

УДК 678.01:53+678.675

МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СМЕШАННЫХ  
ПОЛИАМИДОВ

*A. B. Павлов, B. Г. Алдошин, C. Я. Френкель*

Наиболее часто применяемым методом исследования молекулярно-весового распределения (МВР) высокомолекулярных соединений является фракционирование. При помощи одного из способов фракционирования (дробное осаждение, экстракция и др.) исходный полидисперсный образец разделяют на ряд фракций, достаточно гомогенных по молекулярному весу (желательно, чтобы индекс полидисперсности — отношение средне-весового к средне-численному молекулярному весу  $M_w/M_n$  — не превышал 1,20—1,35, хотя иногда это значительно выше).

Таким образом, главное внимание при фракционировании должно быть удалено селективности фракционирования — получению возможно более узких фракций. От соблюдения этого условия во многом зависят результаты фракционирования и вид кривой МВР.

Более точным, чем фракционирование, методом изучения МВР является метод седиментации в ультрацентрифуге. Фиксируемые через определенные промежутки времени распределения концентраций в кювете ультрацентрифуги представляют собой не что иное, как нелинейные преобразования функции МВР. Исключение второй переменной — времени — позволяет перейти к распределению по седиментационным коэффициентам и затем к МВР. При этом, однако, следует исключить воздействие факторов, влияющих на форму седиментационных диаграмм — диффузии относительно седиментирующей границы и концентрационных эффектов. Экстраполяция соответственно к бесконечному времени и бесконечному разбавлению позволяет устраниТЬ эти факторы и получить «истинное» распределение седиментационных коэффициентов. Расширение седиментирующей границы на диаграмме такого распределения обусловлено лишь полидисперсностью исследуемого полимера [1].

В настоящей работе проведено исследование МВР смешанных полiamидов — сополимеров капролактама и солей адициновой и азеланиновой кислот с гексаметилендиамином. Такие сополимеры, в отличие от обычных полiamидов типа найлон 6 и найлон 66, хорошо растворяются в метиловом спирте, что значительно облегчает изучение этих полимеров при помощи ультрацентрифуги. Следует отметить, что наличие нескольких, отличающихся по химическому составу, мономеров может влиять на вид МВР образующегося полимера в результате различной реакционной способности различных типов мономеров. Поэтому сравнение МВР смешанных полiamидов с МВР гомополимеров типа найлон 6 или найлон 66 можно проводить лишь с учетом этого фактора.

Оценку МВР смешанного полiamида производили при помощи как классического метода фракционирования, так и метода скоростного ультрацентрифугирования. На основании данных измерения характеристиче-

ской вязкости и констант седиментации были рассчитаны значения констант в соотношении Марка — Куна — Хаувинка, связывающих гидродинамические характеристики растворов смешанных полиамидов в метилическом спирте с молекулярным весом полимера.

### Экспериментальная часть

**Получение полимера.** Исходные мономеры для получения смешанного сополиамида — капролактам и соли гексаметилендиамина с адипиновой (соль АГ) и азелатиновой (соль АзГ) кислотами — подвергали предварительной очистке перегонкой и перекристаллизацией. Полимер получали следующим образом: 20 г смеси капролактама (10 г), соли АГ (5 г) и соли АзГ (5 г) нагревали в конденсационной пробирке в токе азота при ступенчатом повышении температуры со 180 до 250°. Затем в пробирке создавали вакуум (остаточное давление 2—4 мм рт. ст.) и продолжали нагревание еще 4 часа, после чего пробирку охлаждали и извлекали полимер.

**Фракционирование.** Был применен в несколько видоизмененной форме метод фракционирования, предложенный Фуксом [2]. Метод заключается в последовательном экстрагировании полимера смесью растворителя — осадителя. Соотношения компонентов смеси подбирали таким образом, чтобы получить примерно равные по весу фракции. Необходимые для этого соотношения были получены при помощи предварительного проведения турбидиметрического титрования раствора нефракционированного образца [3]. В качестве осадителя была использована дистилированная вода.

Фракционирование проводим следующим образом: 9,8 г полимера в виде тонкой стружки загружали в трехгорлую круглодонную колбу, спущенную пропеллерной мешалкой. Колбу помещали в термостат при температуре  $35 \pm 0,01^\circ$ ; затем в колбу заливали 1 л смеси метанол — вода в соотношении вода: (вода + метанол) = 0,55 : 1 и приводили во вращение мешалку. Через 1,5 часа экстрагирование прекращали, раствор наиболее высокомолекулярной фракции отделяли, а в колбу вводили 1 л более богатой растворителем смеси и вся операция повторялась. Последнюю фракцию получали полным растворением остатка в метаполе.

Выделение фракций из их растворов производили отгонкой воды и метанола в вакууме при 50° и последующим высушиванием фракций до постоянного веса. В результате фракционирования было получено 12 фракций.

Вязкость растворов смешанного полиамида в метаноле измеряли при  $20 \pm 0,1^\circ$  в вискозиметре с висящим уровнем. Характеристическую вязкость  $[\eta]$  получали экстраполяцией значений приведенной вязкости к нулевой концентрации. Ввиду малости абсолютных значений  $[\eta]$  влияние градиента скорости не принимали во внимание. На рис. 1 приведена интегральная кривая фракционирования смешанного полиамида.

Характеристическая вязкость нефракционированного образца  $[\eta] = 0,587$ . Вязкость фракций лежит в диапазоне от 0,1 до 1,04. Суммарная вязкость  $\Sigma[\eta]w_i(w_i —$  весовая доля  $i$ -й фракции) равна 0,561, т. е. близка к вязкости нефракционированного образца.

**Измерения на ультрацентрифуге.** Седиментационные коэффициенты  $S$  измеряли на масляной ультрацентрифуге системы ЛКВ при 30 000 и 60 000 об/мин. В первом случае значения  $S$  определяли по переносу вещества через фиксированное сечение кюветы в области  $\gamma$ -плато методом Гуттфрейнда и Огстона [4], во втором — по смещению максимума седиментационных диаграмм [5].

### Результаты и их обсуждение

Прежде чем оперировать с результатами измерений седиментационных коэффициентов в ультрацентрифуге, необходимо было установить влияние концентрационных эффектов на их величину. Однако измерения скорости седиментации для одного и того же образца при различных концентрациях (0,6 и 0,2 г/дл) показали, что величина  $S$  практически не меняется и лежит в пределах погрешности измерения. Поэтому все измерения

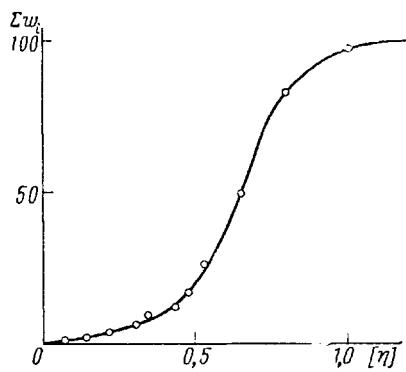


Рис. 1. Интегральная кривая фракционирования

проводили при  $c = 0,5 \text{ г/дл}$ , и экстраполяция к бесконечному разбавлению не производилась. Отсутствие заметных концентрационных эффектов не должно вызывать удивления как в связи с малым молекулярным весом, так и вследствие смешанной природы полиамидов. Сопоставление значений  $S$  для одного и того же образца, полученных при 30 000 и 60 000 об/мин (соответственно 2,32 и 2,27 единиц Сведберга) показывает также, что в данной системе можно пренебречь эффектом гидростатического сжатия растворителя (при наличии этого эффекта величина  $S$  при 60 000 об/мин была бы значительно ниже  $S$  при 30 000 в результате увеличения вязкости растворителя). Это согласуется с результатами работы [6].

### Характеристика образцов

Образцы	$[\eta]$	$S$	$M_{S,\eta}$
Фракция № 4	0,241	1,04	4900
Фракция № 7	0,443	1,86	16500
Нефракционированный, № 3	0,619	2,32	24500
То же, № 4	0,670	2,50	28700
Фракция № 11	0,826	2,84	38600

•  $S([\eta]/M^2)^{1/3}$ , которая для данной системы имеет вид  $M = 8,9 \cdot 10^3$ . •  $S^{3/2}[\eta]^{1/2}$ , где  $S$  выражается в единицах Сведберга, а  $[\eta]$  в дл/г, были рассчитаны значения молекулярных весов фракций. На рис. 2 в координатах  $\lg - \lg$  напечатаны значения молекулярных весов  $M_{S,\eta}$  против соответствующих значений  $S$  и  $[\eta]$ . Из этих данных видно, что соотношение Марка — Куна — Хаувинка бесспорно удовлетворяется при  $M > 10000$ . Были рас-

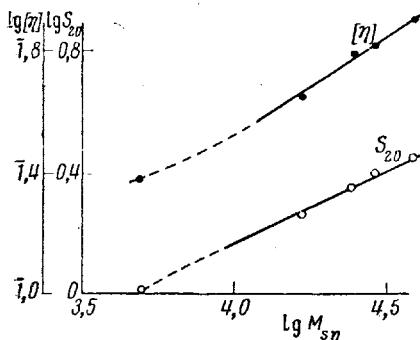


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость  $[\eta]$  и  $S$  от молекулярного веса

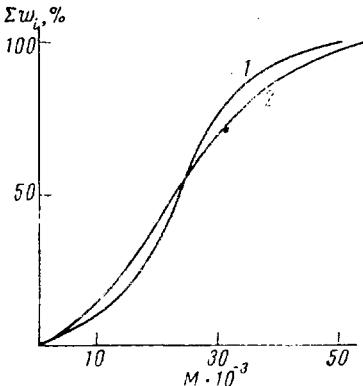


Рис. 3

Рис. 3. Интегральные кривые молекулярно-весового распределения  $q_w(M)$  по данным фракционирования (1) и по данным скоростной седиментации (2)

считаны значения констант в уравнениях  $[\eta] = K_\eta M^a$  и  $S = K_S M^{1-b}$ . Оказалось, что  $K_\eta = 5,5 \cdot 10^{-4}$  и  $a = 0,70$ , а  $K_S = 1,86 \cdot 10^{-2}$  и  $b = 0,53$ , т. е. соотношение  $b \approx 1/3(a+1)$ , как это и должно быть [8] остается верным для данной системы.

Таким образом,  $[\eta] = 5,5 \cdot 10^{-4} M^{0,60}$  и  $S = 1,86 \cdot 10^{-2} M^{0,47}$ . Из рис. 2 видно, что в области малых молекулярных весов происходит нарушение соотношений Марка — Куна — Хаувинка, что можно объяснить недостаточной длинной цепи макромолекулы для образования законченной конформации статистического клубка.

Пользуясь методом эквивалентных гауссовых распределений [9], можно легко и с достаточной точностью рассчитать дисперсию  $\sigma^2$  распределения

ния седиментационных коэффициентов. Для фракции № 9 получено  $\sigma = 0,17$ . При помощи соотношения [5]

$$\frac{\sigma}{S} = \frac{\mu}{M_w} (1 - b),$$

где  $\mu^2 = M_w M_z - M_w^2$  или

$$\frac{1}{1 - b} \cdot \frac{\sigma}{S} = \sqrt{\frac{M_z}{M_w} - 1}$$

находим для фракции № 9 ( $S = 2,08$ ) отношение  $z$  — среднего молекулярного веса к средневесовому  $M_z / M_w = 1,08$ , т. е. селективность фракционирования достаточно высока.

Пересчет с распределения седиментационных коэффициентов  $q_w(S)$  на молекулярно-весовое распределение и графическое интегрирование последнего позволяет построить интегральную кривую МВР [8] и оценить полидисперсность по отношениям средних молекулярных весов. На рис. 3 приведены кривые МВР, построенные по данным фракционирования и скоростной седиментации. Уже из вида кривых можно заметить, что более точный метод седиментации дает несколько более широкое МВР, чем фракционирование. Расчет отношений средних молекулярных весов дает для данных фракционирования  $M_z : M_w : M_n = 1,89 : 1,56 : 1$ , а для скоростной седиментации  $M_z : M_w : M_n = 2,2 : 1,72 : 1$ .

Отношение  $M_w / M_n$  для нефракционированного образца, даже принимая во внимание среднюю погрешность измерения (5—7%), оказывается несколько ниже, чем для равновесного поликонденсата типа найлон 66 [10]. По-видимому, это может служить косвенным подтверждением теории Кейза [11], предсказывающей уменьшение  $M_w / M_n$  при сополиконденсации мономеров различной реакционной способности.

Однако полученные результаты указывают все же на значительную полидисперсность исследованных образцов смешанных полиамидов, гораздо большую, чем это было показано ранее для аналогичных полиамидов [6].

### Выводы

1. Методами фракционирования и седиментации получены кривые молекулярно-весового распределения смешанного полиамида.
2. Показано, что более точный метод скоростной седиментации дает более широкое молекулярно-весовое распределение, чем фракционирование.
3. Показано, что критерий полидисперсности —  $M_w / M_n = 1,72$  для нефракционированного образца, что указывает на относительно широкое молекулярно-весовое распределение.
4. Вычислены константы в соотношениях Марка — Куна — Хаувинка:  $[\eta] = 5,5 \cdot 10^{-4} M^{0,60}$  и  $S = 1,86 \cdot 10^{-2} M^{0,47}$ .

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР  
Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
16 X 1963

### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Я. Френкель, ЖВХО им. Менделеева, 1961, № 4, 435.
2. O. Fuchs, Makromolek. Chem., 5, 245, 1951.
3. Л. М. Пирков, Серия: Передовой научно-технический производственный опыт, вып. 3, Изд. ЦИТЭИ, М., 1960.
4. H. Gutfraind, A. Ogston, Biochem. J., 44, 163, 1949.
5. С. Я. Френкель, Успехи физ. наук, 53, 161, 1954.

6. С. Е. Бреслер, В. В. Коршак, С. А. Павлова, П. А. Финогенов, Докл. АН СССР, 87, 961, 1952; Изв. АН СССР, сер. хим., 1954, 344, 354.
  7. L. Mandelkern, R. J. Flory, J. Chem. Phys., 20, 212, 1952.
  8. С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 2, 731, 1960.
  9. С. Я. Френкель, Диссертация, 1953; С. Е. Бреслер; С. Я. Френкель, Ж. техн. физ., 23, 1502, 1953; С. Е. Бреслер, И. Я. Поддубный, С. Я. Френкель, Ж. техн. физ., 23, 1521, 1953.
  10. R. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 58, 1877, 1936.
  11. L. C. Case, J. Polymer Sci., 39, 175, 1959.
- 

## MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF MIXED POLYAMIDES

*A. V. Pavlov, V. G. Aldoshin, S. Ya. Frenkel*

### S u m m a r y

The molecular weight distribution of mixed polyamides, copolymers of caprolactam and hexamethylene adipates and azelates has been investigated by the fractionation and ultracentrifuge sedimentation methods. The values of the constants in the Mark-Kuhn — Houwink equations have been determined from the data on the intrinsic viscosities of the solutions of the different fractions and on sedimentation in the ultracentrifuge. It has been shown that the more exact ultracentrifuge sedimentation method gives a somewhat wider broader molecular weight distribution than fractionation.