

**ИССЛЕДОВАНИЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ
ИЗ СМЕСЕЙ ПОЛИКАПРОАМИДА И ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА**

К. Димов, Я. Георгиев

Одним из путей модификации свойств волокон является их формование из расплава смеси двух полимеров. Особенно интересны для получения таких волокон полиэфиры и полiamиды, в частности поликапроамид (ПКА) и ПЭТФ [1—3]. Известно, что при совместной термообработке полiamида и полиэфира между ними протекает обменное взаимодействие с образованием сначала блок-полиэфирамида, а затем статистического сополимера [4—9]. Однако до сих пор еще не выяснены такие важные вопросы, как взаимосвязь обменного взаимодействия с совместимостью полимеров, их волокнообразующей способностью, пути ингибирования обменных реакций с целью достижения оптимального соотношения между глубиной их протекания и степенью дисперсности; существенным является также связь между условиями термообработки и длительностью существования блок-сополимера.

В настоящей работе исследованы блок-полиэфирамиды на основе ПКА и ПЭТФ, образующиеся при различном соотношении этих гомополимеров.

ПКА марки «Видлон» (промышленный образец) использовали в виде нематированной крошки после экстракции и сушки; $\eta_{уд} = 2,60$ (1%-ный раствор в 95,6%-ной H_2SO_4 , 20°); содержание низкомолекулярных фракций — 0,8%; содержание концевых групп: $[NH_2] = 2,34 \cdot 10^{-5}$, $[COOH] = 3,20 \cdot 10^{-5}$ г-экв/г; т. пл. 498° К (ДТА). ПЭТФ марки «Ямболен» (промышленный образец) использовали в виде высущенной нематированной крошки; $\eta_{уд} = 1,60$ (0,5%-ный раствор в м-крезоле, 20°); содержание концевых карбоксильных групп $3,70 \cdot 10^{-5}$ г-экв/г; т. пл. 538° К (ДТА).

Блок-полиэфирамиды получали в лабораторном автоклаве с мешалкой (30 об/мин) при 275° и длительности нагревания до 480 мин. Сополимеры характеризовали с помощью ДТА (дериватограф, атмосфера азота, скорость нагревания 3 град/мин), по растворимости в 85%-ной муравьиной кислоте и по содержанию азота до и после экстракции муравьиной кислотой.

В работе [10] было показано, что термограммы блок-сополимеров на основе ПКА и ПЭТФ характеризуются наличием двух эндотермических пиков, соответствующих образованию двух типов сополимеров — низкоплавкому, содержащему преобладающее количество капроамидных звеньев, и высокоплавкому, включающему преимущественно звенья ПЭТФ. Подтверждением этого является наличие азота в нерастворимом в 85%-ной муравьиной кислоте остатке (таблица и [11]). На термограмме этого остатка имеется только один пик плавления, совпадающий с высокотемператур-

Содержание азота в остатках продуктов термообработки смесей ПКА и ПЭТФ при 275° после экстракции 85%-ной муравьиной кислотой

Время нагревания, мин.	Содержание азота (%) при весовом соотношении ПКА:ПЭТФ					
	90:10	80:20	70:30	50:50	30:70	10:90
30	—	—	1,08	0,84	1,09	1,04
90	—	—	1,18	1,08	1,02	1,06
180	—	—	1,20	1,29	1,04	1,08
300	—	—	1,23	1,33	1,18	1,12
480	—	—	1,23	1,33	1,18	1,12
480 *	10,0	9,29	8,08	5,90	3,60	1,19

* До экстракции; в образцах, полученных при меньшей длительности, содержание азота до экстракции было близко к значениям, приведенным в этой строке.

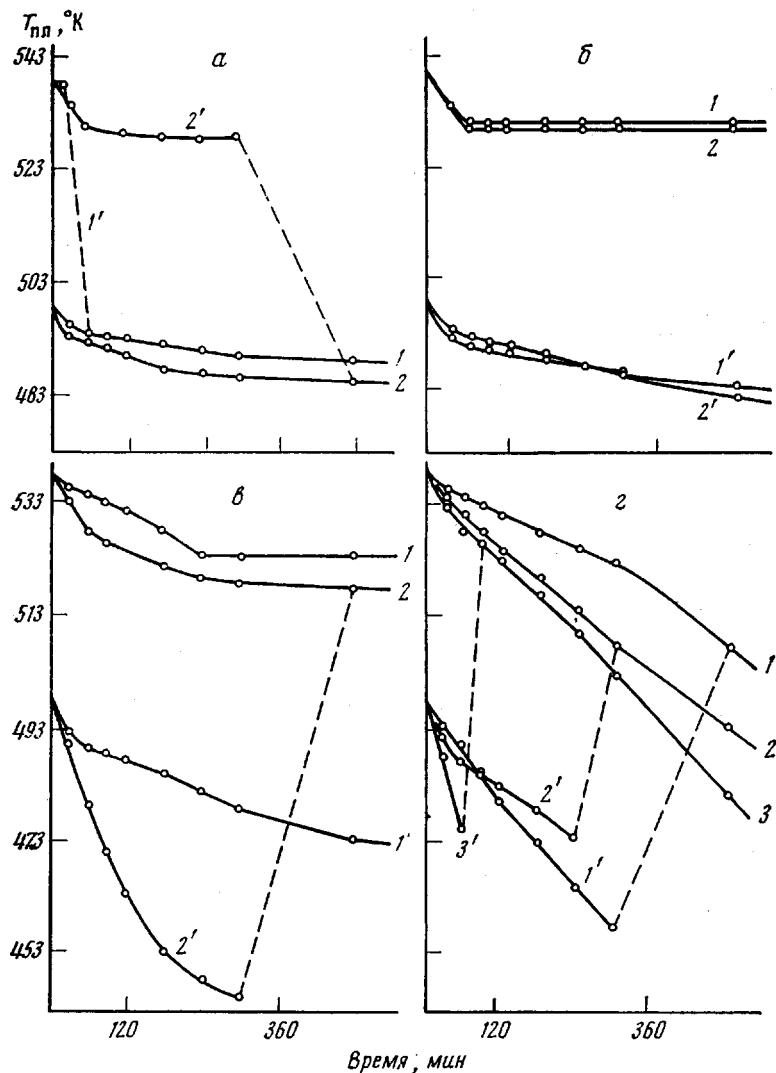


Рис. 1. Зависимости между температурами плавления и продолжительностью прогревания смесей ПКА и ПЭТФ: 1—3 — $T_{\text{ПЭТФ}}$; 1'—3' — $T_{\text{ПКА}}$

Соотношение ПКА : ПЭТФ, вес.%: а: 1 — 90 : 10; 2 — 80 : 20; б: 1 — 70 : 30; 2 — 60 : 40; в: 1 — 50 : 50; 2 — 40 : 60; г: 1 — 30 : 70; 2 — 20 : 80; 3 — 10 : 90

ным пиком плавления продукта перед экстракцией. Продукты обменного взаимодействия, содержащие блоки двух типов, имеют два эндотермических пика и характеризуются двумя температурами плавления: $T_{\text{ПКА}}$ — для низкоплавкого и $T_{\text{ПЭТФ}}$ — для высокоплавкого блок-сополимеров. На рис. 1 представлены зависимости этих температур от длительности нагревания. Соответствующие кривые (со штрихом и без него) соединены пунктиром в интервале времени, в котором происходит исчезновение одного из пиков. При соотношении ПКА : ПЭТФ от 90 : 10 до 50 : 50 $T_{\text{ПЭТФ}}$ уменьшается лишь в начальный период нагревания; при дальнейшем увеличении количества ПЭТФ в смеси $T_{\text{ПЭТФ}}$ уменьшается на протяжении всего исследованного интервала времени нагревания. $T_{\text{ПКА}}$ понижается для всех исследованных соотношений и в течение всего времени процесса. Из рис. 1 очевидна также и взаимосвязь между интервалом времени, в котором происходит исчезновение одного из пиков, и составом исходной смеси. При этом для соотношений, где выше доля ПКА, исчезает пик высокоплав-

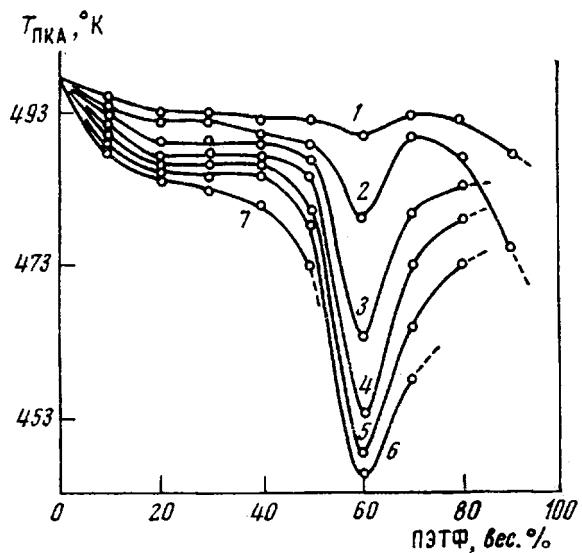


Рис. 2. Зависимость между $T_{\text{ПКА}}$ и составом исходной смеси

Продолжительность нагревания, мин.: 1 — 30, 2 — 60, 3 — 90, 4 — 180, 5 — 240, 6 — 300, 7 — 480

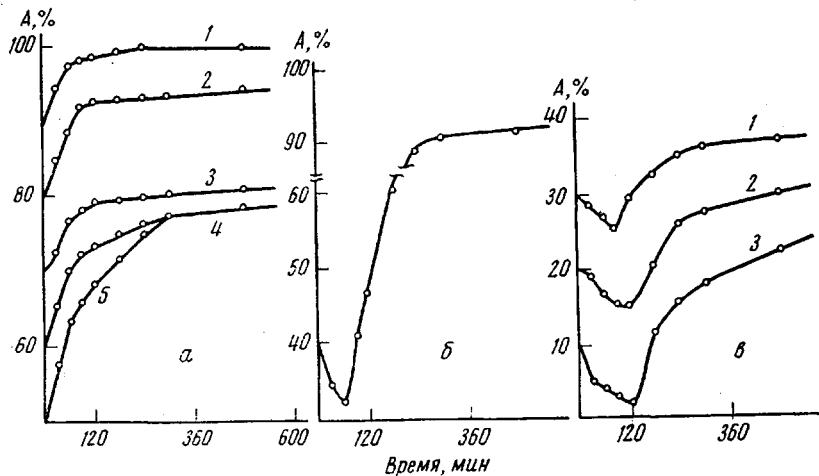


Рис. 3. Зависимость между растворимостью A композиционных продуктов в 85%-ной НСООН и продолжительностью прогревания

Исходное соотношение ПКА : ПЭТФ, вес. %: а: 1 — 90 : 10; 2 — 80 : 20; 3 — 70 : 30; 4 — 60 : 40; 5 — 50 : 50; б: 6 — 40 : 60; в: 1 — 30 : 70; 2 — 20 : 80; 3 — 10 : 90

кого блок-сополимера; обратное явление наблюдается для образцов, полученных из смесей с большим содержанием ПЭТФ; при этом на зависимости $T_{\text{ПКА}}$ — состав исходной смеси появляется минимум при весовом соотношении ПКА : ПЭТФ = 40 : 60 (рис. 2).

Интересным является ход зависимостей растворимость блок-сополимеров в муравьиной кислоте — длительность нагревания (рис. 3): при соотношении ПКА : ПЭТФ от 90 : 10 до 50 : 50 растворимость сначала быстро повышается, а затем почти не изменяется; для сополимеров, полученных из смесей с преобладающим содержанием ПЭТФ, в первый момент прогревания (до 60—120 мин.) растворимость уменьшается, а затем возрастает — сначала быстро, затем медленнее.

Причина такого изменения температур эндопиков и растворимости блок-сополимеров заключается в специфике взаимодействия полимеров. ПКА и ПЭТФ несовместимы во всем исследованном интервале соотношений, поэтому взаимодействие их проекает в гетерофазной системе, где один из полимеров является дисперсной средой, другой — дисперсной фазой. При избытке ПКА реакции проекают между агрегатами макромолекул ПЭТФ, распределенных в непрерывной фазе ПКА по типу взаимодействия концевых групп макромолекул ПКА с макромолекулами ПЭТФ (аминолиз, ацидоловый сложноЭфирной связи) с образованием низкоплавкого блок-сополимера. Параллельно возможен и прямой межцепной обмен по типу амид — эфир с образованием обоих типов блок-сополимеров. Макромолекулы низкоплавкого блок-сополимера попадают в окружение дисперсной среды (макромолекулы ПКА) и подвергаются последующим превращениям с перераспределением ПЭТФ-звеньев. В то же время макромолекулы высокоплавкого сополимера, оставаясь в пределах дисперсной фазы, реагируют медленнее только с поверхности, постепенно «ассимилируясь» дисперсной средой.

При преобладании в исходных смесях ПЭТФ картина меняется: с увеличением длительности процесса уменьшаются и T_{PKA} и T_{PETF} . Это, очевидно, обусловлено более высокой активностью концевых групп ПКА к сложноЭфирным связям и более высокой концентрацией этих групп в ПКА. Образование на первых стадиях прогревания смесей с большей долей ПЭТФ приводит в основном к образованию высокоплавкого блок-сополимера — растворимость в муравьиной кислоте уменьшается за счет включения звеньев ПКА в этот сополимер (рис. 3, б, в). Однако по мере повышения длительности нагревания и доли звеньев ПКА в высокоплавком блок-сополимере его растворимость начинает повышаться. Это хорошо видно из рис. 4: растворимость продуктов, полученных после 60 мин. нагревания, выше аддитивной (прямая 1) для соотношений с преобладанием полиамида и ниже — для соотношений с преобладанием полиэфира (кривая 2). При длительности нагревания 180 мин. растворимость блок-сополимеров для всех соотношений ПКА : ПЭТФ выше аддитивной растворимости.

Остается до конца неясной причина появления минимума на кривых рис. 2. Вероятно, это связано с тем, что в интервале соотношений ПКА : ПЭТФ от 60 : 40 до 30 : 70, где наблюдается минимум в величине T_{PKA} , вследствие возможного обращения фаз достигается максимальная величина поверхности раздела.

Высший химико-технологический институт
София

Поступила в редакцию
28 II 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Dietrich, S. Tolsdorf, Faserforsch. und Textiltechn., 21, 295, 1970.
2. W. Meissner, W. Berger, Faserforsch. und Textiltechn., 16, 400, 1965.

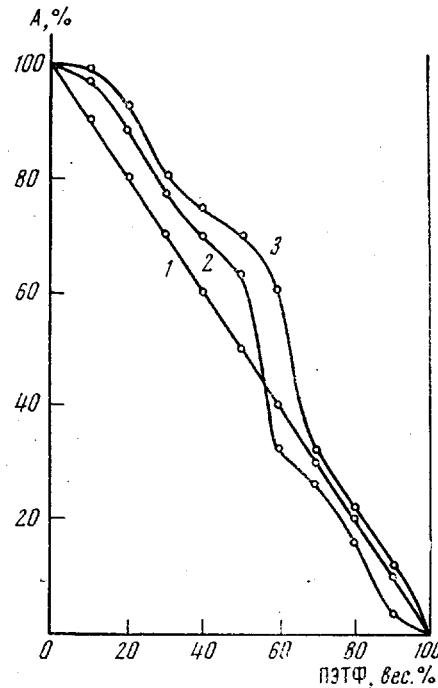


Рис. 4. Зависимость растворимости A композиционных продуктов в 85%-ной НСООН от исходного соотношения полимеров

Продолжительность прогревания, мин: 1 — 0, 2 — 60, 3 — 180

3. W. Berger, J. Mellentin, Faserforsch. und Textiltechn., 21, 288, 1970.
 4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. М. Тепляков, А. Д. Максимов, Химия и химич. технол., 8, 688, 1967.
 5. B. Jasse, Compt. rend., C268, 319, 1969.
 6. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. М. Тепляков, Высокомолек. соед., 7, 1406, 1965.
 7. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. М. Тепляков, Р. Д. Федорова, Г. Ш. Папава, Высокомолек. соед., 8, 2155, 1966.
 8. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, М. М. Тепляков, Ю. А. Черномордик, Докл. АН СССР, 147, 1365, 1962.
 9. М. М. Тепляков, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 334.
 10. K. Dimov, J. Georgiev, Faserforsch. und Textiltechn., 24, 120, 1973.
 11. K. Dimov, J. Georgiev, Angew. Makromolek. Chem., 39, 21, 1974.
-

УДК 541.64 : 543.422.4

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ПОЛИВИНИЛПИРИДИНОВ

Е. Д. Воронцов, В. П. Панов, С. П. Фирсов

Лазерная спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) в последнее время нашла широкое применение при изучении структуры и строения синтетических и природных полимеров [1—8], поскольку появление лазерных источников возбуждения позволило преодолеть большие экспериментальные затруднения, связанные с получением КР-спектров высокомолекулярных соединений. Наличие данных по поляризации линий КР при различных ориентациях полимерного образца совместно с данными по ИК-дихроизму позволяет произвести довольно однозначное отнесение многих колебаний. Большие успехи по использованию метода КР были достигнуты в исследовании структуры биологических макромолекул и изучении конформационных переходов полипептидов [9, 10]. О применении метода для количественного анализа сополимеров сообщается в работах [11, 12].

Сведения о спектрах КР поливинилпиридинов, объектов интенсивного физико-химического исследования, в литературе отсутствуют. Тем не менее изучение поведения этих полимеров в водных средах с помощью метода КР очень заманчиво.

В настоящем сообщении приведены спектры КР поли-2-метил-5-винилпиридина (ПМВП) и протонированных форм этого полимера, а также поли-2-(П-2ВП) и поли-4-винилпиридинов (П-4ВП).

Исследовали образцы П-2ВП ($M = 10^6$), П-4ВП ($M = 12 \cdot 10^4$) и ПМВП ($M = 16 \cdot 10^3$). Спектры образцов полимеров получены на спектрометре Ramalog-4 с помощью аргонового лазера Spectra-Physics-164 мощностью ~ 500 мвт и частотой возбуждения 5145 Å. Рассеянный свет собирали при 90° и анализировали в двойном монохроматоре Spex-1401 со спектральной шириной щели 8 см^{-1} . Скорость сканирования $200 \text{ см}^{-1}/\text{мин}$, постоянная времени 2,5 сек. Спектры протонированных форм полимеров снимали в виде солянокислых растворов ($\text{pH} \leqslant 1$) с концентрацией 5%.

Из методов колебательной спектроскопии при изучении поливинилпиридинов использовался лишь метод ИК-спектроскопии [13, 14]. Использование метода КР при изучении высокомолекулярных соединений часто осложнено сильной флуоресценцией, мешающей наблюдению спектра КР. По этой причине нам не удалось получить удовлетворительные записи спектров порошкообразных П-2ВП и П-4ВП. В случае ПМВП на

Спектры КР порошкообразного ПМВП (а), солянокислых растворов ПМВП (б), П-2ВП (в) и П-4ВП (г)