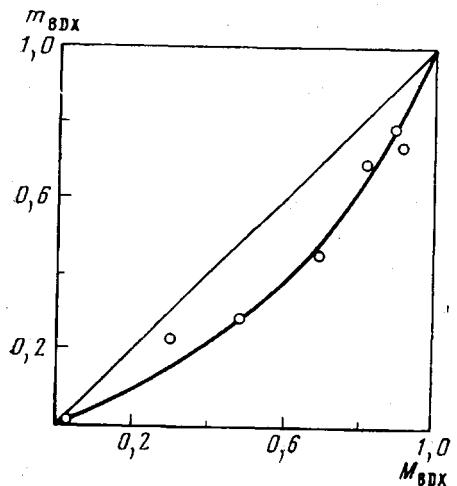


Рис. 1

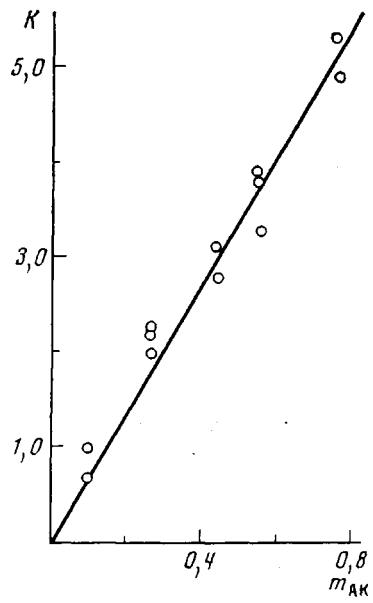


Рис. 2

Найденная зависимость использована для определения состава привитых сополимеров ВДХ и АК. В табл. 2 представлены значения K для сополимеров, привитых на полигексаметиленадип-, полизэнанто- и полипеларгонамиде, и найденные с помощью полученного выше соотношения составы указанных сополимеров, которые сопоставлены с составами, рассчитанными, исходя из представления, что на пептидных группировках полиамида сорбируются молекулы АК, а на метиленовых участках цепи — молекулы ВДХ, и эта последовательность мономерных звеньев фиксируется при полимеризации. Как видно из таблицы, состав сополимеров достаточно хорошо согласуется с тем, который можно ожидать, исходя из представления о матричном характере полимеризации, т. е. определенные из эксперимента отношения числа звеньев АК к числу звеньев ВДХ в сополимерах близки к ожидаемым, а именно: на полигексаметиленадипамиде 2:5, на полизэнантоамиде 1:3, на полипеларгонамиде 1:4. При этом еще раз существенно подчеркнуть, что паровые смеси, из которых проводилась сополимеризация, были сильно обогащены винилиденхлоридом.

Нами, так же как и в [1], был произведен контрольный опыт по прививке из паровой смеси АК и ВДХ на полиэтиленовую подложку. В этом опыте состав мономерной смеси преднамеренно был обогащен АК: в жидкой фазе содержание АК составляло 90 мол.%, а содержание ВДХ — 10 мол.%. Тем не менее на ИК-спектре полученного образца видны только полосы ВДХ.

Таблица 2
Состав привитых сополимеров АК и ВДХ

Подложка	<i>K</i>	<i>m</i> _{АК}	
		найдено (среднее)	вычис- лено
Полигексаметиленадипамид	2,34 2,16	0,33	0,29
Полиэнантоамид	1,67 1,39 1,38	0,24	0,25
Полипелargonамид	1,57 1,20	0,20	0,20

Таким образом, результаты определения состава привитых цепей методом ИК-спектроскопии показывают, что соотношение числа звеньев АК и ВДХ задается соотношением метиленовых и пептидных групп в исходном полiamидном волокне. Эти результаты согласуются с представлениями о матричном характере прививочной сополимеризации на полiamидных подложках из двухкомпонентных паровых смесей, один из компонентов которых избирательно сорбируется на пептидных группах.

Центральный научно-исследовательский институт
хлопчатобумажной промышленности

Поступила в редакцию
4 VI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Л. Цеглин, В. Н. Голубев, Докл. АН СССР, 201, 881, 1971.
2. В. Н. Голубев, П. В. Петровский, В. И. Робас, К. С. Соловьев, Э. И. Федин, Б. Л. Цеглин, Докл. АН СССР, 279, 104, 1974.
3. В. Н. Голубев, В. В. Коршак, Б. Л. Цеглин, Докл. АН СССР, 190, 846, 1970.
4. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.