

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
1964

Том VI

№ 11

УДК 678.01:541+678.675'126

МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ  
ПОЛИ- $\epsilon$ -КАПРОНАМИДА АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

*A. B. Павлов, С. Е. Бреслер, С. Р. Рафиков*

Изучение молекулярно-весового распределения (МВР) продуктов обратимой линейной поликонденсации явилось предметом многочисленных теоретических и экспериментальных работ [1—7]. Решение этого вопроса значительно осложняется тем, что МВР зависит от многих факторов: температуры и продолжительности реакции, соотношения реагентов, реакционной способности функциональных групп, протекания реакций внутри- и межцепочного обмена и др. Этим можно объяснить тот факт, что до сих пор нет единого взгляда на МВР гетероцептных полимеров, образующихся при реакциях обратимой линейной поликонденсации.

Теоретический вывод функции МВР продуктов линейной поликонденсации, впервые предложенный Флори [1], основан на сохранении равной реакционной способности всех функциональных групп, имеющихся в поликонденсационной системе, независимо от длины полимерных цепей, и предусматривает установление широкого МВР, ширина которого увеличивается по мере возрастания степени превращения. Ряд экспериментов подтверждает эти выводы [6, 7].

В других работах [3, 4, 8], однако, были получены результаты, указывающие на более узкое МВР продуктов поликонденсации, причем дифференциальная кривая МВР хорошо описывалась функцией Гаусса. Определение МВР в большинстве исследований производилось на основании данных фракционирования.

Ранее нами был изучен [10] фракционный состав поли- $\epsilon$ -капронамида, полученного методом анионной полимеризации, а также изменение весового распределения по вязкости при нагревании полимера в замкнутой системе при 225° до установления поликонденсационного равновесия. В настоящем сообщении приводятся результаты исследования гидродинамических свойств растворов поли- $\epsilon$ -капронамида анионной полимеризации и изучения его МВР методом скоростной седиментации в ультрацентрифуге.

Экспериментальная часть

Для исследования были взяты образцы поли- $\epsilon$ -капронамида, полученные методом анионной полимеризации [9], характеристики которых были описаны ранее [10].

В качестве растворителя применялся гексафторизопропанол ( $d_4^{20} = 1,621$ ,  $n_D^{20} = 1,275$ ), синтезированный по методу, описанному Кнунянцем и Красусской \* [11]. Для подавления полизелектролитического эффекта, проявляющегося в растворах полiamидов во фторированных спиртах [12], к этому растворителю добавляли  $CF_3COONa$  в количестве 0,05 моль/л.

\* Авторы выражают благодарность И. Л. Кнунянцу за предоставленную возможность проведения синтеза гексафторизопропанола в его лаборатории.

Вязкость растворов полимера определяли при 4—5 концентрациях в вискозиметре с висячим уровнем при 20°, полученные значения приведенной вязкости экстраполировали к нулевой концентрации.

Опыты по седиментации (так как плотность растворителя выше плотности полимера, при центрифугировании происходило вслывание макромолекул в направлении к центру вращения) проводили на масляной ультрацентрифуге системы LKB при скорости вращения 52 000—54 000 об/мин (ускорение 210 000—230 000 g).

Применение бисекториальной кюветы, в один из секторов которой наливали раствор, а в другой — чистый растворитель, и оптической схемы Фильпата — Свенсона [13] с фазоконтрастной пластиникой позволило сразу получить изображение линии градиента показателя преломления и линии отсчета в кювете с раствором.

Из-за малых значений молекулярного веса большинства фракций (10 000—30 000) длительность опытов составляла 3—5 час. Для более четкого наблюдения отрыва пика от дна в ряде опытов был использован метод создания искусственного дна путем подсыпывания более плотной, чем раствор, жидкости (в данном случае применялся бромоформ). Снимки производили с 15—30 минутными интервалами в зависимости от скорости движения пика.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены данные измерения вязкости растворов образцов поли- $\epsilon$ -капронамида в смеси гексафторизопропанол + CF<sub>3</sub>COONa. Значения характеристической вязкости  $[\eta]$ , необходимые для определения молекулярного веса, получены экстраполяцией прямых к нулевой концентрации. Константа Хаггинса для данной системы полимер — растворитель равна 0,23.

От полученных в результате опытов по скоростной седиментации экспериментальных диаграмм можно путем обычных преобразований (введение поправки на секториальную форму кюветы, перехода на распределение коэффициентов седиментации, учета концентрационных эффектов и исключения диффузионной составляющей) перейти к истинной функции  $q_w(S)$  распределения коэффициентов седиментации, отражающей лишь эффект полидисперсности полимеров.

Посредством графического построения, позволяющего внести поправку на гидростатическое сжатие растворителя непосредственно по экспериментальным данным [14], показано, что величина коэффициента седиментации остается постоянной в различных сечениях кюветы; отсюда следует, что для данного растворителя — гексафторизопропанола можно пренебречь эффектом гидростатического сжатия. Учет расширения границы области седиментации за счет диффузии производили путем экстраполяции кривых  $q_w(S)$  к бесконечно большому времени [15].

Последней операцией, позволяющей получить распределение «истинных» значений коэффициентов седиментации, является исключение концентрационного эффекта. Для этого были получены для одних и тех же образцов седиментационные диаграммы при нескольких концентрациях растворов и по ним рассчитаны значения коэффициентов седиментации  $S_c$ . На основании этих данных были построены графики зависимости  $1/S_c$  от исходной концентрации растворов, так как концентрационная зависимость константы седиментации хорошо описывается соотношением [16]  $1/S_c = 1/S_0(1 + K_S c)$ . Из наклона прямых были определены значения  $K_S$  в этом уравнении.

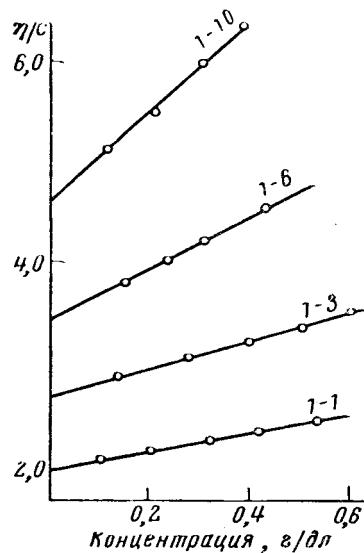


Рис. 1. Вязкость растворов поли- $\epsilon$ -капронамида в растворителе гексафторизопропанол + CF<sub>3</sub>COONa.

Цифры на кривых обозначают номера фракций

Отношения  $K_S / [\eta]$  для образцов различного молекулярного веса оказались постоянной величиной, равной  $1,10 \pm 0,03$ . Вывод этого соотношения позволяет определять  $S_0$  из одного опыта для одной концентрации, если известно значение характеристической вязкости исследуемого полимера.

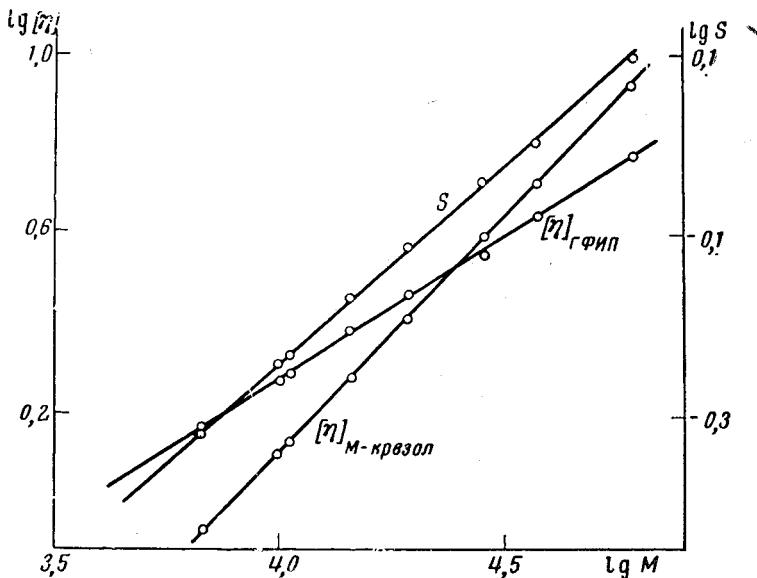


Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости и константы седиментации от молекулярного веса

Для нефракционированных образцов был использован метод графического фракционирования интегральных кривых  $q_w(S)$  для различных концентраций одного и того же образца с последующей экстраполяцией «узловых значений»  $q_w(S)$  к  $c \rightarrow 0$  [15].

Комбинация данных о седиментации и характеристической вязкости позволяет рассчитать значения молекулярного веса  $M$ , пользуясь соотношением Флори — Манделькера [17]

$$\frac{\eta_0 N}{1 - v\rho} S_0 ([\eta]/M^2)^{1/3} = \text{const} = 2,5 \cdot 10^6,$$

где  $\eta_0$  — вязкость растворителя,  $N$  — число Авогадро,  $v$  — удельный парциальный объем полимера в данном растворителе,  $\rho$  — плотность растворителя,  $[\eta]$  — характеристическая вязкость полимера в данном растворителе,  $S_0$  — константа седиментации полимера.

Для исследованной системы поли- $\epsilon$ -капронамид — гексафторизопропанол получено

$$S_0([\eta]/M^2)^{1/3} = 1,495 \cdot 10^{-3},$$

где  $S_0$  выражено в единицах Сведберга.

Пользуясь этой формулой, для ряда фракций как исходного, так и прогретого образцов поли- $\epsilon$ -капронамида анионной полимеризации были рассчитаны значения  $M$  и на основании этих данных вычислены константы в уравнении Марка — Куна — Хаувинка  $[\eta] = KM^a$  (рис. 2).

Для растворов поли- $\epsilon$ -капронамида, полученного методом анионной полимеризации, в гексафторизопропаноле (с добавкой  $\text{CF}_3\text{COONa}$ ) получены следующие соотношения

$$[\eta] = 4,8 \cdot 10^{-3} M^{0,65}, \quad S_0 = 8,7 \cdot 10^{-3} M^{0,45}.$$

При этом наблюдается хорошее соответствие с теоретически выведенным [18] соотношением  $b = \frac{1}{3}(1 + a)$ . Для *m*-крезола получено  $[\eta] = 1,0 \cdot 10^{-4} M^{1,03}$ .

Следует отметить, что для фракций как исходного, так и прогретого образцов получено одно и то же соотношение Марка — Куна — Хаувинка.

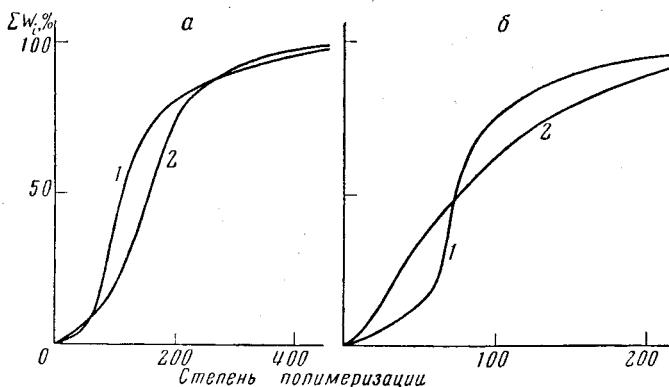


Рис. 3. Интегральные кривые МВР исходного (а) и прогретого (б) образцов поли- $\epsilon$ -капронамида, построенные по данным фракционирования (1) и скоростной седиментации (2)

Это указывает на то, что в процессе прогрева не происходит существенного изменения в структуре макромолекул под влиянием вторичных процессов (например, разветвления полимерных цепей).

На основании выведенных соотношений был произведен пересчет распределений коэффициентов седиментации, а также ранее полученных [10] кривых фракционирования на кривые МВР (рис. 3, а и б).

Можно заметить, что кривые МВР, полученные по данным фракционирования, имеют значительно более узкое распределение в случае как исходного полимера, так и прогретого образца, чем кривые, построенные по данным седиментации. Эти результаты подтверждают сделанные ранее [19] выводы о меньшей, по сравнению с методом скоростного ультрацентрифугирования, селективности фракционирования. Анализ кривых МВР, полученных методом скоростной седиментации, показал, что в процессе длительного прогрева исходного неравновесного образца поли- $\epsilon$ -капронамида анионной полимеризации происходит изменение как молекулярного веса в результате деструктивных процессов, так и МВР в результате реакций внутри- и межцепочечного обмена и установления поликонденсационного равновесия. Средневесовой молекулярный вес изученного образца уменьшается с 19 000 \* после 30-минутной полимеризации при 225° до 10 200 после 150-часового прогрева в запаянной ампуле при 225°. МВР исходного образца характеризуется показателем полидисперсности  $M_w/M_n$ , равным 1,45, тогда как прогретый образец имеет  $M_w/M_n = 2,05$ , т. е. несколько больший, чем это следует по

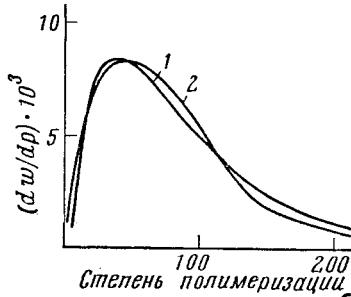


Рис. 4. Дифференциальная кривая МВР прогретого образца (1) и теоретического МВР для  $P = 0,977$  (2)

\* Методом светорассеяния для исходного образца было получено  $M_w = 18\,200$ , что хорошо совпадает с  $M_w$ , рассчитанным из кривой МВР.

теории Флори (при средней степени полимеризации  $P = 50$   $M_w / M_n$  должно быть равно 1,98).

На рис. 4 приведены для сравнения дифференциальные кривые МВР, одна из которых [1] построена по данным скоростной седиментации, а другая [2] соответствует теоретическому распределению Флори [1] для степени завершенности реакции прогретого образца ( $P = 0,977$ ). Как видно из рис. 4, экспериментальная и теоретическая дифференциальные кривые МВР близки друг к другу.

### Выходы

1. Методом скоростной седиментации в ультрацентрифуге с применением в качестве растворителя гексафторизопропанола исследовано макромолекулярно-весовое распределение поли- $\epsilon$ -капронамида анионной полимеризации, а также образцов этого полимера, прогретых до установления поликонденсационного равновесия.

Показано, что МВР поли- $\epsilon$ -капронамида анионной полимеризации изменяется в процессе прогрева от начального с отношением  $M_w / M_n = 1,45$  до равновесного МВР с  $M_w / M_n = 2,05$ .

2. На основании данных по измерению вязкости и опытов по скоростной седиментации рассчитаны константы в соотношениях Марка — Кунна — Хаувинка. Получено для раствора в гексафторизопропаноле  $[\eta] = 4,8 \cdot 10^{-3} M^{0,65}$  и  $S_0 = 8,7 \cdot 10^{-3} M^{0,45}$ , для раствора в *m*-крезоле  $[\eta] = 1,0 \cdot 10^{-4} M^{1,03}$ .

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР  
Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
27 I 1964

### ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., **58**, 1877, 1936.
2. G. V. Schulz, Z. phys. Chem., A, **182**, 127, 1938.
3. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Докл. АН СССР, **59**, 909, 1948.
4. С. Е. Бреслер, В. В. Коршак, С. А. Павлова, П. А. Финогенов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1954, 354.
5. L. C. Case, J. Polymer Sci., **29**, 455, 1958; **37**, 147, 1959.
6. G. J. Howard, J. Polymer Sci., **37**, 310, 1959; в книге Progress in High Polymers, London, 1961, стр. 187—233.
7. W. Griebl, H. Luckert, J. Polymer Sci., **30**, 399, 1958.
8. Wang Pao-Jen, Wang Ju-Huei, Acta chim. sinica, **25**, 116, 1959.
9. J. Kralíček, J. Šebenda, J. Polymer Sci., **30**, 493, 1958.
10. А. В. Павлов, С. Р. Рафииков, С. А. Павлова, Сб.: Химические свойства и модификация полимеров, Изд. Наука, 1964, стр. 248.
11. И. Л. Куняянц, М. П. Красусская, Авт. свид. № 138604, 1960 г.
12. H. C. Beackel, D. W. Carlson, J. Polymer Sci., **40**, 549, 1959.
13. R. Trautman, J. Phys. Chem., **60**, 1211, 1956.
14. H. G. Elias, Makromolek. Chem., **29**, 30, 1959.
15. С. Я. Френкель, Диссертация, 1963.
16. R. H. Golder, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 1739, 1954.
17. L. Mandelkern, P. J. Flory, J. Chem. Phys., **20**, 212, 1952.
18. С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., **2**, 731, 1960.
19. А. В. Павлов, В. Г. Алдошин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., **6**, 1600, 1964.

### MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF ANIONICALLY POLYMERIZED POLY- $\epsilon$ -CAPRAMIDE

A. V. Pavlov, S. E. Bresler, S. R. Rafikov

#### Summary

The molecular weight distribution of poly- $\epsilon$ -capramide of anionic polymerization has been investigated by velocity sedimentation in an ultracentrifuge. Analysis of the MWD curves showed that on heating in a closed system at 225° the MWD changes from an initial  $M_w / M_n = 1.45$  to an equilibrium  $M_w / M_n = 2.05$ .