



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ

КАТЕДРА „ПОЛИМЕРНО ИНЖЕНЕРСТВО ”

инж. Красимира Николаева Жилкова

ТЕМА

**СЪПОЛИМЕРИ НА ε -КАПРОЛАКТАМ И
 ω -ДОДЕКАЛАКТАМ**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”

по научна специалност 4.2. Химически науки (Химия на високомолекулярните
съединения)

Научен ръководител: проф. дхн. Роза Матева

Научно жури:

1. проф. дтн. инж. Николай Дишовски – председател
2. проф. дн. Петър Петров – рецензент
3. доц. д-р инж. Райна Бряскова - рецензент
4. проф. дхн. Станислав Рангелов
5. проф. дхн. Роза Матева

София, 2017

Дисертационният труд е написан на 111 страници, съдържа 38 фигури, 15 таблици и 52 схеми. Цитирани са 171 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита на заседание на катедрен научен съвет на научното звено на катедра „Полимерно инженерство”, състояло се на 04.07. 2017г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 14.12.2017 г. от 14:00 часа в зала 431, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересувашите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

*Изказвам своята признателност и
най-искрена благодарност към научния си
ръководител проф.дхн Роза Матева за
съдействието, съветите и помощта,
която ми оказа при разработката на
дисертационния ми труд, както и на
моего семейство и приятели, оказали ми
необходимата подкрепа.*

Сърдечно благодаря !

ИЗПОЛЗВАНИ СЪКРАЩЕНИЯ

ХЛ- хексанолактам, ϵ -капролактам	G' - модул на натрупване[Pa](ДТМА)
ДЛ- додекалактам, ω -лауролактам	$\tan \delta$ - тангенс на механичните загуби (ДТМА)
ПА- полиамид	ШЪРР- Широкоъглова рентгенова дифракция
ПАК- полимерен активатор, макроактиватор	$\alpha_{\text{ШЪРР}}$ - степен на кристалност по ШЪРР[%]
ППО- поли(пропилен оксид)	d_{200} рефлекс, $d_{(002+200)}$ рефлекс- α - моноклинна кристална модификация (ШЪРР)
ИФ- изофторондиизоцианат	$d_{(100)}$ рефлекс- γ - хексагонална кристална модификация (ШЪРР)
ГПХ- гел проникваща хроматография	ТГА- Термогравиметричен анализ
Na-ХЛ- натрий капролактам	T _{дн} - начална температура на деструкция при 5% загуба на тегло [°C]
Na-ДЛ- натрий додекалактам	T _{дmax} - максимална температура на деструкция [°C]
X- степен на превръщане	V _{дн} -скорост на начална деструкция при 5% загуба на тегло
[η]- характеристичен вискозитет	T _д -температура на деструкция [%/°C]
M _v - средна вискозиметрична молекулна маса	V _{дmax} -скорост на максимална деструкция [%/°C]
ИЧ- инфрачервена спектроскопия	
ИЧ-ФТ- инфрачервена спектроскопия с Фурие трансформация	
¹ H-ЯМР- протонен ядрено магнитен резонанс	
V _{max} - максималната скорост на полимеризация [%/мин]	
T _p - температура на полимеризация [°C]	
X _∞ - равновестна степен на превръщане [%]	
M _{vmax} - максимална вискозиметрична молекулна маса	
G - гел фракция [%]	
ДСК-диференциална сканираща калориметрия	
T _m - температура на топене [°C] (ДСК)	
T _g - температура на встъпяване [°C]	
$\Delta H_m'$ - енталпия на топене [J/g] (I цикъл на нагряване,ДСК)	
$\Delta H_m''$ - енталпия на топене [J/g] (II цикъл на нагряване,ДСК)	
α' - степен на кристалност [%](I цикъл на нагряване, ДСК)	
α'' - степен на кристалност [%] (I цикъл на нагряване, ДСК).	
ДТМА- динамичен механичен термичен анализ	

УВОД

Полиамидите намират широко практическо приложение, тъй като притежават ценен комплекс от експлоатационни свойства: химична и корозионна устойчивост, висока пластичност и високи якостни показатели. Освен за получаването на висококачествени влакна, те се използват и като конструкционен материал и в тази си роля заемат първо място по обем на производство. От полиамид се изработват стотици видове части, детайли и крайни изделия, които намират широко приложение в електротехниката (електроизолационни материали), машиностроенето (конструкционни материали), както и в производството на изделия за широко потребление.

Предвид голямото приложение на полиамидите, се търсят методи за тяхното модифициране и получаването на съполимери на тяхна основа, с цел комбиниране на свойствата им. Чрез модифициране на полиамидите с други полиамиди или чрез използването на различни видове активатори и модификатори, както и чрез вграждането им в полиамидната композиция до изискваната концентрация, могат да се придадат различни свойства на крайния продукт.

Модифициране на свойствата на полиамидите се постига и чрез съполимеризация с други лактами. Едни от най- широко използваните полиамиди са съполимерите на ϵ -капролактam (или хексанолактam) и ω -додекалактam- ПА-6/12. В зависимост от съотношението на мономерните звена, техните свойства варират в широк интервал. При преобладаване на хексанолактама в съполимера той намира приложение като конструкционен материал, но при доминиране на додекалактама, съполимерите могат да се прилагат успешно в текстилната индустрия. Допълнителната замяна на ДЛ звена с полиетерни сегменти би понижило цената на съполимера, оптимизирало процеса на полимеризация и едновременно с това би се постигала търсената модификация в свойствата.

ТЕЗА

Модифициране на полиамид 6 чрез използване на ефективни полимерни активатори на анионната полимеризация на ϵ -капролактam и ω -додекалактam, на базата на полиетерни телехелни олигомери. Това би позволило синтезирането на съполимери на ϵ -капролактam и поли(пропилен оксид), с допълнително включени ω -додекалактamни звена във въглеродородната верига на ПА-6. Очаква се получените съполимери да се характеризират с подобрена еластичност и понижено водопоглъщане.

ЦЕЛ И ЗАДАЧИ

Целта на настоящия дисертационен труд е да се синтезират нови съполимери на ХЛ, с използването на полимерни активатори на анионната полимеризация на ХЛ и ДЛ, с оглед да се подобри еластичността на полиамид 6 и да се понижи неговата водопоглъщаемост, без при това да се понижат високите якостни показатели, определящи го като конструкционен полимер.

За постигането на тази цел бяха поставени следните задачи:

1. Синтез на високо ефективни бифункционални полимерни активатори (ПАК), карбамоилни производни на поли(пропилен оксид), които да бъдат използвани за синтез на нови ХЛ/ППО съполимери.

2. Синтез на нови терсъполимери ДЛ/ХЛ/ППО в присъствието на ПАК.

3. Да се изследва влиянието на състава и полимеризационните условия върху кинетиката на полимеризация на ХЛ и ДЛ и надмолекулната структура на получените съполимери.

4. Да се изследва модифициращия ефект на състава и полимеризационните условия върху физико-механичните и термични отношения на синтезираните съполимери.

ИЗВОДИ ОТ ЛИТЕРАТУРНИЯ ОБЗОР

Полихексанолактама (полиамид 6) като конструкционен полимер дължи широкото си приложение на високите си якостни показатели, химическа устойчивост, високи диелектрични показатели, атмосферостойчивост. Въпреки тези си качества, полиамид 6 има и някои недостатъци, като не много висока ударостойчивост, якост на огъване, сравнително високо водопоглъщане (над 5%). Това налага синтезирането на нови съполимери със завишени показатели. Желана модификация на някои от свойствата на полихексанолактама – якост на удар, модул на еластичност, ниска абсорбция на вода. Активираната анионна полимеризация с използването на високоефективни полимерни активатори- модификатори е подходящ метод за въвеждането на еластични сегменти в главната верига на полиамид 6 (полиетери, полибутадиен, поли(етеруретан) и др.). Едновременно с това се постига оптимизация на процеса на полимеризация, понижаване на енергийните разходи. От друга страна модифициране на свойствата на полиамидите се постига чрез съполимеризация с други лактами. От направената справка в литературата до момента може да се обобщи най-кратко следното:

- Чрез модифициране на полиамидите може да се повишат огне- и износоустойчивостта, твърдостта, еластичността и да се понижат влаго- и маслопоглъщаемостта, като в същото време се постигне оптимизация на процеса на полимеризация и понижаване на енергийните разходи.
- Най- използван метод е активираната анионна полимеризация на лактами, главно поради две причини: 1) Съгласно механизма на анионната полимеризация може да се използва като активатор предварително функционализиран телехелен олигомер; 2) Чрез използването на такъв тип активатор, полимеризацията протича при меки условия с добра кинетика, в стопилка на мономера, при температура по- ниска от температурата на топене на полимера. Нарастването на веригата е последвано от кристализация, с възможност за директно получаване на готово изделие.
- Най-често използваните полимерни активатори, даващи блокове, еластични спрямо полиамидните са на основата на полиетери.
- Модификацията на ПА-6, чрез съполимеризация на ХЛ и ДЛ, в ниски концентрации на ДЛ, дава възможност да се понижи влагопоглъщането без да се повлияе драстично на температурата на топене и степента на кристалност, а от там и на физико-механичните свойства на получените съполимери. В зависимост от съотношението ДЛ/ХЛ свойствата на съполимерите могат да варират в широк интервал.
- В литературата са налични единични данни за съполимери с уретанови сегменти и полиамидни блокове [1]. Изследвания, свързани директно с получаването на терсъполимери на ϵ - капролактама, ω -додекалактама и поли(пропилен оксид) не са публикувани.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

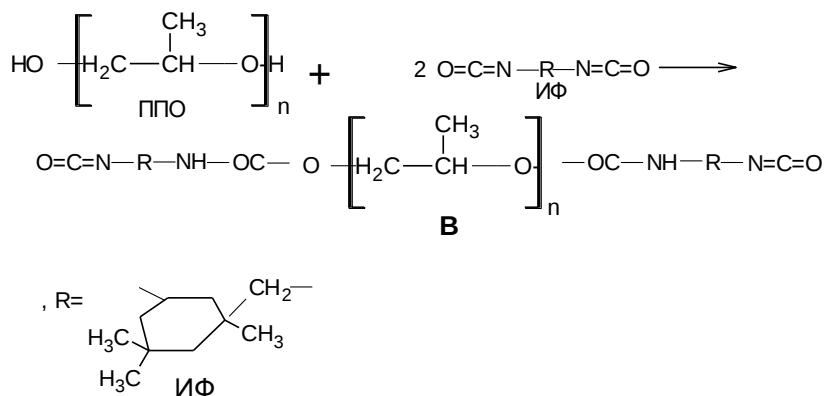
1. Синтез на съполимери на ХЛ и ДЛ в присъствието на полиестерен полимерен активатор

Анионната полимеризация на лактамите, с участието на полимерни активатори (ПАК) е подходящ метод за получаването на блок съполимери на полиамидите. За целта може да се изходи от телехелен олигомер, с активни крайни групи за синтез на макроактиватор (ПАК), чрез функционализация до получаване на би- функционален N- ациллактам или карбамоилни производни. Механичните и физичните свойства на съполимерите на ПА-6 могат да се контролират чрез вариране както на типа и молекулната маса на полимерния активатор, така и на съполимерния състав и полимеризационните условия.

Най-често се използват бифункционални полимерни активатори, водещи до бицентров механизъм на нарастване на полимерната веригата. При ниски концентрации на полимерния активатор се формира триблок съполимер с АВА структура, докато при високи концентрации на полимерния активатор е предпочитано формирането на $(AB)_n$ тип структура.

1.1. Синтез на полимерни активатори

Полимерните активатори бяха получени на два етапа. Реакционният механизъм на първия етап включва функционализация на поли(пропилен оксид) (ППО- $M_n=2000$ (ГПХ: $M_p=2002$, $M_n=1939$, $M_z=1961$, $D=1.01$) или ППО- $M_n=3800$ ($M_n=3800$ (ГПХ: $M_n=3661$, $M_p=4780$, $D=1.22$)) (1мол), имащ крайни хидроксилни групи, с изофорондиизоцианат при определен излишък на ИФ (2.2 мол), при температура 50 °С за пет часа. Излишъкът от диизоцианат се използва с цел да се предотвратят реакциите на нарастване чрез кондензация на телехелния олигомер по време на процеса на функционализация и съхранение. Чрез тази реакция се получава нов телехелен олигомер, съдържащ крайни изоцианатни групи, способни да реагират с лактама на следващия етап (Сх. 1).



Сх. 1 Функционализация на поли(пропилен оксид)

Реакцията е проследена с времето на функционализация чрез инфрачервена спектроскопия- с трансформация на Фурие до достигане на постоянен интензитет на

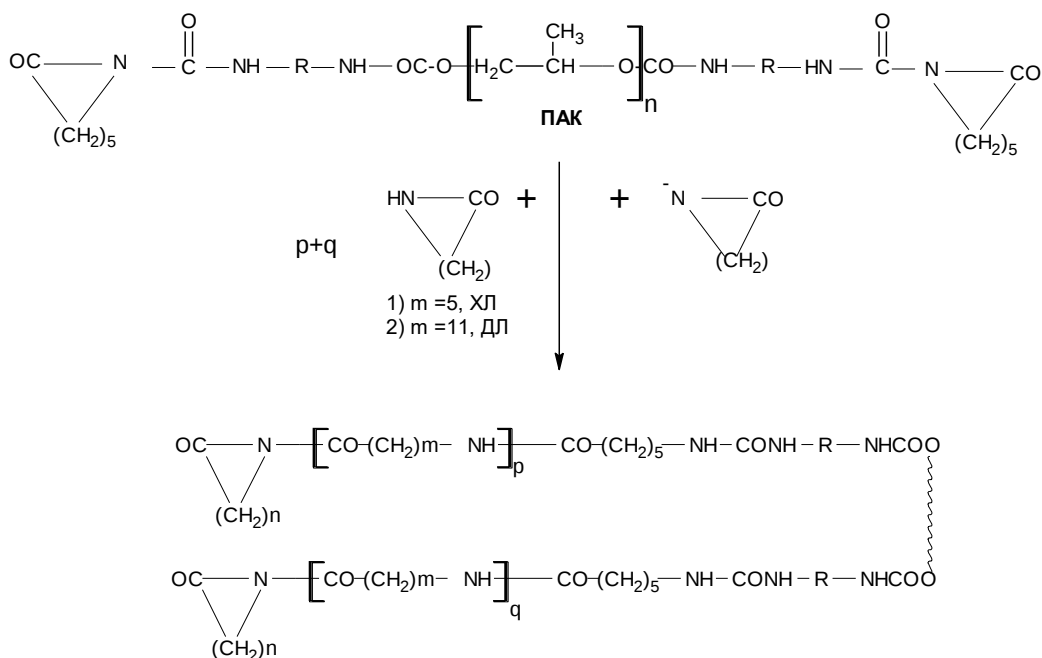
Синтезираният преполимер **B** е охарактеризиран чрез гел проникваща хроматография (ГПХ), при което е установено мономодално разпределение на молекулната маса и при двата използвани поли(пропилен оксидни) олигомери, съответно: ППО: $M_p = 2491 \text{ g.mol}^{-1}$ ($M_n = 2392 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_w = 2878 \text{ g.mol}^{-1}$, $D = 1.203$) и $M_p = 4780 \text{ g.mol}^{-1}$ ($M_n = 3661 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_w = 4562 \text{ g.mol}^{-1}$, $D = 1.246$).

[illegible]

По този начин бяха синтезирани полимерни активатори на базата на ППО с различни молекулни маси $M_n = 2000$ и 3800 (ПАК2000 и ПАК3800), които бяха използвани за получаване на съответните съполимери.

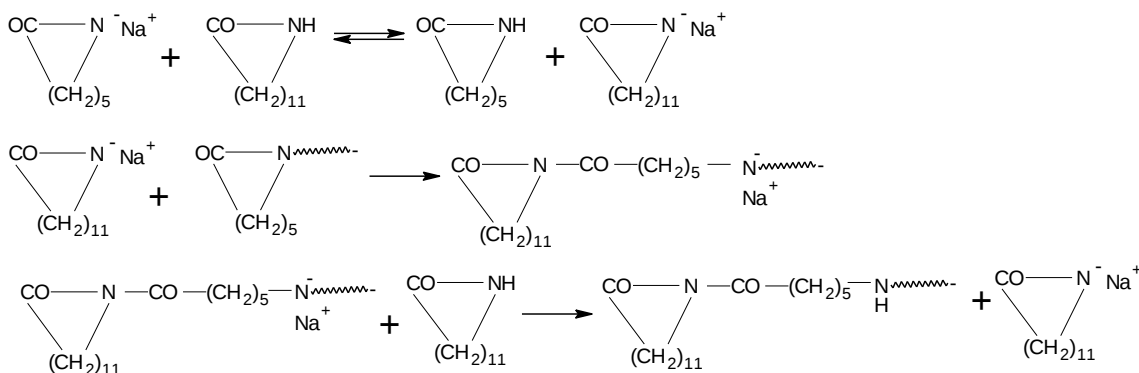
Съполимеризацията на ППО и ХЛ е проведена с вариране концентрацията на ПАК от 2-10 мас.%, при полимеризационна температура от 160°C до 180°C. За инициатор на съполимеризациите бе избран натрий капролактam (Na-ХЛ) в съотношение 1 мол.% спрямо мономера.

5



Сх. 4 Вероятен механизъм на получаване на ДЛ/ХЛ/ППО съполимери

Между Na-ХЛ, ДЛ, ХЛ и използвания от нас полимерен активатор се извършват редица обменни реакции (Сх.5), които водят до нарастване на основната верига съгласно механизма на активирана анионна полимеризация:



Сх. 5 Вероятни обменни реакции между Na-ХЛ, ДЛ, ХЛ, ПАК

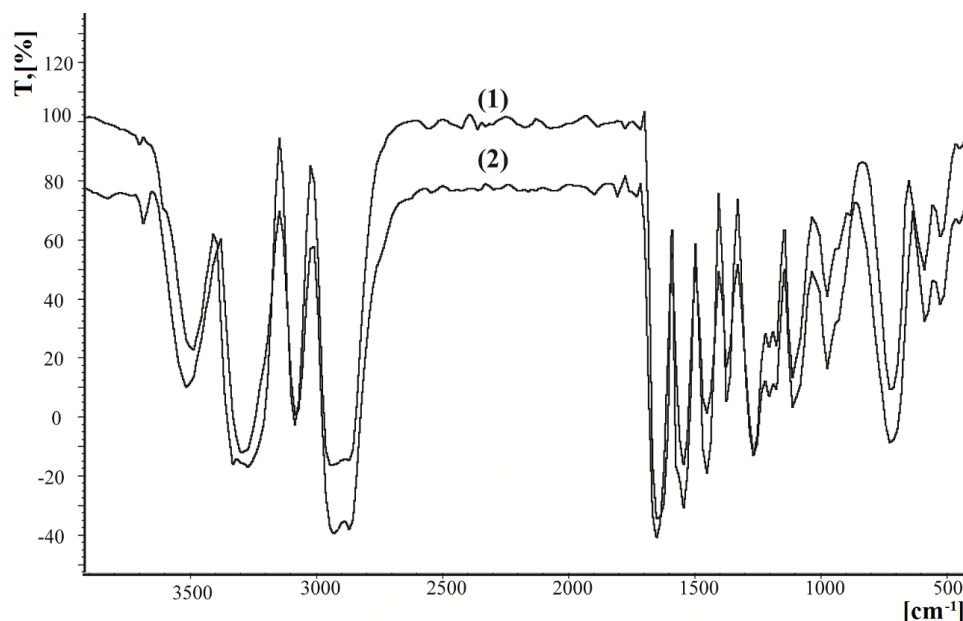
2. Охарактеризиране на получените съполимери

Получените съполимери бяха подложени на „Сокслет“ екстракция с метанол за отстраняване на нереагирал мономер и други нискомолекулни продукти, след което бяха охарактеризирани. Структурата и състава им бяха анализирани чрез ИЧ- ФТ (в областта от 750 – 4500 cm⁻¹ в режим на пропускане) и ¹H-ЯМР (400 MHz) спектроскопия.

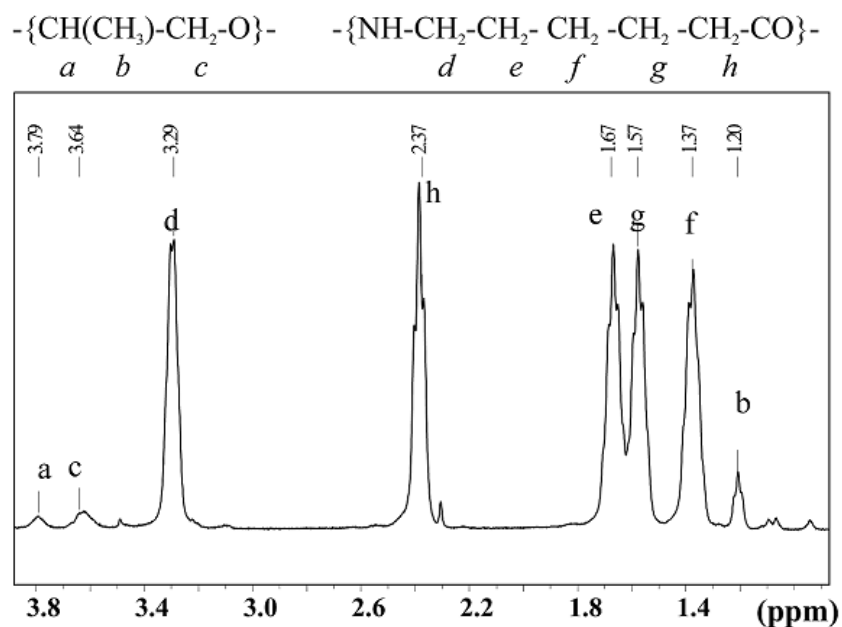
2.1 Доказване структурата и състава на получените ХЛ/ППО съполимери

ИЧ-ФТ спектрите на всички съполимери показват характеристичните за ПА-6 области на поглъщания: абсорбционен пик при 3073cm⁻¹, дължащ се на вибрация на връзката ν (N-H),

при 1642 cm^{-1} ν (C = O), Амид I , при 1546 cm^{-1} ν (C-N) + δ (N-H), Амид II деформация и при 955 cm^{-1} δ (CONH), Амид IV, които са характеристични за амидните групи (Фиг. 1).



Фиг. 1 ИЧ-ФТ спектри на ХЛ/ППО съполимер (преди (1) и след (2) екстракция)



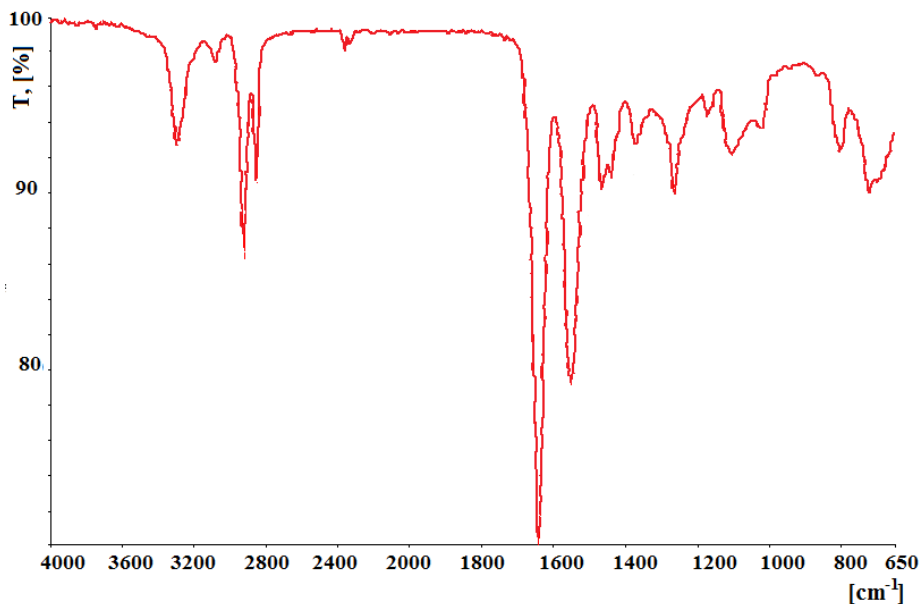
Фиг. 2 ^1H ЯМР спектър на ХЛ/ППО съполимер. Всеки пик е означен със съответстващия му протон от макроверигата на ХЛ/ППО съполимера

Ясно изразената абсорбция на ν (C-O-C) връзката при около 1106 cm^{-1} се дължи на ППО блок от макроверигата на съполимера, като с увеличаване на съдържанието на ППО блокове, включени във веригата на ПА-6 се увеличава и интензитета на пика.

В ^1H ЯМР спектрите на съполимерите (Фиг. 2) вибрациите на протоните, характеристични за ПА-6 са съответно при 1.37-1.67 ppm (*f, g, e*), 2.3 ppm (*h*), 3.29 ppm (*d*) за метиленовите групи от ПА-6 веригата на съполимерите. Наблюдават се също три допълнителни пика при 3.79(*a*), 1.2(*b*), 3.6(*c*) ppm, които отсъстват в спектрите на ПА-6 хомополимера и са характеристични за полиетерните сегменти на съполимера и съответно интензитета им се увеличава с увеличаване съдържанието на ППО, включен чрез използваните ПАК. Получените резултати са в пълно съответствие с ИЧ-ФТ спектрите, което недвусмислено доказва наличието на съполимер. Като се вземе предвид и механизма на действие на полимерния активатор, в процеса на съполимеризация, може да се заключи, че полимеризацията стартира от ПАК, като се вгражда в основната ПА верига.

2.2. Доказване структурата и състава на получените ДЛ/ ХЛ/ ППО съполимери

Структурата на изолираните съполимери е охарактеризирана чрез ИЧ- ФТ и ^1H ЯМР спектроскопия. Подобно на ХЛ/ППО съполимерите ИЧ-ФТ спектрите на ХЛ/ДЛ/ППО съполимерите показват всички характеристични ивици на поглъщане на ПА-6 и ПА-12 (Фиг. 3) и описани в т.2.1. В допълнение може да се каже, че абсорбциите, наблюдавани в обхвата $700\text{-}505\text{ cm}^{-1}$ са типични за ПА-6. При участие в съполимеризацията на ДЛ над 50 мас.% се наблюдава характеристична за ПА-12 абсорбция при около 1080 cm^{-1} . Припокрива се частично с абсорбция на вибрациите от С-О-С групата при около 1100 cm^{-1} , която се дължи на включените в полиамидната верига полиетерни сегменти.

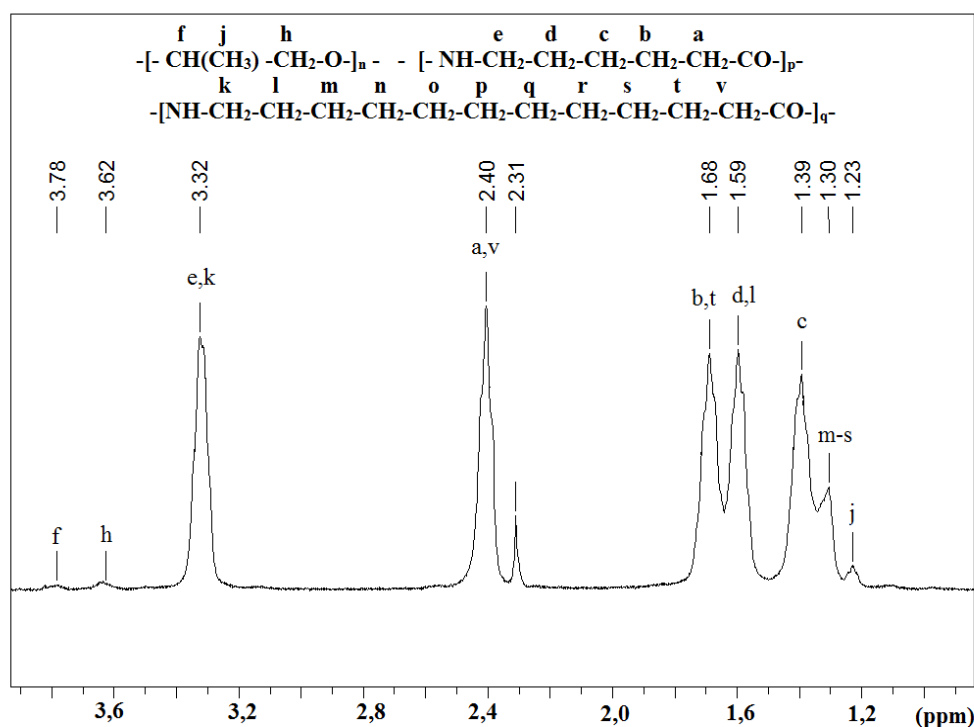


Фиг. 3 ИЧ-ФТ спектър на ДЛ/ХЛ/ППО съполимер (ДЛ/ХЛ 64/36 мас./мас.%, ПАК 2000)

Посредством ^1H ЯМР анализ е проследено изчерпването на двата мономера (ХЛ и ДЛ) с времето на полимеризация (Фиг. 4,5). Като кинетично по-активен ХЛ полимеризира с по-голяма скорост, спрямо ДЛ. В началото на съполимеризационния процес в ^1H ЯМР спектрите

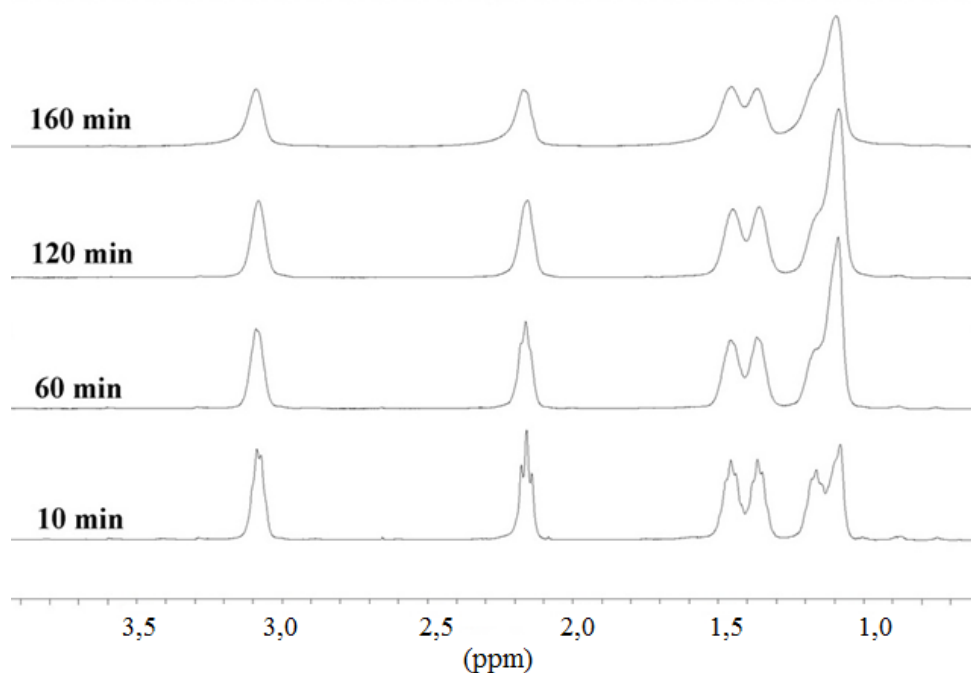
на съполимерите се наблюдава интензивен пик при около 1,38 ppm (синглет), характеричен за ПА-6. С напредване на полимеризацията се увеличава интензитета на пика при около 1,29 ppm (синглет), дължащ се на протоните от метиленовите групи (m-s) на ПА-12 звена и достига определен процент на включени ДЛ звена във веригата на ПА-6, които след около 20 минута на полимеризация са със съизмерими стойности за съответното съотношение на мономерите ДЛ/ХЛ.

Други характеристични пикове, потвърждаващи структурата на съполимера са следните: при 1,67 ppm, 1,57 ppm (дублет) за протоните от CH₂ групите, 2,37 ppm (мултиплет) за тези от CH₂-CO групата, 3,08 ppm (синглет) за CH₂-NH група, всички характерни за ПА-6 и ПА-12. Пиковите на протоните от k, l, t и v метиленовите групи се припокриват с пиковите съответно на e, d, b групите от ХЛ звено.



Фиг. 4 Характеристични протонни сигнали, регистрирани чрез ¹H ЯМР спектроскопия на съполимерите

ЯМР спектрите на изследваните съполимери показват три различни пика, липсващи в спектъра на хомополимерите и отговарящи на Н атоми от поли(пропилен оксидните) звена. При 1.2 ppm (синглет) се регистрира протонен сигнал от водородните атоми на метиловата (-CH₃) група в поли(пропилен оксидния) блок, на Фиг. 4 е означена с (j). При 3.6 ppm (синглет) е регистриран пик, съответстващ на протоните от метиленовата група, участваща в етерната връзка (h) и при 3.79 ppm (синглет) се отчита сигнал от протоните на въглеродния атом, свързан с метиловата група (f).



Фиг. 5 Изчерпване на ХЛ и ДЛ с времето на полимеризация, проследено чрез ^1H -ЯМР спектроскопия (ДЛ/ХЛ 50/50 мас./мас.%, ПАК 2000)

Имайки предвид механизма на анионна полимеризация на лактамите, реакционните условия, участието на полимерен активатор и резултатите от ^1H ЯМР и ИЧ, може да се заключи, че е налице съполимер на ХЛ/ ДЛ/ ППО.

2.3. Степен на превръщане и кинетични особености на полимеризация при получаване на съполимери на ХЛ /ППО

Опитните резултати показват, че с въвеждането на ПАК в полимеризационната смес, реакцията протича с висока скорост, без индукционен период и с висока степен на превръщане. Добивът и характеристичния вискозитет $[\eta]$ на получените, с различна концентрация на ПАК, съполимери нарастват линейно с времето на полимеризация до достигане на равновесната стойност в края на полимеризационния процес (Фиг. 6). Изчислените вискозиметрични молекулни маси на съполимерите са много високи, което ясно показва, че е налице получаването на високомолекулни съполимери. Максималната скорост на полимеризация (V_{max}), изчислена на основата на кинетичните криви (Таблица 1,2, Фиг.6) расте с концентрацията на ПАК, поради нарастване на концентрацията на активните N-ациллактамни групи в полимеризационната смес. Ясно се вижда, че ПАК2000 е с по-голяма активност от ПАК3800, обяснимо с почти двойно по-големия относителен брой на функционалните групи.

Таблица 1. Условия на полимеризация и характеристики на ХЛ/ППО съполимери, получени в присъствието на ПАК2000

ХЛ/ППО (мас/мас %)	ХЛ/ППО, (мас/мас %) експ. ^a	X_{∞} , [%] ^b	$V_{\max}$, [%/min] ^c	$[\eta]_{120^\circ}$, [100.cm ³ /g] ^d	$M_{v\max}$. (10 ³) ^e
0 ^f	-	91,4	1,85	6,19	299,6
98/2	97,80/2,20	94,6	4,29	5,86	279,7
97/3	96,75/3,25	94,0	6,23	7,20	363,9
95/5	94,93/5,07	93,6	7,66	6,17	298,9
93/7	93,30/6,70	95,3	7,90	3,70	155,1
90/10	-	91,5	4,14	2,11	75,3

Температура на полимеризация 160° С; ^a Изчислено чрез 1Н ЯМР анализ; ^b Равновесна степен на превръщане; ^c Максимална скорост на полимеризация; ^dХарактеристичен вискозитет; ^eМаксимална молекулна маса; ^fN-ацетилкапролатам.

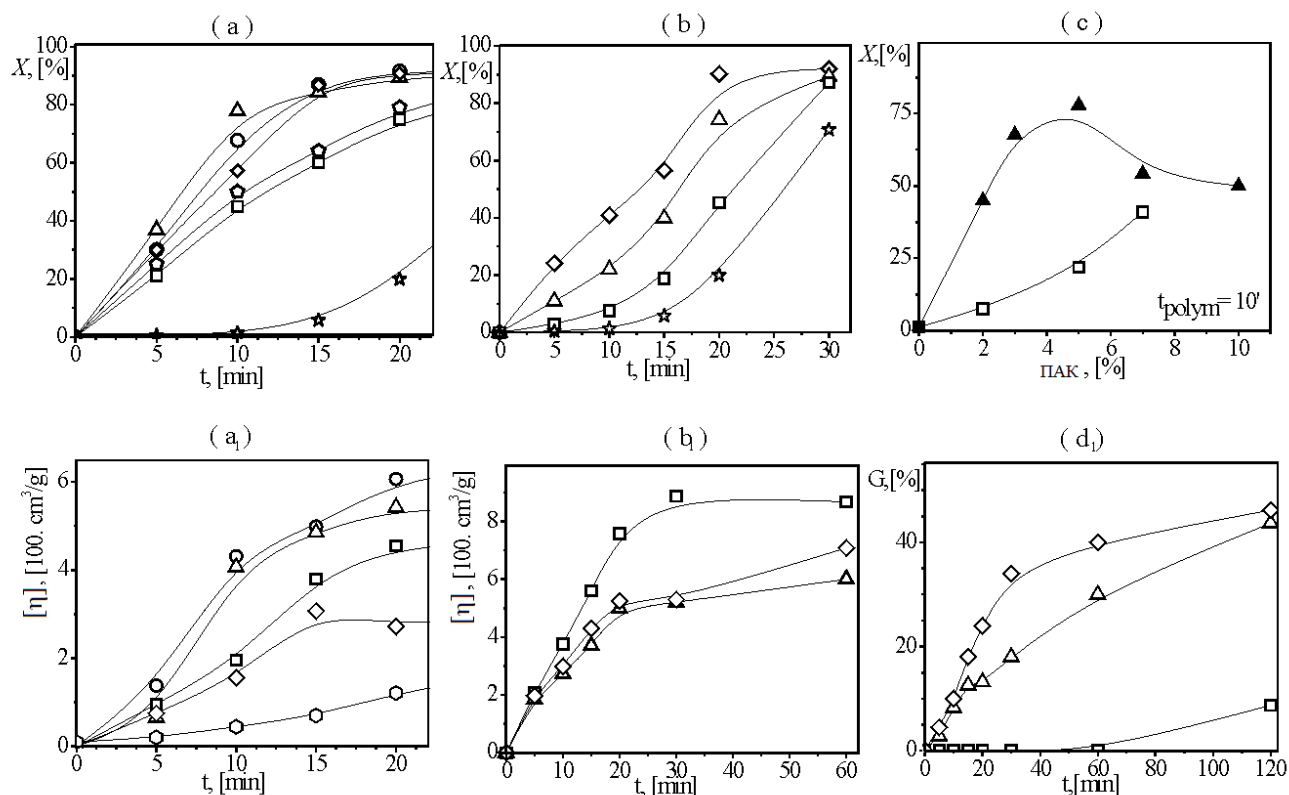
Таблица 2. Условия на полимеризация и характеристики на ХЛ/ППО съполимери, получени в присъствието на ПАК3800

ХЛ/ППО (мас/мас %)	X_{∞} , [%] ^e	$V_{\max}$, [%/min] ^b	$[\eta]_{120^\circ}$, [100.cm ³ /g] ^c	$M_{v\max}$. (10 ³) ^d	G, [%] ^e
98/2	95,3	2,98	7,54	385,8	8,7
95/5	94,8	4,16	5,59	262,9	43,7
93/7	94,3	4,28	5,80	276,1	46,2

Температура на полимеризация 160° С; ^a Равновесна степен на превръщане; ^b Максимална скорост на полимеризация; ^cХарактеристичен вискозитет; ^d Максимална молекулна маса; ^e Гел фракция.

Оптимални стойности на степента на превръщане и $V_{\max}$ се наблюдават в концентрационния интервал от 3 до 5 мас. % ПАК. С увеличаване концентрацията на активатора се наблюдава забавяне на скоростта, X и характеристичният вискозитет се понижават. Понижаването на стойностите на характеристичния вискозитет $[\eta]$ и съответно M_v с увеличаване на концентрацията на ПАК се дължи на протичането на странични реакции като разклоняване в резултат на преамидиране на основата на полимерни N-ацил аниони [2, 3], Клайзен тип кондензация [4], процес на деградиране и омрежване [4-8]. Понижаването на стойностите на $[\eta]$ е само привидно, т.к. разтворите на полимери с разклонени макромолекули имат по-нисък вискозитет от тези с линейни молекули, поради склонността им лесно да образуват глобули, имащи по-малко хидродинамично съпротивление при преминаване през капилярата на вискозиметъра. При участието на ПАК2000 не е наблюдавано образуването на гел фракция, вероятно е формирането на слабо разклонени структури, но реакции на омрежване не протичат. По- високата молекулна маса на ПАК 3800 води до увеличаване на вискозитета на полимеризационната среда и протичането на

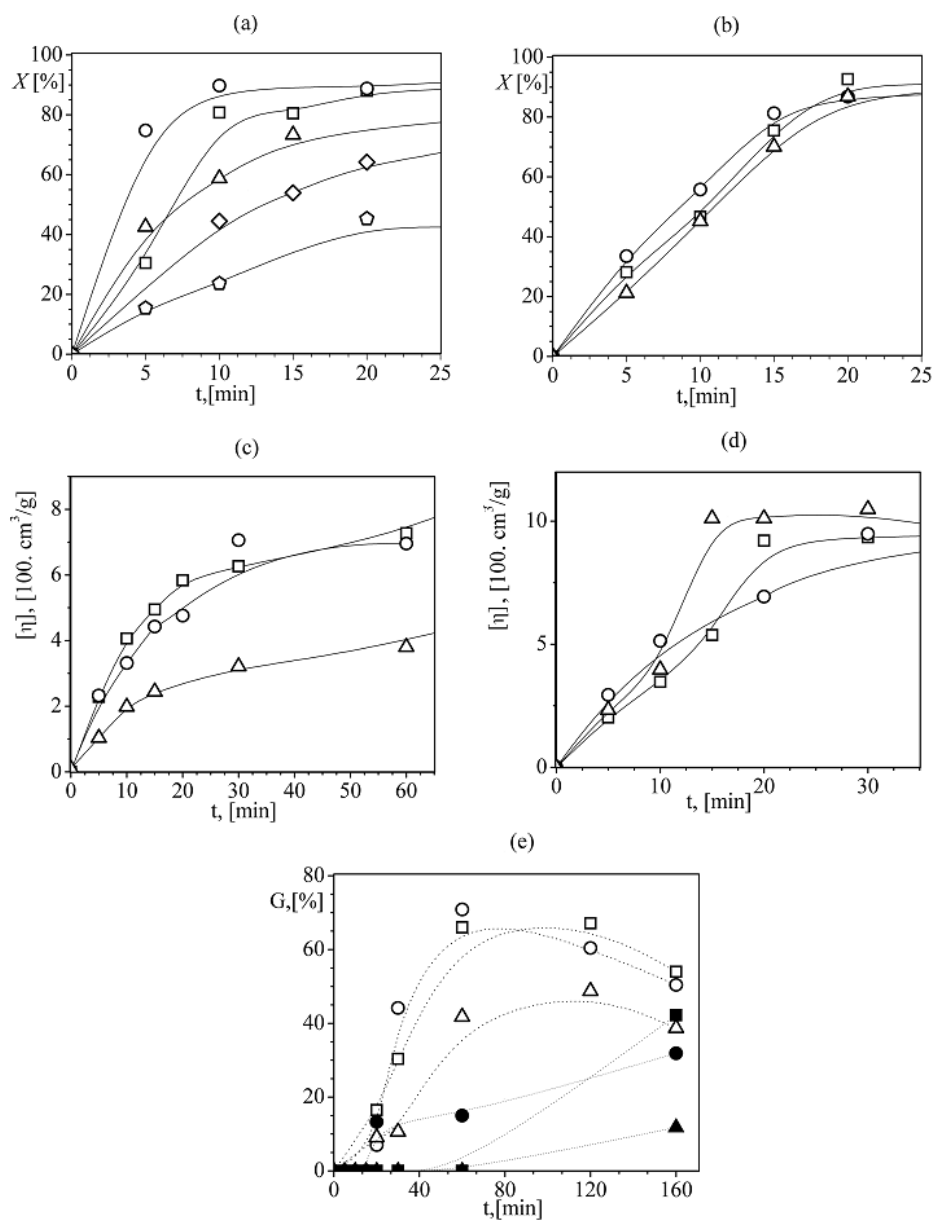
гореспоменатите странични реакции е застъпено в по-голяма степен. С повишаване концентрацията на ПАК3800 се увеличава и количеството на образувалата се гел фракция, докато стойностите на вискозиметричната молекулна маса/ $[\eta]$ привидно намаляват.



Фиг.6 Влияние на концентрацията и вида на използвания ПАК върху параметрите на полимеризация ($\square$ - 2, $\circ$ - 3, $\triangle$ - 5, $\diamond$ -7, $\triangle$ -10 мас.%), $T_p = 160^\circ \text{C}$. Степен на превръщане (X) спрямо времето на полимеризация в присъствието на ПАК2000 (а), ПАК3800 (б); Зависимост на степента на превръщане от концентрацията на ПАК при 10' минута от началото на полимеризацията ((с), $\blacktriangle$ -ПАК2000, $\square$ -ПАК3800); Изменение на характеристичния вискозитет с времето на полимеризация в присъствието на ПАК2000 (а₁) и ПАК3800 (б₁); Гел фракция (G) с времето на полимеризация в присъствието на ПАК3800 (д₁); За сравнение е използвана хомополимеризация на ХЛ в присъствието на N- Ацетилкапролактан ($\star$)

2.4 Степен на превръщане и кинетични особености на полимеризация при получаване на ДЛ/ ХЛ/ ППО съполимери

В присъствието на синтезираните ПАК съполимеризационният процес между хексанолактама и додекалактама протича с висока скорост, без индукционен период и с висока степен на превръщане. Процентният добив на получените съполимери нараства линейно с времето на полимеризация до достигането на равновесна стойност. Независимо от типа на използваният ПАК, достигната степен на превръщане е съизмерима за всички съполимеризации.



Фиг. 7 Влияние на концентрацията и вида на използвания ПАК върху параметрите на полимеризация ($\square$ - 5/95, $\circ$ -10/90, Δ -20/80, $\diamond$ - 50/50, $\triangle$ -64/36 ДЛ/ХЛ мас./мас. %), $T_p = 180^\circ \text{C}$. Зависимост на степента на превръщане (X) и характеристичния вискозитет (η) в присъствието на ПАК2000 (a,c), ПАК3800 (b,d); Гел фракция (G) с времето на полимеризация (e) в присъствието на ПАК 2000 ($\blacksquare$ - 5/95, $\bullet$ -10/90, $\blacktriangle$ -20/80 мас./мас.%) и ПАК 3800($\square$ - 5/95, $\circ$ -10/90, Δ -20/80 мас./мас.%)

От сметените кинетични криви на зависимостта на степента на превръщане (X) с времето на полимеризация (Таблица 3, Фиг. 7) се вижда, че при участието и на двата ПАК липсва индукционен период и се достига много висок добив за много кратък интервал от време (15'-20' мин.). Изключение правят тези с участие на ДЛ над 20 мас. %, при които степента на превръщане спада до 50%, а скоростта на реакцията до 0.23 %/мин (ХЛ/ДЛ=80/20 мас./мас.%)

при $T_p = 180^\circ\text{C}$. По всяка вероятност и в определена степен, полимеризацията на преобладаващия мономер ДЛ се възпрепятства термодинамично при тази температурата на полимеризация. От кинетичните криви може да се заключи, че полимерния активатор ПАК2000 е по-активен от ПАК3800, което се обяснява с по-малкия относителен дял на активните групи в ПАК3800.

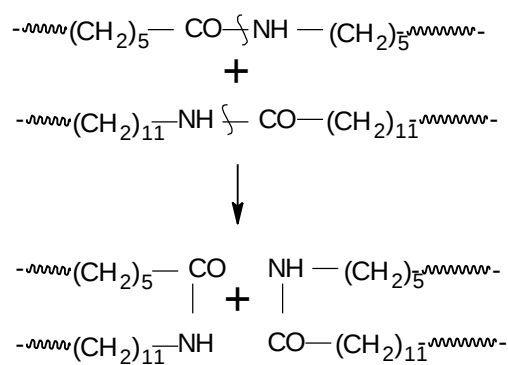
Таблица 3. Условия на полимеризация и характеристики на получените ХЛ/ДЛ/ППО терсъполимери

ДЛ/ХЛ, [мас/мас%]	ПАК	$X_{\max}$ [%] ^a	$V_{\max}$ [%/min] ^b	$[\eta]_{120'}$, [100.cm ³ /g] ^c	$M_{v\max}$. (10 ³) ^d	G, [%] ^e
5/95	ПАК 2000	91,9	6,10	6,55	322,1	42,2
10/90	ПАК2000	92,4	8,88	7,20	363,6	31,91
20/80	ПАК2000	89,12	4,66	6,31	307,0*	11,8
50/50	ПАК2000	83,9	3,20	2,92	-	9,2
64/36	ПАК2000	91,3	0,58	2,41	-	-
80/20	ПАК2000	50,07	0,23	2,02	63,7**	-
5/95	ПАК3800	93,86	4,75	6,42	314,2	54,0
10/90	ПАК3800	93,80	4,43	6,25	303,6	50,4
20/80	ПАК3800	90,66	4,23	7,50	383,5*	38,7

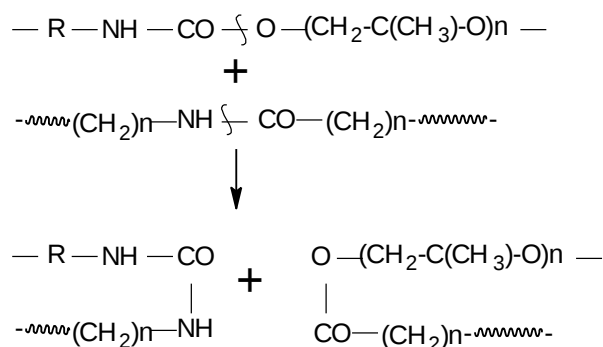
Температура на полимеризация 180°C ; ^a Равновесна степен на превръщане; ^b Максимална скорост на полимеризация rate; ^c Максимална молекулна маса; ^d Гел фракция;

* Стойностите на M_v са изчислени с използването на K и α за ПА-6, имат сравнителен характер;

** Стойностите на M_v са изчислени с използването на K и α за ПА-12, имат сравнителен характер;



преамидиране



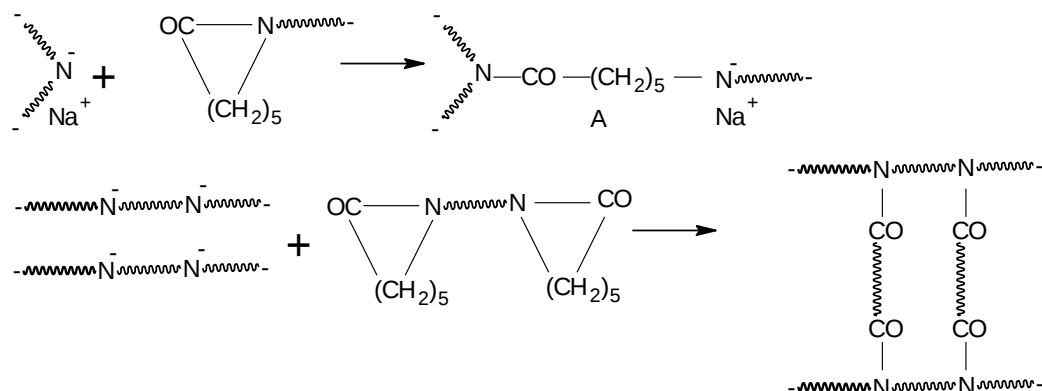
$n = 5, 11$

естерамидиране

Сх. 6 Странични реакции на основата на N-ацилиране на полимера и естерамидиране

До определена степен на превръщане стойностите на характеристичния вискозитет $[\eta]$ /вискозиметричната молекулна маса са пропорционални на скоростта на полимеризация. След 20'-та минута, по всяка вероятност, започват да протичат странични реакции, реакции на

омрежване и разклонение (Фиг.7), което води до привидно понижаване на стойностите на характеристичния вискозитет $[\eta]$ и вискозиметричната молекулна маса (M_v) (Таблица 4, Фиг.7).



Сх. 7 Странични реакции, водещи до формиране на разклонени и омержени структури.

Най-вероятно това се дължи на протичането на странични реакции като разклоняване: преамидиране на основата на полимерни N-ацил аниони [2, 3], Клайзен тип кондензация [4], процес на деградиране и омержване (Сх.6,7) [4-8].

С увеличаване на концентрацията на ДЛ в изходната полимеризационна смес се наблюдава намаляване на гел фракцията. Определящ фактор за участието на активните структури в странични реакции е относителния дял на амино групи в лактамните мономери и в нарастващата полимерна верига. При ДЛ съотношението NH/CH е двойно по-малко отколкото при ХЛ и е логично да се очаква, че протичат по-малко странични реакции, в това число и реакции на омержване.

3. Изследване на надмолекулните структури и физико-механичните отнасяния на синтезираните ХЛ/ППО и ДЛ/ХЛ/ППО съполимери

3.1 Диференциална сканираща калориметрия (ДСК)

3.1.1 Диференциална сканираща калориметрия на съполимери на ХЛ/ППО

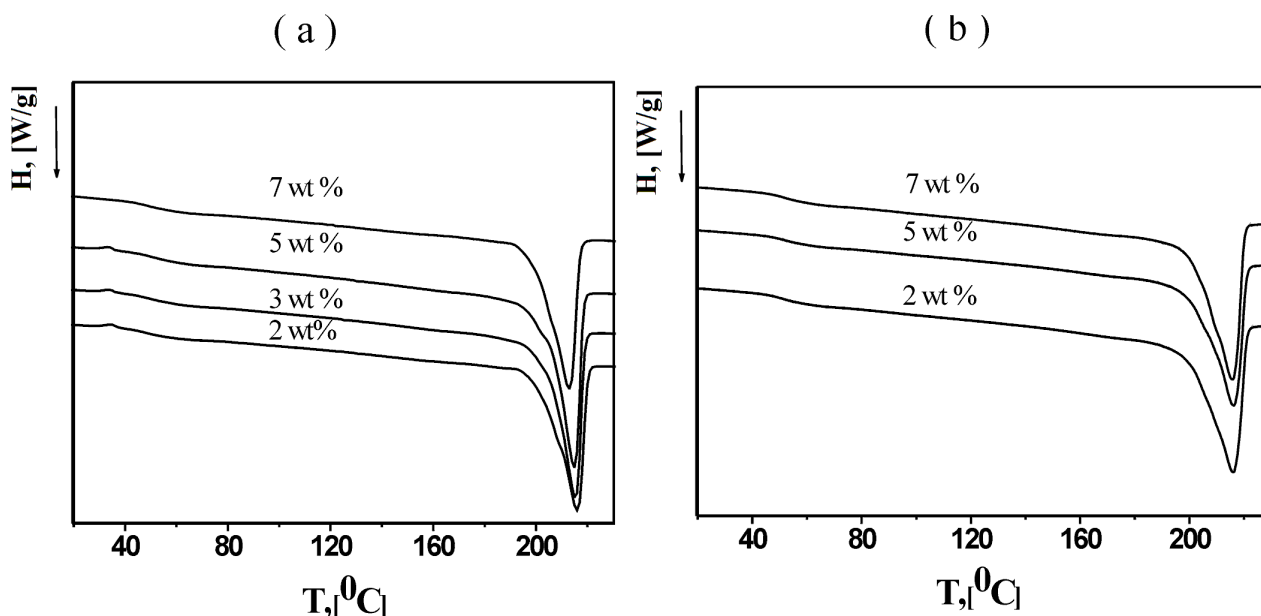
Данните от направените ДСК изследвания на съполимерите на ХЛ/ППО в температурния интервал между -50 и 250°C показват ендотермичен максимум при температура около 219°C , съответстващ на температурата на топене (T_m) на ПА-6 хомополимера. С увеличаване количеството на използваните ПАК се наблюдава леко понижаване на T_m и при първия и втория цикъл на нагряване, съответно в границите ($216-226^{\circ}\text{C}$) и ($214-219^{\circ}\text{C}$). Изследванията показаха понижение на енталпията на топене (ΔH_m), което недвусмислено показва намаляване на степента на кристалност на съполимерите с включването на еластичен ППО сегмент. На ДСК-грамите се наблюдава само една T_g , което предполага добра съвместимост между поли(пропилен оксидните) и полиамидните сегменти в аморфните области на съполимерите, дължащо се най-вероятно на връзки между NH-

групите на твърдия блок и етерната група на мекия полиетерен сегмент. Данните показват, че изменението на T_m и T_g е в тесни граници и е в зависимост от концентрацията на полимерния активатор.

Таблица 4. ДСК данни за ХЛ/ППО съполимери, получени при различна концентрация на полимерния активатор

ХЛ/ППО (мас/мас %)	ПАК	T_g'' [°C] ^a	T_m' [°C] ^b	α' , [%] ^c	T_m'' [°C] ^d	α'' , [%] ^e
100/0 ^f	-	53,3	220,1	32,6	218,8	24,8
98/2	ПАК 2000	47,7	221,0	26,2	214,4	18,7
97/3	ПАК 2000	45,2	216,0	20,7	214,2	18,6
95/5	ПАК 2000	44,8	216,9	24,1	214,4	18,7
93/7	ПАК 2000	49,4	216,9	25,1	212,9	19,1
98/2	ПАК3800	51,5	225,7	25,7	216,2	16,9
95/5	ПАК3800	52,1	224,3	32,5	216,4	15,3
93/7	ПАК3800	51,6	222,3	31,5	216,0	15,5

Температура на полимеризация 160° С ^a Температура на встъкляване; ^b Температура на топене (I нагряване); ^c Степен на кристалност (I нагряване); ^d Температура на топене (II нагряване); ^e Степен на кристалност (II нагряване); ^f N-ацетилкапролактан.



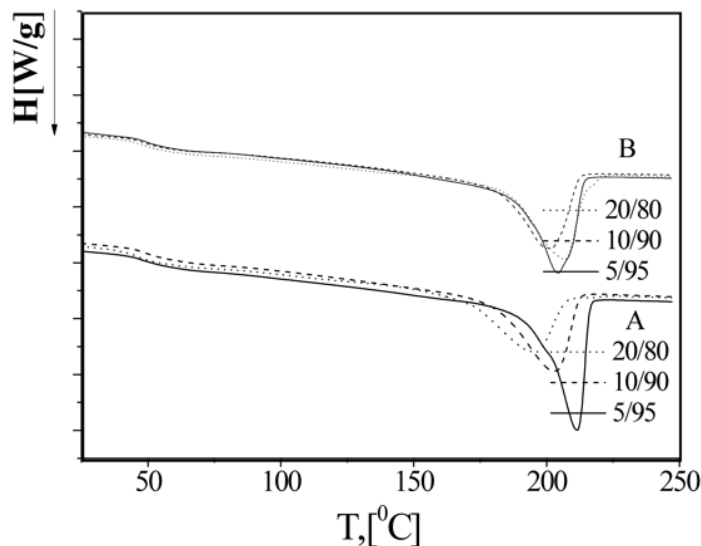
Фиг.8 ДСК термограми на ХЛ/ППО съполимери, получени с участието на ПАК 2000 (a) и ПАК 3800 (b) от втори цикъл на нагряване.

От направения ДСК анализ на получените ХЛ/ППО съполимери следва да се заключи, че използването на ПАК2000 и ПАК3800 като полимерни активатори на анионната полимеризация на ХЛ и въвеждането им в полимерната верига води до понижение на

температурата на встъкляване на съполимера и следователно до подобряване в известна степен на еластичните свойства на полиамида.

3.1.2. Диференциална сканираща калориметрия на съполимери на ДЛ/ХЛ/ППО

Установено бе, че с увеличаване съдържанието на ДЛ, температурата на встъкляване и температурата на топене се понижават, което се обяснява с по-ниските температури на встъкляване и топене на ПА-12 и ППО (Фиг.9, Таблица 5). Като цяло се наблюдава понижаване на T_g , T_m с увеличаване съдържанието на ДЛ звена, което се обяснява с по-ниските стойности на тези величини за чистия ПА-12. От направените изчисления се вижда, че с увеличаване съдържанието на ДЛ в съполимерите, тяхната степен на кристалност намалява линейно, а от там и температурата им на топене. Допълнително включените ППО структурни звена в главната полиамидна верига играят ролята на пластификатор. Понижаването на температурата на встъкляване говори за съвместимост на сегментите в аморфната област.



Фиг.9 ДСК термограми- втори цикъл на нагриване на ДЛ/ХЛ/ППО съполимери, получени с участието на ПАК2000 (А- 5/95, 10/90, 20/80 ДЛ/ХЛ мас./мас%;) и ПАК3800 (В-ДЛ/ХЛ мас./мас%: 5/95; 10/90; 20/80) в различна концентрация на ДЛ в началната полимеризационна смес

Кривите на топене са еднозначно мономодални, всички съполимери показват само един ендотерм на топене, свидетелстващ за случайния характер на съполимерите [11-13]. Разширяването на температурния диапазон на топене говори за понижаване на степента на кристалност и разширяване на параметрите на кристалната решетка. Степента на кристалност на съполимерите (5/95, 10/90, 20/80 ДЛ/ХЛ мас./мас%) е изчислена въз основа

на енталпията на топене, съответстваща на идеален кристал на ПА-6 (230 J/g) [9]. Енталпията на топене на идеална кристална структура на ПА-12 (246 J/g) [10] е вземана предвид при изчисляване на степента на кристалност на съполимерите с 80% съдържание на ДЛ.

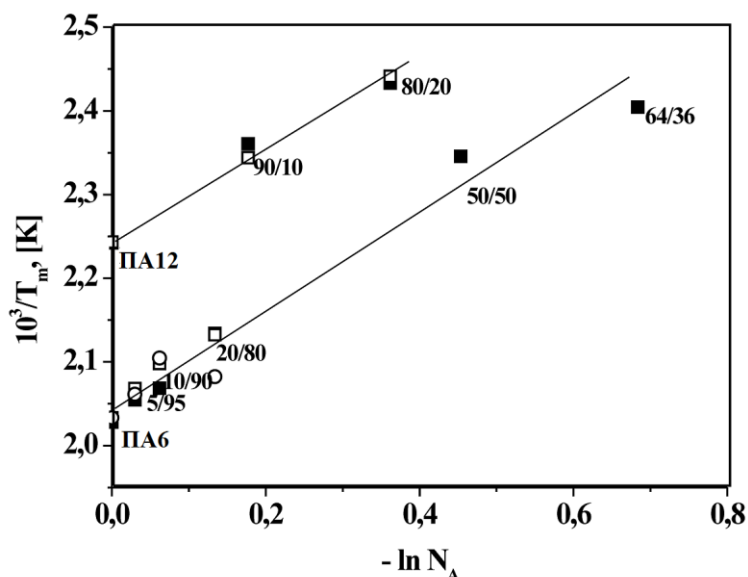
Таблица 5. ДСК данни за ДЛ/ХЛ/ППО съполимери

ДЛ/ХЛ [мас/мас %]	ПАК	T _g , [°C] ^b	T _m ', [°C] ^c	α', [%] ^d	T _m '', [°C] ^e	α'', [%] ^f
0/100,ПА-6 ^a	-	51,9	220,1	32,6	218,8	24,8
100/0,ПА-12 ^{a*}	-	32,0	173,0	14,1	172,8	11,0
5/95	ПАК2000	51,7	213,7	18,5	210,5	13,8
10/90	ПАК2000	48,9	210,4	17,7	203,6	14,1
20/80	ПАК2000	47,9	202,1	21,7	195,9	10,1
50/50	ПАК2000	36,4	159,9	-	-	-
64/36	ПАК2000	33,8	142,9	-	-	-
80/20	ПАК2000	27,1	138,0	18,9	136,6	13,8
5/95	ПАК3800	51,4	219,4	33,1	212,1	12,6
10/90	ПАК3800	52,8	213,2	24,3	202,1	10,8
20/80	ПАК3800	48,5	218,7	27,5	207,2	13,1

Температура на полимеризация 180° С; ^a N-ацетилкапролактam; * Температура на полимеризация 210°С. Температура на полимеризация ; ^b Температура на встъкляване; ^c Температура на топене (I нагриване) ; ^d Степен на кристалност (I нагриване); ^e Температура на топене (II нагриване); ^f Степен на кристалност (II нагриване).

Степента на кристалност на съполимерите се понижава с увеличаване съдържанието на ДЛ. При съполимерите, синтезирани с еквимолно съотношение на лактамите в полимеризационната смес и тези с лактамна смес ДЛ/ХЛ 50/50 мас. % при втори цикъл на нагриване отсъства ендотермичен максимум, което говори за високо съдържание на аморфна фаза в полимера. Първоначално включването на ДЛ дълги метиленови звена увеличава разстоянието между амидните групи, участващи в образуването на Н- мостове като се увеличава подвижността на веригите. Следователно това повлиява в някаква степен дестабилизирането на кристалните ламели и вероятно се изразява в разширяване на дисперсията на ламелната дебелина. Направените изчисления показват, че с увеличаване съдържанието на ДЛ в съполимерите, тяхната степен на кристалност намалява линейно, а от там и температурата им на топене.

Получените ДСК резултати за съполимерите са заместени в уравнението на Флори (Фиг.10), корелираща реципрочната термодинамична температура на топене ($10^3/T_m$) с логаритмичната молекулна фракция ($-\ln NA$) на преобладаващия компонент (ХЛ или ДЛ) в съполимера, изразяваща се в две криви. Съгласно теорията на Флори за теоретично предсказване на свойствата на кристалните полимери [14], съдържащи съмономер и прилагана в литературата за подобни ПА- 6/12 съполимерни системи [12], при преобладаване на ХЛ, съполимерите се характеризират с температура на топене близка до тази за ПА-6, а при преобладаване на ДЛ- съответно до тази за ПА-12.



Фиг. 10 Зависимост на Флори (термодинамична температура на топене ($10^3/T_m$); логаритмичната молекулна фракция ($-\ln N_A$) на преобладаващия компонент (ХЛ или ДЛ) в ДЛ/ХЛ/ППО съполимерите; ДЛ/ХЛ/ПАК 2000 -■- T_m' , -□- T_m'' ; ДЛ/ХЛ/ПАК 3800 -○- T_m'')

3.2 Широкоъглова рентгенова дифракция (ШЪРР)

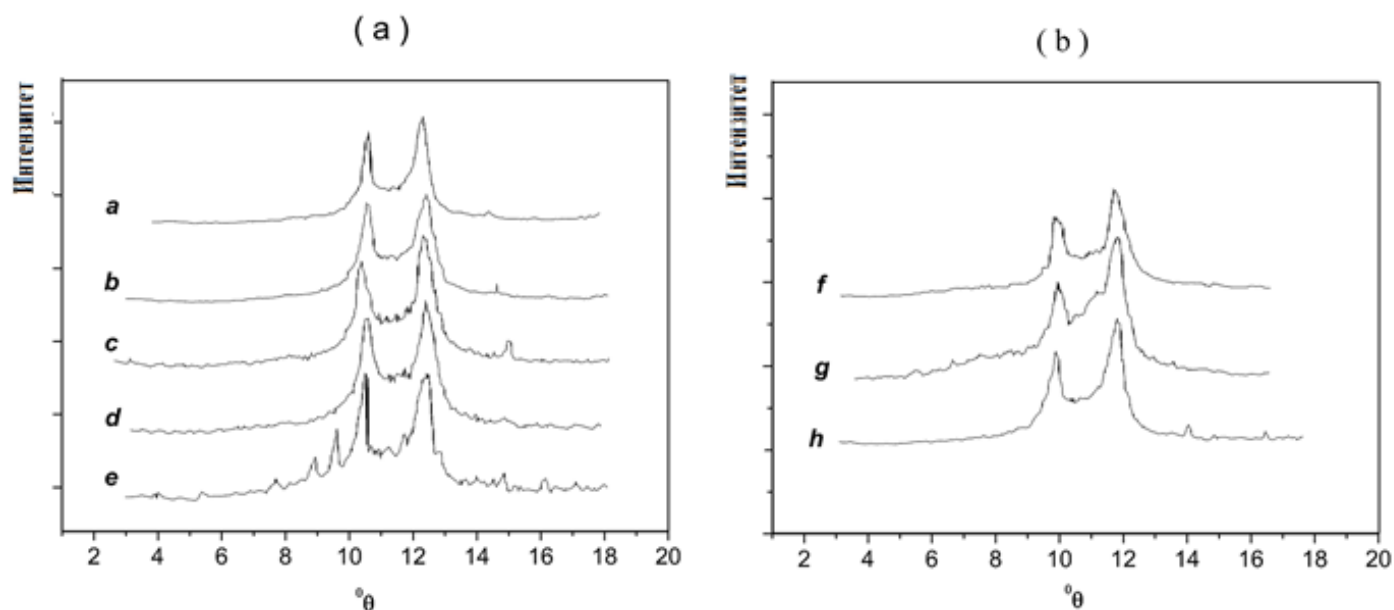
3.2.1. Широкоъглова рентгенова дифракция на ХЛ/ППО съполимери

ШЪРР изследванията показват, че при установените условия на полимеризация и кристализация, полиамидите, получени с различни концентрации на ПАК2000 и ПАК3800, имат характерни рефлексии за α -модификация на кристалната решетка на ПА-6 (между $\theta = 9,0-10,0^\circ$ и $\theta = 11,5-12,0^\circ$, Фиг. 11).

Таблица 6. Влияние на вида и концентрацията на полимерния активатор върху степента на кристалност на съполимерите на ХЛ/ППО.

ХЛ/ППО (мас/мас %)	ПАК	$\alpha_{\text{ШЪРР}}, [\%]^a$
0/100 ^b	-	38,5
98/2	ПАК2000	32,3
97/3	ПАК2000	31,8
95/5	ПАК2000	31,4
93/7	ПАК2000	28,8
90/10	ПАК2000	24,7
98/2	ПАК3800	31,8
95/5	ПАК3800	26,3
93/7	ПАК3800	26,9

Температура на полимеризация 160°C ; ^a Степен на кристалност по ШЪРР; ^b N-ацетилкапролактан.



Фиг. 11 ШЪРР спектри на съполимери на ХЛ/ППО, синтезирани при различно съотношение на ХЛ/ПАК2000 ((a)98/2 ,(b) 97/3, (c) 95/5,(d) 93/7,(e) 90/10 мас./мас. %) и ХЛ/ПАК3800 ((f) 98/2, (g) 95/5, (h) 93/7 мас./мас. %)

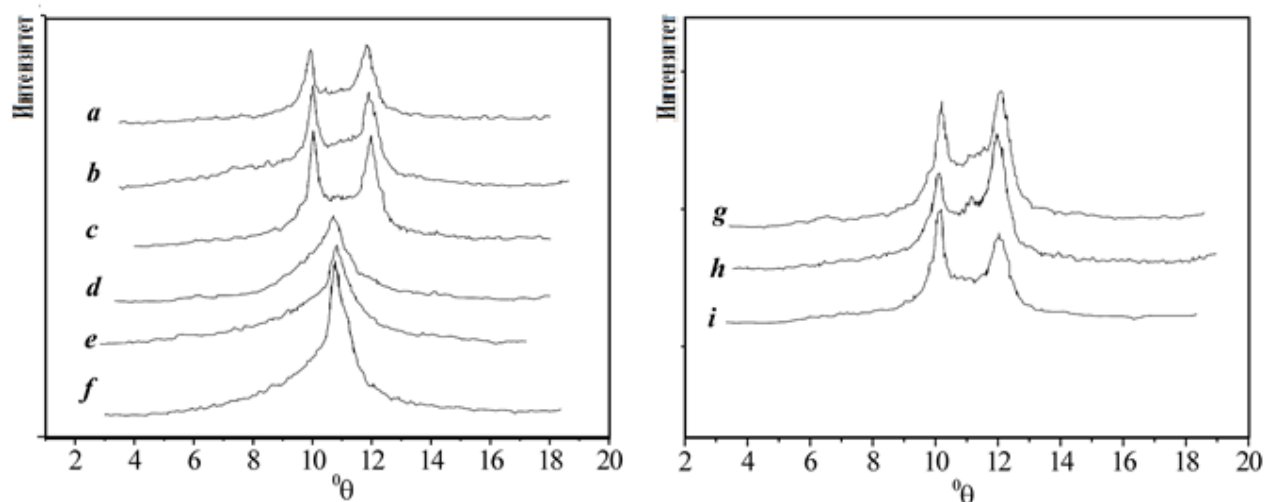
От снетите ШЪРР спектри беше изчислена степента на кристалност ($\alpha_{\text{ШЪРР}}$) на получените съполимери. ХЛ/ППО съполимерите притежават по-ниска степен на кристалност от чистия ПА-6 хомополимер. С повишаване концентрацията на ПАК от 2 до 10 мас. %, степента на кристалност се понижава. Кристалността на съполимера се дължи предимно на склонността на твърдия ПА сегмент частично да кристализира и формира характерната за ПА-6 α - кристална модификация.

3.2.2. Широкоъглова рентгенова дифракция на съполимери на ДЛ/ХЛ/ППО

ШЪРР спектрите на съполимерите показаха наличието на α - моноклинна модификация (Фиг.12), която се характеризира с два основни рефlekса: α_1 при дифракционен ъгъл (θ) = (9-10°) и α_2 при дифракционен ъгъл (θ) =(11.5-12°). При висока концентрация на ДЛ (над 60 мас%) съполимерите се характеризират с γ -модификация при дифракционен ъгъл θ = 11,0. От снетите ШЪРР спектри бе изчислена степента на кристалност $\alpha_{\text{ШЪРР}}$ на получените съполимери (Табл.7).

При съполимеризация на ХЛ,ДЛ с ППО2000 при повишаване на съдържанието на ДЛ се предполага увеличаване на дефектите в кристалната решетка на ПА-6, което от своя страна рефлектира върху степента на кристалност. Изместването на рефлексите за α - модификация се обяснява с принудително вграждане на ДЛ звена в кристала. При чистия ПА-12 е налице само γ - модификация. Данните от ШЪРР сочат, че с повишаване количеството на поли-ДЛ звена в съполимера степента на кристалност се понижава, като тя е най-ниска при

съотношение ДЛ/ХЛ в полимеризационната смес 64/36 мас./мас%, близко до еквимолното на лактамните звена в съполимера.



Фиг. 12 ШБРР спектри на съполимери на ДЛ/ХЛ/ППО, синтезирани с ПAK 2000 (ДЛ/ХЛ: (a) 5/95, (b) 10/90, (c) 20/80, (d) 64/36, (e) 80/20, (f) 100/0 мас./мас.% ПА-12 хомополимер) и ПAK3800 (ДЛ/ХЛ: (g) 5/95, (h) 10/90, (i) 20/80 мас./мас.%)

Таблица 7. Влияние на полимерния активатор върху степента на кристалност на съполимерите на ДЛ/ХЛ/ППО

ДЛ/ХЛ [мас/мас %]	ПАК	$\alpha_{\text{ШБРР}}$ [%] ^a	$d_{(200)}^b / d_{(002+200)}^c$, [Å]	$d_{(100)}^d$, [Å]
0/100, ПА-6 ^e	-	38,7	4,44 / 3,73	
100/0, ПА-12 ^{e*}		36,5		4,07
5/95	ПАК2000	32,4	3,75 / 4,46	
10/90	ПАК2000	31,1	4,07 / 4,43	
20/80	ПАК2000	27,9	3,70 / 4,43	
64/36	ПАК2000	19,2	-	4,15
80/20	ПАК2000	24,1	-	4,11
5/95	ПАК3800	28,6	3,67 / 4,35	
10/90	ПАК3800	28,6	3,72 / 4,39	
20/80	ПАК3800	26,3	3,42 / 4,35	

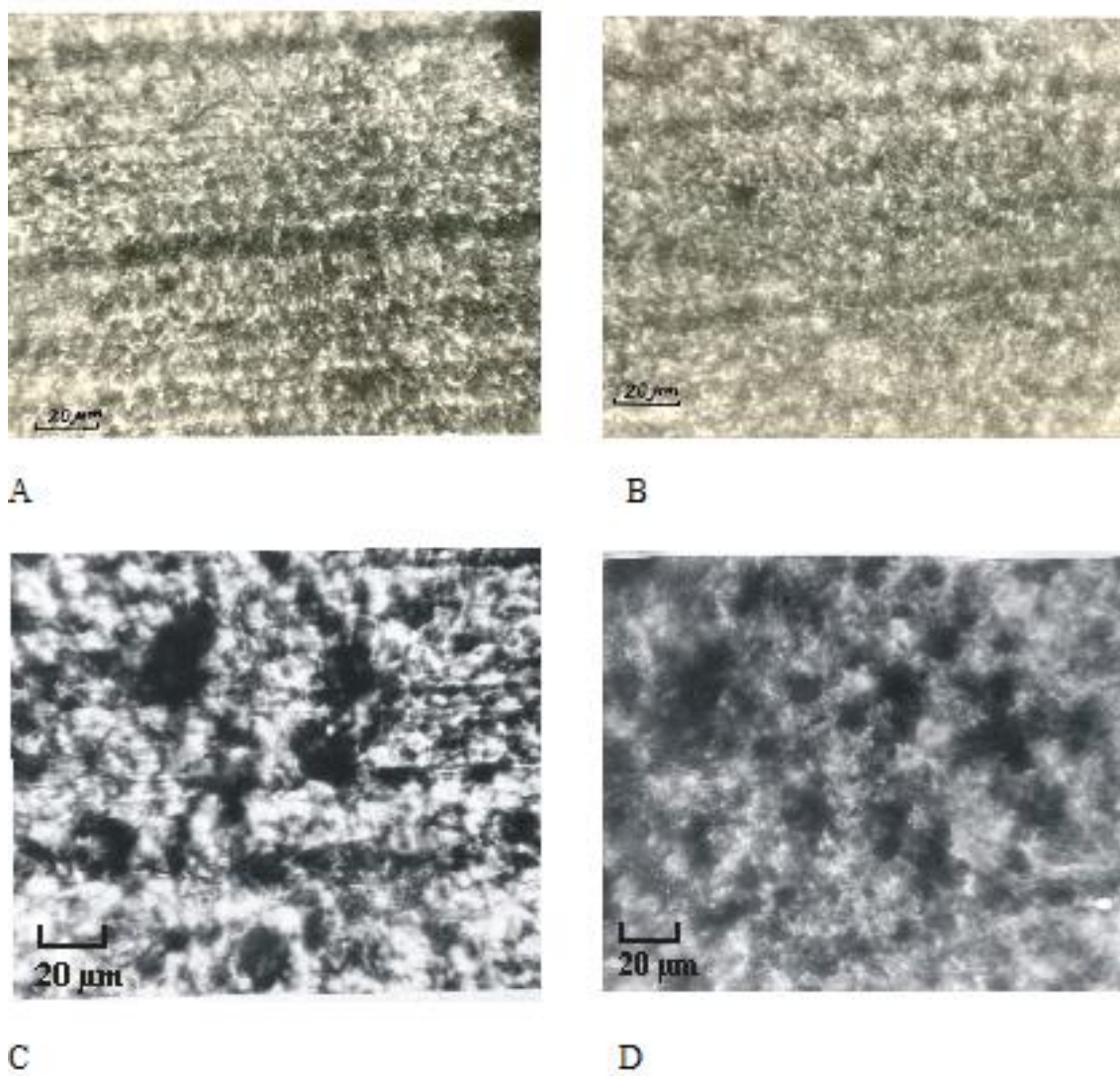
Температура на полимеризация 180° C : ^aСтепен на кристалност; ^b d_{200} рефлекс и ^c $d_{(002+200)}$ рефлекс (α -моноклинна кристална модификация); ^d; $d_{(100)}$ рефлекс (γ - хексагонална кристална модификация); ^e N-ацетилкапролактam, *Температура на полимеризация 210° C.

Тези резултати изцяло кореспондират с направените изводи от резултатите при ДСК изследванията за степен на кристалност и изведената зависимост по Флори (Фиг.10).

3.3. Светлинна микроскопия

3.3.1. Светлинна микроскопия на съполимери на ХЛ/ППО

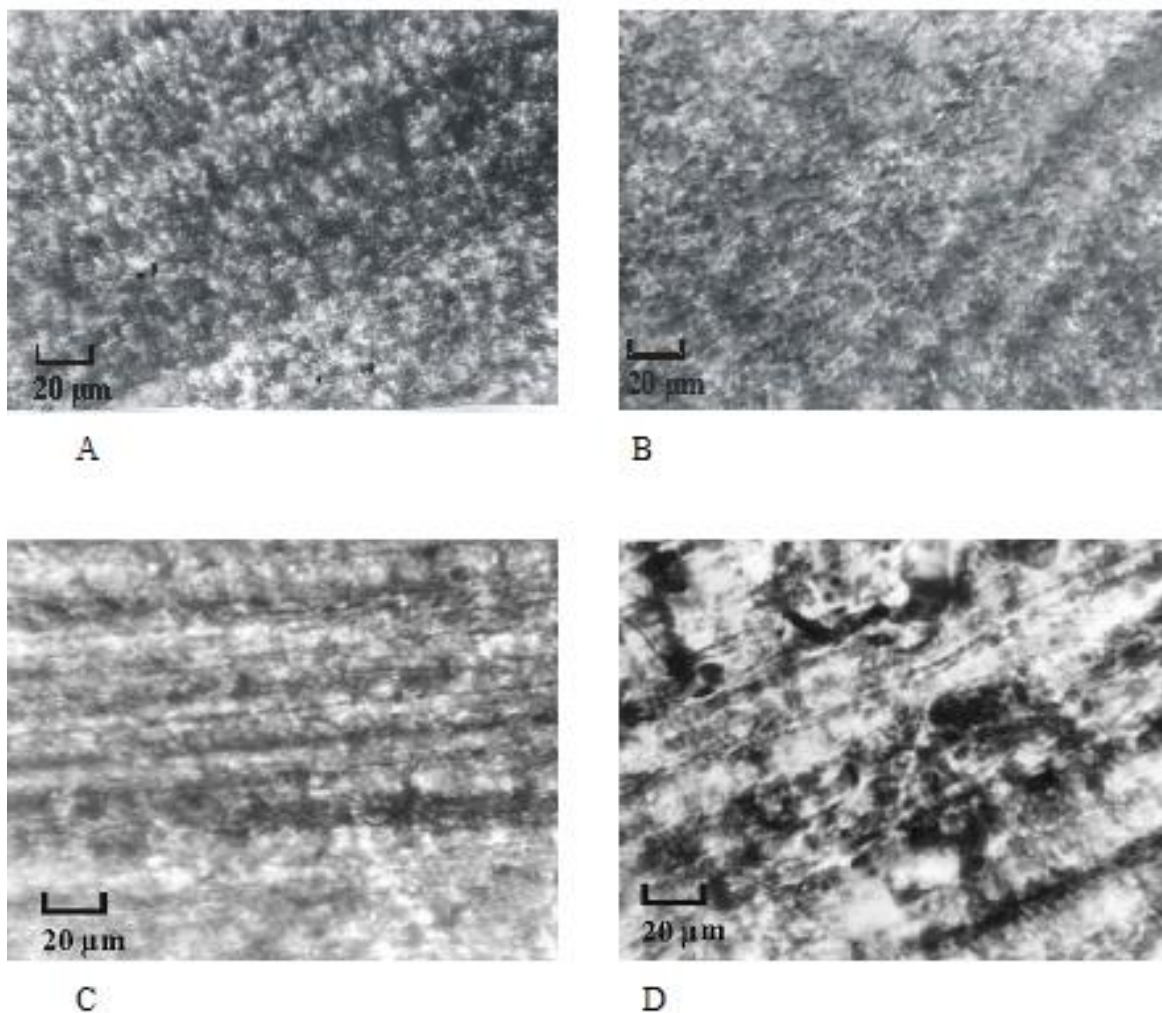
При проведените изследвания със съполимери на ПА-6, получени с различна концентрация на ПАК2000 и ПАК3800 на оптичен микроскоп в поляризирана светлина са установени сферолитоподобни структури (Фиг. 13), равномерно разпределени и преобладаващи пред аморфната фаза. Големината на сферолитите намалява с увеличаване количеството на включените ППО сегменти и е в пряка зависимост с понижението на степента на кристалност. Дефектирането на кристалната структура е изразено по-ясно при повишаване молекулната маса на полимерния активатор ПАК3800. С увеличаване съдържанието на ППО в съполимера се наблюдава прегрупиране на полиетерните домени и увеличаване на аморфната фаза. Рентгенографските изследвания потвърдиха тези резултати.



Фиг. 13 Микроскопски снимки в поляризирана светлина на ХЛ/ПАК2000 съполимери: (A) , 95/5 мас./мас%; (B), 90/10 мас./мас%; и на ХЛ/ПАК3800 съполимери: (C), 95/5 мас./мас%; D, 93/7 мас./мас%

3.3.2. Светлинна микроскопия на съполимери на ДЛ/ХЛ/ППО

При изследванията на съполимерите на ДЛ/ХЛ/ППО, получени с оптичен микроскоп в поляризирана светлина се наблюдава дисперсната фаза на ППО, равномерно разпределена в непрекъснатата полиамидна матрица. С увеличаване съдържанието на ППО или ДЛ звена в съполимера се наблюдава значително преразпределение на аморфната фаза, характеризиращо се и с по-ниска степен на кристалност (Фиг.14).



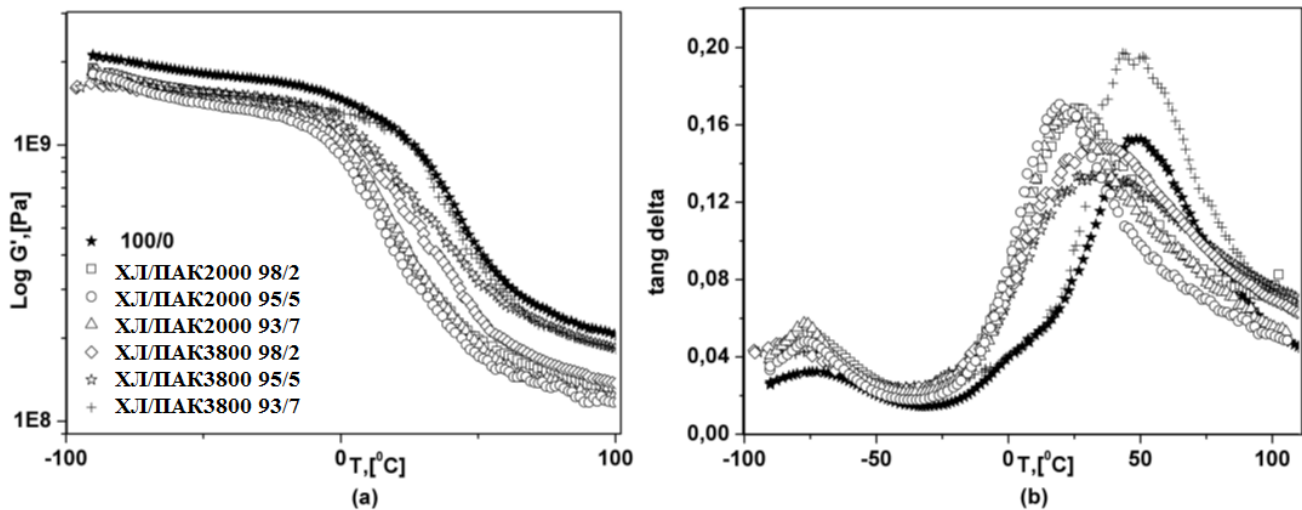
Фиг.14 Микроскопски снимки в поляризирана светлина на ДЛХЛ/ПАК2000 съполимери, ДЛ/ХЛ мас./мас%: (A) , 5/95; (B), 20/80; на ДЛ/ХЛ/ПАК3800 съполимери, ДЛ/ХЛ мас./мас.%: (C), 5/95;(D), 10/90

Дефектирането на кристалната структура е изразено още по-ясно при повишаване на молекулната маса на полимерния активатор ПАК3800. Аморфната фаза нараства и отчетливо се локализира между кристалните ламели. Данните от рентгенографските изследвания корелират изцяло с тези резултати.

3.4 Динамичен термичен механичен анализ (ДТМА)

3.4.1. Динамичен термичен механичен анализ на съполимери на ХЛ/ППО

Динамичният термичен механичен анализ е метод, чрез който се регистрират релаксационните преходи, които възникват в даден полимер, в широк температурен интервал, при прилагане на постоянно динамично напрежение. Този метод е особено подходящ за изучаване на фазовата структура на съполимерите.



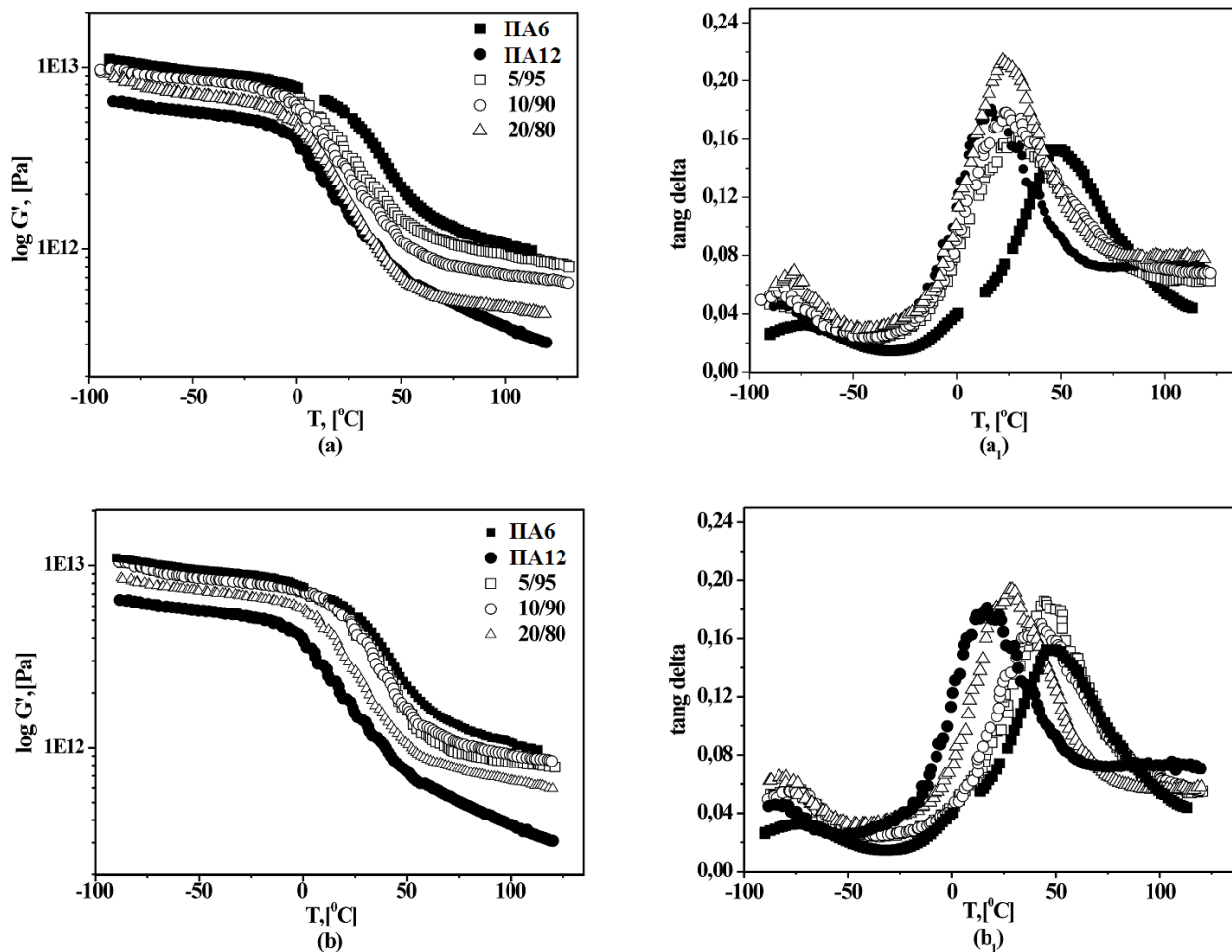
Фиг.15 Изменение на модула на натрупване (G') и тангенса на механичните загуби ($\tan \delta$) на съполимерите на ХЛ/ПАК. Резултатите от анализа на ПА-6 (-*) са използвани за сравнение

Проведените изследвания на ХЛ/ППО съполимерите в температурния диапазон от -100 до 120°C, показаха наличието на два релаксационни прехода. В резултатите от ДТМА (Фиг.15) се вижда, че няма значително изменение в температурата на механично встъкляване, отчетена чрез максимума на тангенса на механичните загуби, съответстващ на α -релаксационния преход. При всички съполимери той се измества с 15° към по-ниските температури, като същевременно интензитетът на α -пика се повишава. Това от една страна може да се дължи на понижаването на степента на кристалност, а от друга страна на пластифициращия ефект на полиетерните сегменти. Наблюдава се и β -релаксационен преход, дължащ се на частичната сегментна подвижност на несвързани с водородни връзки амидни групи в аморфните области от една страна, а от друга тази релаксация вероятно се припокрива с α -релаксационния преход на полиетерните блокове [15]. В стойностите на модула на натрупване G' не се наблюдава съществено изменение. При всички съполимери G' е с по-ниски стойности, поради еластифициращия ефект, дължащ се на ППО сегменти. Съполимерите с ПАК3800 показват малко завишени стойности на G' , които се дължат на съдържашата се омрежена фракция (Фиг.6, Таблица 3.).

Получените данни са в корелация с тези от ДСК изследванията и доказват, че въвеждането на ППО сегменти в полимерната верига води до подобряване на еластичните отнасяния на полиамида.

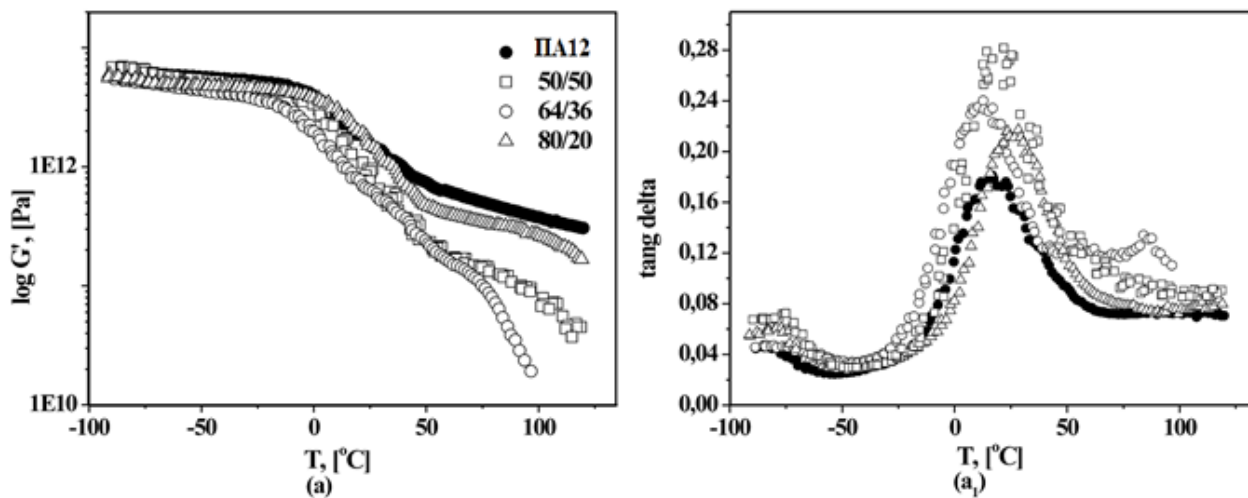
3.4.2. Динамичен термичен механичен анализ на съполимери на ДЛ/ХЛ/ППО

Резултатите от проведените ДМТА изследвания на съполимерите на ДЛ/ ХЛ/ ППО, в температурния интервал от -90 до 120°C показват понижение в модула на натрупване G' с включването на ППО в полиамидната верига и с повишаване съдържанието на ДЛ звена в съполимера (Фиг. 16- 18). Като цяло, кривите следват еднаква зависимост и при участие на до 10 мас. % ДЛ в полимеризацията, съполимерите са със свойства- модул на натрупване G' и степен на кристалност близки до тези на ПА-6. Това илюстрира оптимизирана подвижност на полихексанолактамните вериги, съдържащи полиетерни и ДЛ сегменти.

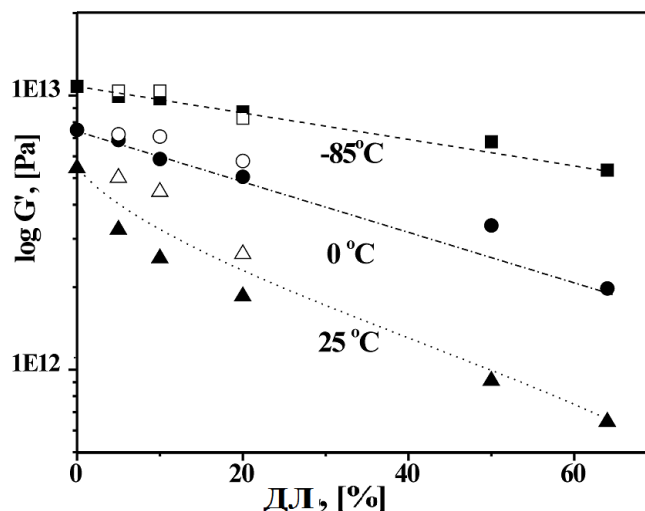


Фиг. 16 Изменение на (G') и ($\tan \delta$) на съполимерите на ДЛ/ХЛ/ППО: ПАК2000 (а, а₁); ПАК3800 (b, b₁) с промяна на температурата. Резултатите от анализа на ПА-6 и ПА-12 са използвани за сравнение

При всички съполимери (Фиг.16,17) се наблюдава наличието на два релаксационни прехода, α и β -преход. С увеличаване съдържанието на ДЛ звена в съполимера, температурата на механично встъкляване, отчетена чрез максимума на тангенса на механичните загуби, съответстващ на α - релаксационния преход (от 15 до 55 °C) се измества към по- ниските температури и се разполага между α - релаксационните преходи на ПА-6 и ПА-12 хомополимери, като същевременно интензитетът на α - пика се повишава, вероятно поради увеличаване на аморфната фаза и пластифициращия ефект на ППО.

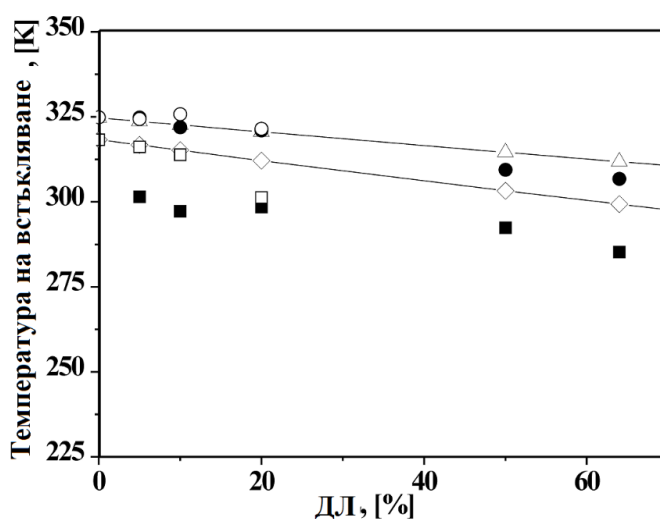


Фиг. 17 Температурна зависимост на (G') и $\tan \delta$ на съполимерите на ДЛ/ХЛ/ППО, синтезирани в присъствието на ПАК2000 и при високи концентрации на ДЛ. Резултатите от анализа на ПА-12 са използвани за сравнение



Фиг.18 Зависимост на (G') от концентрацията на ДЛ при различни температури (■ ДЛ/ХЛ/ПАК 2000, □ ДЛ/ХЛ/ПАК 3800 при -85 °C; • ДЛ/ХЛ/ПАК 2000, ○ ДЛ/ХЛ/ПАК 3800 при 0°C; ▲ ДЛ/ХЛ/ПАК 2000, △ ДЛ/ХЛ/ПАК 3800 при 25°C)

На Фиг. 19 може да се види, че температурата на встъкляване, определена чрез ДСК и от ДТМА еднозначно се понижава и в зависимост от композицията на съполимера, стойностите са разположени между тези, характерни за ПА-6 ($T_{g\text{ДСК}} = 51,7\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tan\delta_{(\alpha)} = 45,3^{\circ}\text{C}$) и ПА-12 ($T_{g\text{ДСК}} = 32,0\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tan\delta_{(\alpha)} = 16,6\text{ }^{\circ}\text{C}$). Погледнато през зависимостта по Фокс, моделираща температурата на встъкляване в зависимост от композицията на съполимера [16], т.е. съотношението ДЛ/ХЛ, графиките показват наличие на съвместимост между различните ПА сегменти. Настоящите, както и предишно публикувани резултати на ДЛ/ХЛ съполимери [12,17] показват, че температурата на встъкляване се понижава до стойности по-ниски от тези за хомополимерите, с минимум при еквимолно ДЛ/ХЛ съотношение, където именно е региона за смяна на кристалната модификация.



Фиг. 19 Температура на встъкляване, определена чрез ДСК (●ДЛ/ХЛ/ПАК 2000, ○ ДЛ/ХЛ/ПАК 3800) и ДТМА (■ДЛ/ХЛ/ПАК 2000, □ ДЛ/ХЛ/ПАК 3800) на съполимерите спрямо концентрацията на ДЛ; Температура на встъкляване, определена по Фокс [16] (-Δ- за ДСК; -◇- за ДТМА), респективно с използване на ДСК и ДТМА данните за хомополимерите ПА-6 и ПА-12

Допълнителното понижение в температурата на встъкляване може да се обясни и с пластифициращия ефект на ДЛ и полиетерните сегменти, заедно с понижената кристалност на съполимерите. Тъй като при използването на ПАК3800 образуването на гел фракция в съполимера е в по-голяма степен (Таблица 4, Фиг.8), влиянието на ПАК3800, сравнено с това на ПАК2000 при очаквана по-голяма степен на еластифициране, всъщност е съизмеримо. Илюстрация на това са малко по-високите данни за G' и “ $\tan\delta$ ” максимума за тези съполимери (Фиг.16,18).

В температурния интервал от -88 до -60°C се наблюдава β - релаксационен преход, причинен от частична сегментална подвижност на несвързани с водородни връзки амидни групи в аморфните области, който евентуално може да се припокрива с α - релаксационния

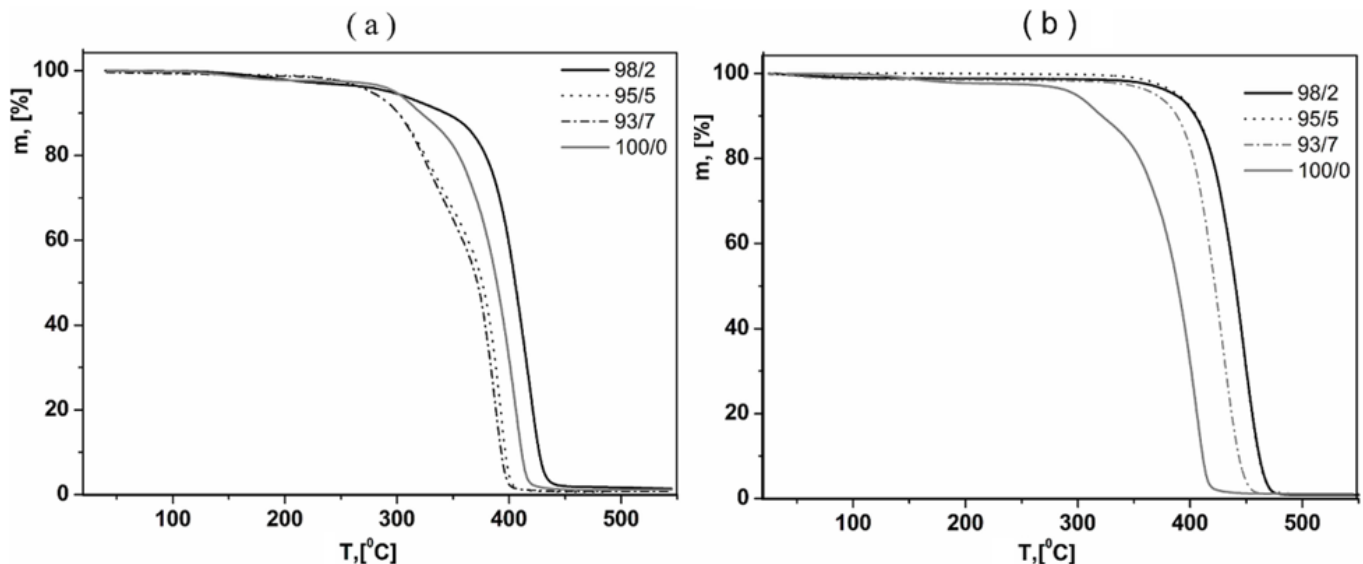
преход на ППО сегменти [15]. Наличието на два α - релаксационни прехода показва, че ПА сегменти са несъвместими с поли(пропилен оксидните) блокове и са микрофазно сепарирани, в резултат от положителна енергия на смесване.

Регистрираните изменения в стойностите на модула на натрупване G' са разположени между тези за чистите ПА-6 и ПА-12 хомополимери. При високи концентрации на ДЛ, стойностите за G' са равни или по- ниски от тези на ПА-12 хомополимера, поради ниската степен на кристалност (Фиг.19). Това доказва еластифициращия ефект на включените във веригата на ПА-6 поли(пропилен оксидни) и ПА-12 сегменти.

3.5.Термогравиметричен анализ (ТГА)

3.5.1.Термогравиметричен анализ на съполимери на ХЛ/ППО

Представляваше интерес да се проследи дали синтезираните полимерни активатори оказват влияние върху деструкцията на получените съполимери и до каква степен. Проведените термогравиметрични изследвания на съполимери на ХЛ/ППО, получени с различна концентрация на ПАК, показват, че максималните скорости на деструкция не се отличават съществено от тези на хомополимера. Отчетените стойности за началната температура на деструкция на съполимерите, с вградени поли(пропилен оксидни) сегменти, имат по-високи температури на деструкция от хомополимера. С увеличаване на количеството на ППО в съполимера, се наблюдава слабо повишаване на термоустойчивостта. Тази тенденция е по-силно изразена при съполимерите, синтезирани с ПАК3800, вероятно поради по- високата молекулна маса на модификатора и наличието на омержени структури.



Фиг. 20 Термогравиметрични криви на съполимери на ХЛ/ППО, получени с различни концентрации на ПАК2000 мас.% (a) и ПАК 3800 мас.%. (b)

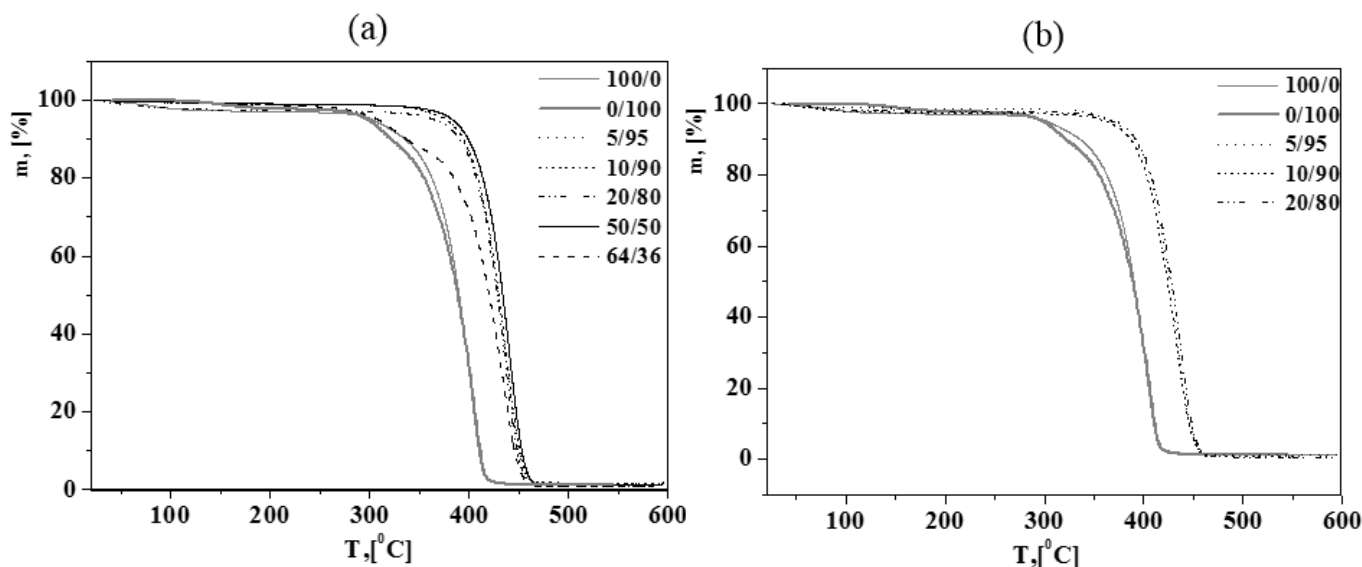
Термогравиметричните криви са мономодални, което свидетелства за хомогенност на макрониво на получените съполимери. Тази хомогенност се потвърждава и от направената светлинна микроскопия и ДСК анализ (наличието на една температура на T_g и T_m).

Съгласно направения ТГА анализ, съполимерите на ХЛ/ППО се отличават с добра термостабилност. Не се наблюдава значителна деструкция, загуба на маса, преди достигане на температура от 310°C (Фиг.20), а вграждането на поли(пропиленоксидните) сегменти в полимерната верига на поли-ХЛ не оказва съществено влияние върху термостабилността на съполимерите на ХЛ/ППО.

3.5.2. Термогравиметричен анализ на съполимери на ДЛ/ХЛ/ППО

С нарастване съдържанието на ДЛ звена в съполимерите не се забелязва съществена промяна в параметрите на термична стабилност, определени от ТГА. Те се запазват в границите, съответно: максималната температура на деструкция $430-440^\circ\text{C}$, Скорост на начална деструкция при 5% загуба на тегло, $V_{дн} = 0,1-0,2 [\%/^\circ\text{C}]$, Скорост на максимална деструкция, $V_{дmax} = 1,7-2,3 [\%/^\circ\text{C}]$.

От термогравиметричните криви се вижда, че като цяло синтезираните съполимери са термо- по-устойчиви от хомополимерите ПА-6 и ПА-12 (Фиг. 21). Деструкцията започва при температури над 370°C . При съотношение ДЛ/ХЛ 50/50 мас./мас. % се отчита най- висока термоустойчивост. С повишаване съдържанието на ДЛ до близка до еквимолна концентрация на ДЛ/ХЛ 64/36 мас./ мас. % се понижава. Това може да се обясни с образуваните разклонени и омережени структури, вследствие на множеството странични реакции, които протичат по време на съполимеризационния процес.



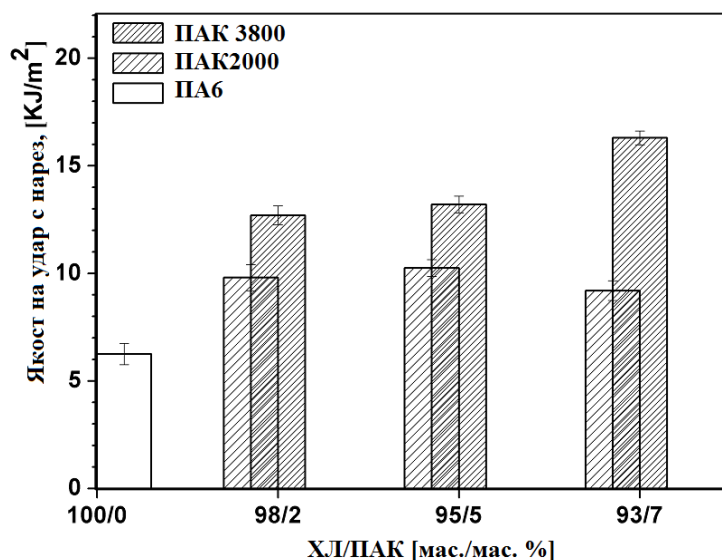
Фиг.21 Термогравиметрични криви на съполимери на ДЛ/ХЛ/ПАК2000 (а) и ДЛ/ХЛ/ПАК3800 (б)

Регистрираните мономодални криви на изменение на масата на пробите с повишение на температурата, показват наличие на еднофазна на макрониво структура (Фиг.21).

3.6 Изследване на механични отнасяния на синтезираните съполимери на ХЛ/ППО и ДЛ/ХЛ/ППО

3.6.1 Якост на удар

Важен фактор, оказващ влияние върху механичните свойства на полимерите е степента на кристалност. Интерес представляваше да се проследи промяната на физико-механичните показатели на синтезираните съполимери на основа ПА-6 с промяната на химичната и надмолекулната им структура. Би следвало да се очаква, че с включването на ДЛ и ППО звена в ПА-6 ще се наблюдава понижаване в якостта на опън, като се повишава якостта на удар и се повишава процентното удължение при късане.



Фиг.22 Якост на удар на ХЛ/ППО съполимери

Изследванията на якост на удар с нарез на полимерни образци бяха проведени с чук на „Шарпи” при стайна температура. Резултатите на ХЛ/ППО и ДЛ/ХЛ/ППО съполимерите, синтезирани с ПАК2000 и ПАК3800 са показани на Фиг. 22 и Таблица 8. С увеличаване съдържанието на модификатора ХЛ/ППО и ДЛ/ХЛ/ППО съполимерите показаха значително повишаване на якостта на удар. Ако направим съпоставка между двата полимерни активатора ПАК2000 и ПАК3800 се вижда, че малката разлика в дължината на веригата на ППО не оказва съществено влияние за изменението на еластичността и на якостните показатели на съполимерите.

С увеличаване съдържанието на ДЛ в съполимера якостта на удар се повишава драстично, като при съполимерите, синтезирани с участието на над 10мас.% ДЛ, образците остават нечупливи при условията на теста. Подобряването на якостта на удар е една от

главните причини за синтезирането на ХЛ/ППО и ДЛ/ХЛ/ППО съполимерите. От една страна в структурата на съполимера са вградени ППО звена, които се намират във вискозноеластично състояние при стайна температура. Модулът на натрупване се понижава, сравнен с този за ПА-6 хомополимера.

Таблица 8. Якост на удар на ДЛ/ХЛ/ПАК съполимери

Наименование на пробата	Якост на удар, [kJ/m ²]
ДЛ/ХЛ 5/95 ПАК2000	11,7 ± 0,43
ДЛ/ХЛ 10/90 ПАК2000	-----
ДЛ/ХЛ 20/80 ПАК2000	-----
ДЛ/ХЛ 5/95 ПАК3800	15,1 ± 0,53
ДЛ/ХЛ 10/90 ПАК3800	18,3 ± 0,62
ДЛ/ХЛ 20/80 ПАК3800	-----

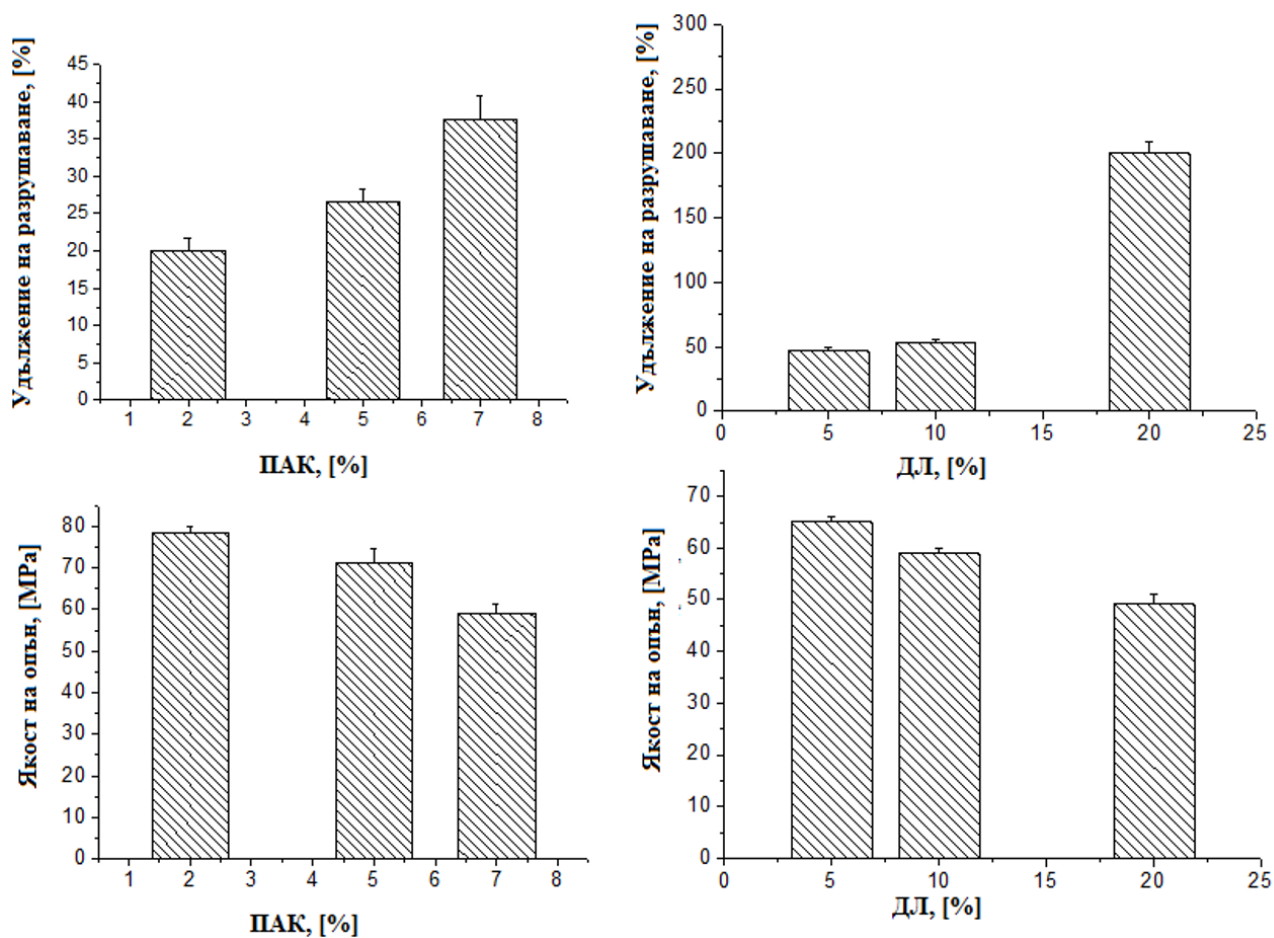
----- Образците не се чупят.

От ДСК и ДТМА изследванията проличава, че вградените ППО звена в полиамидната верига понижават температурата на встъкляване и увеличават аморфната фаза на съполимера, без това да нарушава хомогенността на системата на макрониво. Формирането на домени от ППО в структурата на съполимерите допринася за ограничаване на нарастването на микрорупкнатините, възникнали в резултат на външни въздействия, като по този начин допринасят за повишаване на якостта на удар.

3.6.2 Якост на опън

Якостта на материала се дължи изцяло на полиамида, вследствие на което е логично понижаване на якостта на опън с нарастване концентрацията на ППО в съполимера. В същото време удължението при разрушаване нараства с увеличаване количеството на еластичните ППО сегменти, като това по-ясно проличава при съполимерите на ХЛ с ПАК3800. Вграждането на ППО в изследваните концентрации като цяло води до слабо понижение на якостта на опън на материала- в диапазона от 58-45 МПа за ХЛ/ПАК2000 и 78-55 МПа за ХЛ/ПАК3800, сравнени с измерената за ПА-6 хомополимер 84 МПа (Фиг.23).

Степента на кристалност на ДЛ/ХЛ/ППО съполимерите, в зависимост от съотношението на ДЛ/ХЛ в мономерната смес, варира в широк интервал от 30 % до 19 % (Табл. 7, $\alpha_{\text{ШГРР}}$). Този широк интервал съответства на материали със свойства вариращи от такива, характерни за твърди материали до такива с еластомерни характеристики. С увеличаване съдържанието на поли-ДЛ звена в съполимера се наблюдава понижаване на якостта на опън и увеличаване на относителното удължение при разрушаване (Фиг.23). Причина за това е, че сравнен с ПА-6, ПА-12 има свойства по- близки до полиолефините и спрямо ПА-6 се явява еластификатор. От друга страна, с увеличаване на съдържанието му в ПА-6, степента на кристалност на съполимерите се понижава. Може да се каже, че с вграждането на ДЛ в съполимера до 20 мас % (съответства на началната мономерна смес), материала запазва якостта на опън до нива, характерни за ПА-6 хомополимера.



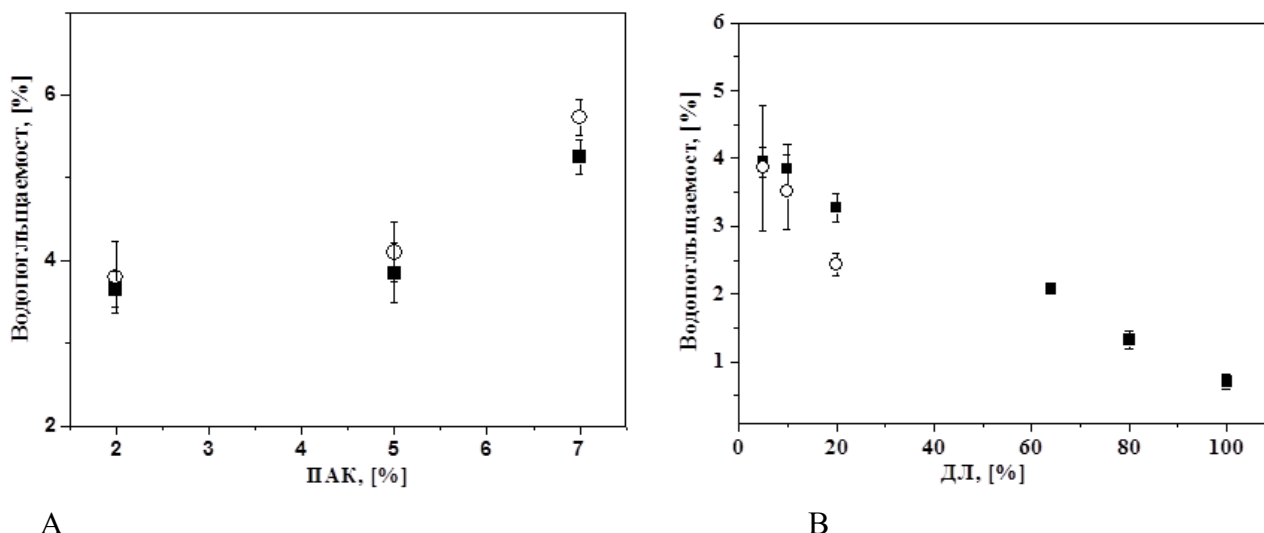
Фиг. 23 Влияние на концентрацията на ПАК3800 и съдържанието на ДЛ върху якостта на опън и относителното удължение при разрушаване при ХЛ/ППО и ДЛ/ХЛ/ППО съполимерите

Забележка: Якостта на опън и относителното удължение при скъсване на ХЛ/ППО и ДЛ/ХЛ/ППО съполимерите имат изцяло сравнителен характер. Поради някои специфични особености на пробоподготовка, не бе възможно изрязването на образци със стандартни размери, което попречи на определянето на якостните показатели по някои от приетите международни стандарти. Всички образци бяха тествани при еднакви условия.

3.7 Водопогълщаемост на ХЛ/ППО и ДЛ/ХЛ/ППО съполимерите

Съществено влияние върху механичните свойства на полиамидите оказва това, че са склонни да абсорбират вода, в частност ПА-6 до около 5%. Наличието на влага в ПА-6 влошава някои от експлоатационните му свойства. Водата се свързва с водородни връзки с полиамидната верига и играе ролята на пластификатор. Определящи за водопогълщането на полиамидите са два фактора: Степента на кристалност на полимера и CH_2/CONH съотношението на групите в макромолекулите и възможностите, които те предоставят за образуването на водородни връзки на водните молекули с амидните групи. Водопогълщането на съполимерите на ХЛ/ППО и ДЛ/ХЛ/ППО, синтезирани с вариране на концентрацията на

ПАК2000 и ПАК3800 или на ДЛ концентрацията в началната полимеризационна смес, бе определено по стандартен метод. Изчислените стойности са представени графично (Фиг. 24).



Фиг.24 Влияние на концентрацията на ПАК (А) и на съдържанието на ДЛ (В) върху степента на водопоглъщане на ХЛ/ ППО и ДЛ/ХЛ/ППО съполимерите (■- ПАК 2000; ○- ПАК 3800)

Водата прониква предимно в аморфните области. Полиамидите, синтезирани с по-високомолекулярния полимерен активатор имат малко по-висока степен на водопоглъщане от тези, получени с ПАК2000. Вероятно обяснение на този факт е, че степента на кристалност на последните е малко по-висока, видно както от ДСК и от ШЪРР изследванията. Вграждането на ППО сегменти леко изменя структурата на получените ХЛ/ППО съполимери, като степента на кристалност се понижава пропорционално на концентрацията на ПАК. С тази тенденция се повишава и степента им на водопоглъщане. За използваните концентрации на ПАК2000 и ПАК3800 степента на водопоглъщане не надвишава 6%, което показва че този тип модификатор като цяло не оказва съществено влияние върху абсорбцията на вода от съполимерите.

При съполимерите на ДЛ/ХЛ/ППО с повишаване съдържанието на поли-ДЛ звена, т.е с увеличаване на CH_2/CONH съотношението, водопоглъщането осезателно се понижава (Фиг.24). От литературата е известно, че ПА-12 е с по-ниска степен на водопоглъщане от ПА-6. Това се дължи на факта, че водните молекули се свързват с амидните групи и следователно при по-малко съотношение на CH_2/CONH групи, степента на водопоглъщане е по- ниска. От друга страна наличието на гел фракция, получена в резултат от протичането на странични реакции по време на анионната полимеризация на лактамите, доказва изчерпването на част от амидните групи, което от своя страна също води до по-ниско водопоглъщане.

От получените резултати може да се заключи, че синтезираните нови съполимери на ХЛ, ДЛ и ППО са с повишена устойчивост във водна среда и успешно е постигната желана модификация в свойствата на ПА-6.

Изводи

1. Синтезирани са високоефективни бифункционални полимерни активатори на анионната полимеризация на ϵ - хексанолактама на базата на дикарбамоилни производни на полипропилен гликол ($M_n=2000$ и $M_n=3800$) с изофорон диизоцианат, блокирани с капролактама. Установено е, че тези полимерни активатори играят ролята на съмономер-макромер.
2. За първи път са синтезирани съполимери на ДЛ и ХЛ в присъствието двата типа полимерни активатора.
3. Изследвано е влиянието на молекулната маса и концентрацията на полимерните активатори, както и на различното ХЛ/ДЛ съотношение върху степента на превръщане и особеностите на полимеризацията. Въз основа на получените резултати е установено, че те проявяват много добра активираща способност, водят до висока скорост на полимеризацията и достигане на равновесие мономер- полимер за много кратко време.
4. Получените съполимери на ХЛ/ППО и ДЛ/ХЛ/ППО са изолирани и охарактеризирани. Химичната им структура е доказана посредством ^1H -ЯМР и ИЧ-спектроскопия. Установено е, че по време на полимеризационния процес протичат странични реакции, водещи до образуването на разклонени и пространствено омержени структури.
5. Изследвана е физичната структура на съполимерите на ХЛ/ППО и ДЛ/ХЛ/ППО посредством ДСК, ШБРР, ДТМА и светлинна микроскопия. Установено е, че с повишаване количеството на модификатора (ППО и ДЛ) при всички съполимери се понижава степента на кристалност и се повишава еластичността на съполимерите.
6. Термичните отнасяния на всички съполимери са проследени с ДСК, ТГА и ДМТА анализи. Наблюдава се един пик, както за температурата на топене (характеризиращ кристалната фаза), така и на встъкляване (характеризиращ аморфната фаза), което при ДЛ/ХЛ/ППО говори за наличието на хомогенна система, дължаща се на случайна ("random") тип $(\text{AB})_n$ структура. Установено е, че температурата на встъкляване се понижава с увеличаване съдържанието на ДЛ в съполимерите. Степента на кристалност намалява, като при еквимолно съотношение на съмономерите ХЛ и ДЛ тя достига минимална стойност, което дава предпоставка по този метод да се получават аморфни съполимери.
7. Термичната стабилност на съполимерите на ДЛ/ХЛ/ППО е по- висока в сравнение с тази на съполимерите на ХЛ/ППО и на ПА-6 и ПА-12 хомополимерите. Термогравиметричните криви са мономодални, което още веднъж потвърждава предположението за случайно ("random") разпределение на съмономерните звена.
8. Физикомеханичните изпитвания, проведени с ДТМА и якост на удар, доказаха, че при използването и на двата типа модификатори (ППО и ДЛ) се постига значително подобрене на еластичните свойства на съполимерите, спрямо тези на ПА-6 хомополимера, при запазване

на високите якостни показатели на опън и модул на еластичност на ПА-6 (съдържание на ДЛ до 20 мас. % в началната мономерна смес) .

9. Чрез проведената химична модификация е постигнато намаляване на степента на водопоглъщане на съполимерите, като при участието на ДЛ до 20мас.% без значителна промяна в механичните свойства, степента на водопоглъщане е в границите на 2,5-3,5 %.

Литература

1. Iobst S. A., Garner D.P., 1988, Polym. Mater. Sci and Eng., 58:942-947.
2. Udipi K., Dave R. S., Kruse R. L., Stebbins L. R., 1997, Polymer 38(4):927-347.
3. Hedrick R. M., Gabbert J. H., Wohl H.M., Nylon 6 RIM. In.: Reaction injection molding. ASC Symp Ser 270: 135-162, 1985.
4. Petit D., Jerom R., Teyssie P. 1979, J.Pol.Sci: Polym. Chem. Ed., 17: 2903-2916.
5. Sebenda J., J. Macromol. Sci-Chem. 1972, A6(6): 1145-1199.
6. Sekiguchi, 1984, Ring-opening polymerization, Volume 2, Chapter 12, Ivin K.J., T. Saegusa T., Elsevier applied Science Publishers, London and New York, Amsterdam, 809-918.
7. Roda J., 2009, Polyamides, Dubois P., Coulembier O., Raquez J.-M., Handbook of Ring-Opening Polymerization, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 165-195.
8. Sebenda J., 1968, J.Polym. Sci. Part C: Polymer Symposia, 23(1): 169 – 174 .
9. Boscoletto A.B., Trezza G., Andreis B., Milan L., Tavan M. Furlan P., 1992, Makromolecules; 25: 5752-5758.
10. Xenopoulos A., Wunderlich B., 1990, J. Polym. Sci. Polym. Phys., 28: 2271-2290.
11. Budín J., Brožek J., Roda J., 2006, Polymer, 47 (1): 140-147
12. Kehayoglou A. H., 1983, Eur. Polym.J., 19, (3):183-188.
13. Budín, J., Roda, J., Brožek, J., Kříř, J., 2006, Macromol. Symp., 240: 78–82.
14. Flory, P.J. Trans Faraday Soc., 1955, 51, 848-857.
15. Ghosh S, Khastgir D, Bhowmick AK, 1998, Polymer 39 (17):3967-3975.
16. Fox, T. G. Bull. Am Phys Soc 1956, 1930, 123
17. Garner D., Fasulo P., 1988, J. Appl. Polym. Sci., 36: 495-509

Научни и научно-приложни приноси

Поставените цели на дисертационния труд са изпълнени и са в унисон със съвременните тенденции в развитието на полимерната химия за подобряване на физико-механичните показатели на полимерите, едновременно с понижаване на енергийните разходи за тяхната модификация.

- Синтезирани са енергоефективни бифункционални полимерни активатори на анионната полимеризация на ϵ - хексанолактама и ω - додекалактама, които скъсяват времето за полимеризация до няколко минути и позволяват провеждането и при пониски температури.
- Синтезирани са за първи път терсъполимери на ϵ - хексанолактама, ω - додекалактама и поли(пропилен оксид), които в зависимост от композиционния състав покриват цял спектър от свойства- от такива за доказали приложението си конструкционни пластмаси на частично кристални полимери до аморфни термопласти.
- Изследван е нов метод за модифициране на ПА-6. Вграждането на до 20% ω - додекалактамни звена без значителна промяна в морфологията и при запазване на високите якостни показатели на ПА-6, е постигнато понижаване на степента на водопоглъщане и значително подобрене на еластичните свойства на съполимерите.

Основните резултати в дисертационната работа са отразени в следните публикации:

1. Zhilkova Kr., Bozukova D., Mateva R.
Anionic block copolymerization of hexanelactam and dodecalactam in the presence of a polymeric activator (2005) Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 40, 1, 2005, 19-24.
2. Zhilkova, Kr., Mateva R.
Regularities of anionic polymerization of ω - dodecalactam in the presence of a polymeric activator
(2008) Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 43, 3, ,291-296.
Цитати: 1 бр.
2.1. Nikos Hadjichristidis, Akira Hirao, Anionic Polymerization: Principles, Practice, Strength, Consequences and Applications
Springer, 1.09.2015 г, pp.289
DOCUMENT TYPE: Book
3. Mateva, R., Zhilkova, K., Zamfirova, G., Díaz-Calleja, R., Garcia-Bernabé, A.
Effects of different composition ratio on the dielectric relaxation and dynamic mechanical properties of poly(ω -dodecalactam-co- ϵ - caprolactam-co-propylene oxide) copolymers
(2010) Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 48 (23), pp. 2518-2529. DOI: 10.1002/polb.22156
DOCUMENT TYPE: Article
Цитати: 5 бр.
3.1. Rusu, G., Rusu, E., Zaltariov, M.-F. Anionic Nylon 612/TiO₂ Composite Materials: Synthesis, Characterization and Properties, (2017) Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 27 (1), pp. 225-248.
DOI: 10.1007/s10904-016-0466-8
DOCUMENT TYPE: Article
3.2. Ashton Q. A, Lactams—Advances in Research and Application: 2012 Edition, 26.12.2012, ScholarlyEditions,TM Atlanta, Georgia, ISBN: 978-1-481-60063-7
DOCUMENT TYPE: eBook
3.3. Rokicka, J., Ukielski, R.,Synthesis and Properties of Multiblock Terpoly (Ester-Aliphatic-Amide) and Terpoly (Ester-Ether-Amide) Thermoplastic Elastomers with Various Chemical Compositions of Ester Block, Thermoplastic Elastomers - Synthesis and Applications, Dr. Chapal Kumar Das (Ed.), (2015) InTech, DOI: 10.5772/61215.
DOCUMENT TYPE: Book
3.4. Yoshiba, K., Satomi, T., Ishii, T., Dobashi, T., Thermal properties and dielectric relaxation of a multi-component poly(ether-co-amide) based on polyamide-12, (2016), Polymer International, 65 (10), pp. 1214-1220.
DOI: 10.1002/pi.5177

DOCUMENT TYPE: Article

3.5. Rusu, G., Rusu, E., Evaluation of thermal and mechanical behavior of some anionic polyesteramide copolymers, (2013) Journal of Polymer Research, 20 (11).

DOI: 10.1007/s10965-013-0308-0

DOCUMENT TYPE: Article

Отделни части от дисертационния труд са представени като постерни съобщения на следните конференции:

4. R. Mateva, Kr. Peshinska , G. Zamfirova, V. Gaydarov
XVIIIth Congress of chemists and Technologist of Macedonia, 2004, Microhardness and structural Investigation of Nylon-6- Polypropylene Oxide block copolymers
5. Кр. Жилкова, Р. Матева
Особености и закономерности при съполимеризацията на ϵ -капролактама и ω -додекалактама
Юбилейна международна научна конференция на Химикотехнологичен и Металургичен Университет, 2004- Постерна сесия
6. Кр. Жилкова, Р. Матева
Блок съполимери на ϵ -капролактама и ω -додекалактама
Научна конференция към Химикотехнологичен и Металургичен Университет, 2005- Постерна сесия
7. В. Гайдаров, К. Пешинска, Г. Замфирова, Р. Матева
Микротвърдостно изследване на съполимери на полиамиди и полиетери
Полимери, 2005, Доклад
8. Zhilkova Kr. N., Kyulavska M. K., Mateva R. P.
Copolymers of epsilon-caprolactam received via anionic polymerization in the presence of polypropylene glycol based polymeric activators
ICPC 2015 : 17th International Conference on Polymers and Composites, Madrid, Spain