

КАРБОКСИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ ПОЛИАМИДОВ

Н. С. Грыженкова, Е. В. Зайцева, Н. К. Барамбайм

Привитые сополимеры полиамида и полиэтиленоксида [1, 2] в настоящее время приобретают все большее прикладное значение, например для отделочного покрытия искусственной кожи [3], для придания гидрофильных и антистатических свойств капроновым волокнам [4, 5] и для других целей.

Известно, что карбоксилирование полимеров приводит к увеличению их гидрофильности, возникновению ионогенных свойств, повышению адгезии [6, 7] и открывает возможности дальнейшего модифицирования их по группам COOH.

Целью настоящей работы явилось получение оксиэтилированного полиамида (ОЭПА) и его карбоксилирование фталевым ангидридом (ФА).

В качестве исходного полимера использовали смешанный полиамид-548 (ПА) (МРТУ 6-05-1032). Предварительно измельченные гранулы ПА экстрагировали водой для удаления низкомолекулярных фракций, высушивали до постоянного веса; окись этилена очищали перегонкой при 12° [3]; пиридин высушивали NaOH и отгоняли фракцию с т. кип. 114–116°, ФА марки ч. очищали возгонкой.

Для получения ОЭПА навеску ПА помещали в стеклянную ампулу. Количество окиси этилена составляло 2,6 г/г полимера. Ампулы охлаждали до –80°. Реакцию полиоксигидрирования проводили в запаянных ампулах при 80° в течение 15 час. По окончании реакции ампулы постепенно охлаждали до 5°, затем вскрывали. После испарения непрореагированной окиси этилена гранулы экстрагировали до постоянного веса для удаления гомополимера.

Фтализование ОЭПА проводили в пиридине при 100–110° и содержанием 1 моль ФА/осново-моль ПА в течение 2,5–3 час.

Для оценки полноты экстракции и сравнения свойств исходной смеси и сополимера была приготовлена смесь 67% ОЭПА и 33% ФА смешением их этанольных растворов. Пленки, отлитые из смеси, высушивали при 70° и делили на две части. Половину продукта использовали для анализа без очистки, а другую вместе со фтализированными образцами подвергали экстракции ацетоном до постоянного кислотного числа (к. ч.). Оптимальное время экстракции 30 час. Характеристика полученных продуктов приведена в табл. 1.

Таблица 1
Значения кислотных чисел модифицированного ОЭПА

Условия модифицирования ОЭПА	Введено в реакцию или смесь, %		к.ч., мг KOH/ % полимера
	ОЭПА	ФА	
В смеси этанольных растворов	67	33	197
То же после экстрагирования	67	33	13,7
Фтализование в пиридине и экстрагирование	50 *	50	33,4
То же	50 **	50	35,0

* Реакция при 100°, 3 часа; ** 110°, 2,5 часа.

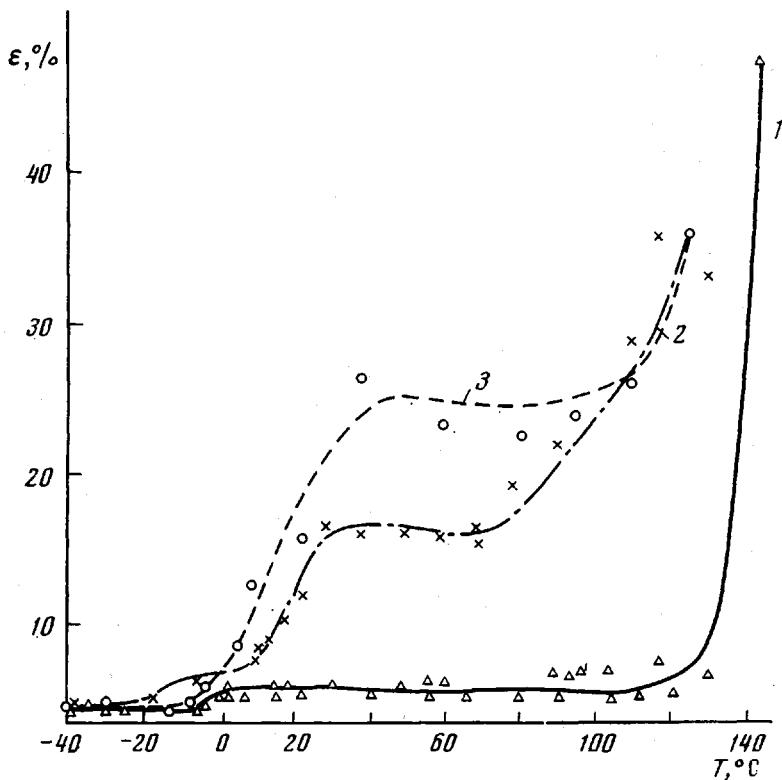


Рис. 1. Термомеханические свойства карбоксилированных ОЭПА:
 1 — ОЭПА, содержащий 16% связанный окись этилена; 2 — смесь этанольных растворов 67% ОЭПА + 33% ФА (к.ч. 197 мг КОН/г полимера); 3 — ОЭПА, фталированный в пиридине (к.ч. 33,4 мг КОН/г полимера)

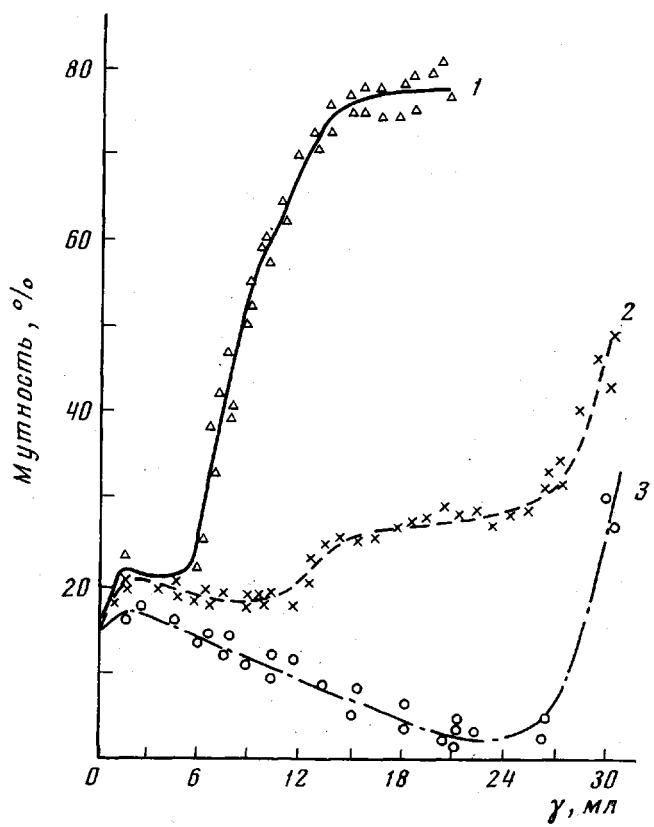


Рис. 2. Кривые турбидиметрического титрования 0,08%-ных растворов ОЭПА (обозначения кривых см. рис 1)

Потенциометрическое титрование растворов полимеров проводили на приборе ЛПУ-01 с титровальной установкой, турбидиметрическое титрование — на переоборудованном фотоэлектрокалориметре ФЭК-56 [8]. Термомеханические свойства пленок толщиной 30—50 мкм определяли на весах Каргина при нагружении 36,6 кГ/см². Рентгенограммы под большими углами получены на приборе УРС-50И.



Рис. 3. Рентгенограммы пленок ОЭПА (обозначения кривых см. рис. 1)

При анализе термомеханических кривых образцов пленок обнаруживается пластифицирующий эффект как для фталированных образцов, так и для смеси (рис. 1), который выражается в некотором понижении температуры стеклования и возникновении области высокой эластичности. Рентгенограммы (рис. 3) также указывают на некоторое понижение степени упорядоченности полимера, модифицированного ФА в пиридине, и возникновение одного основного порядка в результате карбоксилирования.

Стабильность эффекта карбоксилирования ОЭПА при длительной экстракции водой видна из табл. 2.

Важно, что предел прочности при растяжении пленок, экстрагированных водой, составляет 159 кГ/см². После отмычки в течение 162 час. этот показатель сохраняется, в то время как обработка водой смеси приводит к образованию пористой структуры и значительному снижению механической прочности.

Турбидиметрическое титрование 0,08%-ных спиртовых растворов фталированного ОЭПА и смеси ОЭПА с ФА 30%-ным этанолом позволяет сделать вывод о повышении устойчивости продуктов, содержащих ФА,

Таблица 2

Изменение кислотного числа фталированного продукта и смеси при экстракции водой

Условия модифицирования ОЭПА	Время экстракции водой, часы	к. ч., мг KOH/g полимера	Условия модифицирования ОЭПА	Время экстракции водой, часы	к. ч., мг KOH/g полимера
Смесь 67% ОЭПА + + 33% ФА	0	197	ОЭПА, фталированный в пиридине	0	35,0
	13	<20		48	31,1
	48	<20		162	31,4
	162	<20			

и повышении их растворимости в присутствии воды (рис. 2). Наибольшую растворимость имеет продукт, фталированный в пиридине, хотя его кислотное число ниже, чем смеси ОЭПА с ФА.

Следовательно, прививка полиэтиленоксидных цепей к ПА может быть использована для карбоксилирования, что существенно отражается на свойствах ПА: повышается гидрофильность, появляются четкие высокоэластические и полиэлектролитные свойства. Все эти эффекты стабильны.

Московский институт
легкой промышленности

Поступила в редакцию
27 XII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Р. Рафиков, Г. Н. Челнокова, П. Н. Грибкова, Высокомолек. соед., 1, 378, 1959.
2. Н. А. Платэ. Диссертация, 1960.
3. Е. В. Зайцева, Изв. вузов, технол. легкой пром-сти, 1965, № 6, 39.
4. Б. В. Петухов, А. Б. Пакшвер, Коллоидн. ж., 18, 341, 1956.
5. Яп. пат. 25514, 1971, РЖХим., 1972, 4C735П.
6. Н. К. Барамбайм, Р. Г. Фомина. Научн. тр. Моск. технол. ин-та легкой пром-сти, 1965, вып. 31, стр. 106.
7. Н. Л. Махмудбекова, Н. К. Барамбайм, Н. С. Хромова, Т. С. Заикина, Изв. вузов, технол. легкой пром-сти, 1971, № 4, 56.
8. Н. К. Барамбайм, Ю. Ф. Курдубов, Заводск. лаб., 36, 281, 1970.

УДК 541 (64 + 127):547.538.141

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ СУЛЬФИРОВАНИЯ СШИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

А. К. Светлов, В. Д. Лазарченко, М. Ф. Тавобилов,
Г. Н. Яричина

Скорость процесса сульфирования сополимеров стирола и дивинилбензола (ДВБ) лимитируется внутригранулярными диффузионными явлениями [1], поэтому увеличение скорости реакции возможно путем повышения доступности массы гранул сополимера за счет увеличения пористости, как это наблюдается при хлорметилировании [2]. Изменение пористости сополимеров может быть достигнуто применением различного типа и количества порообразователя и величины спшивки сополимеров [3]. Известно, что сульфирующими агентами в серной кислоте являются мономер SO_3 [4] и бисульфониевый ион SO_3H^+ , образующиеся при диссоциации кислоты по