

УДК 541(64+24) : 539.107 : 547.46

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ  
ПОЛИКАПРОАМИДОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В УСЛОВИЯХ АНИОННОЙ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КАПРОЛАКТАМА

С. А. Павлова, Т. М. Фрунзе, Л. В. Дубровина,  
В. В. Курашев, В. И. Зайцев, В. В. Коршак

Изучены вязкостные свойства растворов поликапропамидов, полученных в условиях анионной полимеризации  $\epsilon$ -капролактама в присутствии ациламидных активаторов различной функциональности (моно-, три- и полифункциональных). Показано, что  $[\eta]$  полученных полимеров обнаруживает заметную зависимость от функциональности используемого активатора. На начальных стадиях полимеризации ветвленность полученных полимеров обусловлена главным образом функциональностью активатора, а затем наряду с реакцией полимеризации  $\epsilon$ -капролактама, приводящей к росту основной цепи полимера, протекают процессы дополнительного ветвления, которые приводят к образованию хаотично разветвленных макромолекул. Рассчитаны параметры ветвленности исследованных полимеров (число точек ветвления, молекулярный вес ветвей и их распределение по фракциям).

Как известно [1], свойства разветвленных и линейных макромолекул одинакового химического строения и одинакового молекулярного веса могут значительно различаться.

Ранее было показано [2], что изменение функциональности активирующих соединений, используемых в процессе анионной полимеризации  $\epsilon$ -капролактама, приводит к образованию полиамидов, резко отличающихся по свойствам. Следует отметить, что возможность образования разветвленных полимеров типа «звезда» или «гребень» заложена уже в самой полифункциональной природе активатора, однако образование до 60–70% нерастворимых полимеров свидетельствует о протекании новых процессов, приводящих к хаотичному ветвлению и спшиванию полимерных цепей.

Данная работа посвящена изучению некоторых вопросов роста цепи и ветвленности поликапропамида, образующегося в условиях анионной полимеризации  $\epsilon$ -капролактама в присутствии активаторов различной функциональности: монофункционального активатора — N-ацетилкапролактама (АЦКЛ), трехфункционального активатора — N,N',N"- trimезиноил-теркапролактама (ТМКЛ), полифункционального активатора — N-метакрилоилкапролактама (МАКЛ). Объектами исследования служили полимеры, полученные в присутствии этих активаторов: ПАЦКЛ, ПТМКЛ и ПМАКЛ соответственно.

Обсуждение результатов

При изучении анионной полимеризации  $\epsilon$ -капролактама Вихтерле с сотр. [3] предположили, что образование ветвлений в полиамидах может происходить как в результате обменных реакций между амидными группами различных полимерных цепей, так и в результате взаимодействия амидных групп полимерных цепей с концевыми ациллактамными группами других макромолекул.

В присутствии полифункциональных активаторов процесс образования ветвлений может привести к образованию спицых продуктов. С целью исследования протекания процесса разветвления нами было изучено изменение характеристической вязкости полученных полимеров, полученных с активаторами различной функциональности, в зависимости от продолжительности полимеризации (рис. 1).

Оказалось, что характеристическая вязкость полученных полимеров обнаруживает заметную зависимость как от функциональности использованных активаторов, так и от условий проведения реакции (температура

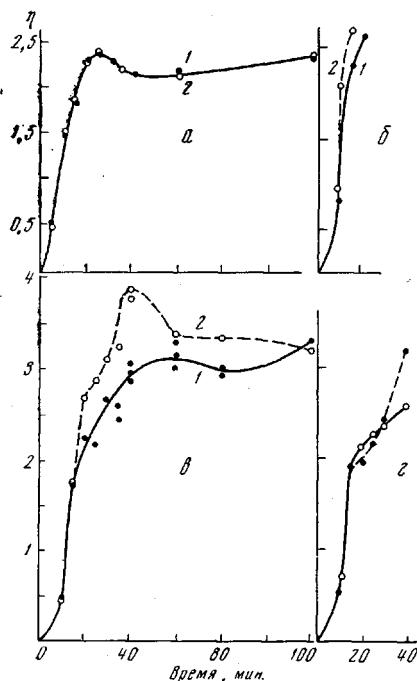


Рис. 1. Зависимость  $[\eta]$  от продолжительности реакции для полимера ПАЦКЛ (а), ПТМКЛ (б) и ПМАКЛ (с, е) при 140° (а–е) и 160° (с) : 1 – экстракция водой и 2 – бензолом

Рис. 2. Кривые турбидиметрического титрования полимера ПТМКЛ при продолжительности реакции 5 (1), 7,5 (2) и 10 мин. (3); 1 – экстракция водой, у – объемная доля осадителя, D – мутность

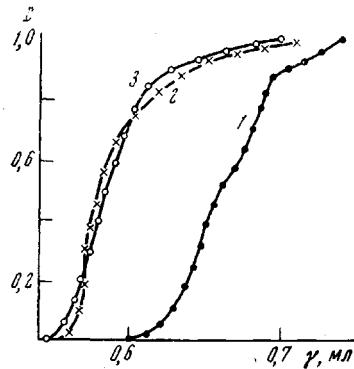


Рис. 1

Рис. 2

и продолжительность процесса), что, очевидно, связано с протеканием реакций разветвления. Хаотическое разветвление протекает достаточно интенсивно уже в начальные моменты реакции при сравнительно мягких условиях. Так, ПТМКЛ (рис. 1, б), полученный при 140°, теряет растворимость уже через 20 мин. с момента начала реакции, в то время как полученный при той же температуре ПАЦКЛ (рис. 1, а) остается полностью растворимым даже при достижении максимальной степени конверсии (95–98%).

Разветвление и спшивание макромолекул может происходить в основном с образованием имидных связей, которые, как известно, легко подвергаются реакциям гидролиза. Поэтому можно предположить, что природа реагентов, используемых при выделении полимера (для экстракции остаточного мономера), может приводить к изменению вязкостных свойств образующихся полимеров. Для выяснения этого влияния мы проводили экстракцию полученных полимеров кипящей водой и бензolem.

На рис. 1, а видно, что на характер изменения характеристической вязкости образца ПАЦКЛ практически не влияет природа экстрагирующего агента. На этом основании можно предположить, что в присутствии монофункциональных активаторов образуются полимеры, практически не содержащие имидных связей. Во всяком случае, степень ветвленности этих полимеров, видимо, столь невысока, что она не обнаруживается вискозиметрическим методом на нефракционированных образцах.

Несколько иная картина наблюдается у ПТМКЛ (рис. 1, б). В этом случае вопросы хаотического ветвления протекают с очень высокой скоростью, и полимер теряет растворимость уже на начальных стадиях реакции. В случае экстракции кипящей водой появление гель-фракции наблюдается у полимера через 25 мин. с момента начала реакции. Замена кипящей воды на бензол привела к тому, что наличие гель-фракции отмечено у этого же полимера лишь через 20 мин. Это свидетельствует о том, что образование ветвлений и спивов происходит главным образом с образованием имидных связей, которые легко разрушаются в воде и не затрагиваются в бензоле. Характеристическая вязкость полимера, полученного до точки гелеобразования, также обнаруживает заметную зависимость от природы экстрагирующего агента \*.

Проведение анионной полимеризации  $\varepsilon$ -капролактама в присутствии МАКЛ при 140° позволило получить полимер, который сохраняет растворимость при достижении максимальной конверсии. Этот полимер демонстрирует очень сильную зависимость изменения характеристической вязкости от природы экстрагирующего агента. Из рис. 1, в видно, что кривая изменения вязкости полимера по мере протекания реакции для полимера, обработанного кипящей водой (кривая 1), проходит значительно ниже кривой, полученной для полимера, обработанного бензолом (кривая 2). Эти кривые носят немонотонный характер, что, очевидно, свидетельствует о протекании процессов разветвления и обменных реакций.

Повышение температуры реакции до 160° приводит к тому, что полимеры, образующиеся в присутствии МАКЛ, теряют растворимость через ~40 мин. с момента начала реакции (рис. 1, г). Это, видимо, связано с увеличением скорости реакций хаотического разветвления, которые на более поздних стадиях ответственны за образование спивных продуктов.

Интересно отметить, что кривые, показывающие изменение вязкости по мере протекания процесса до определенного момента (в нашем случае 20 мин.), не зависят от температуры реакции. По всей вероятности, в этот промежуток времени наряду с реакцией роста полиамидной цепи происходит образование полифункционального активатора путем гомополимеризации МАКЛ по двойным связям [2]. При этом завершение реакции образования полифункционального активатора при 140 и 160°, видимо, происходит примерно за одно и то же время. Затем ветвление полимера обусловливается полифункциональной природой активатора и, наконец, по мере увеличения продолжительности процесса начинают играть все большую роль реакции, приводящие к дополнительному ветвлению, а затем и спиванию макромолекул. При повышении температуры до 160° реакции хаотичного ветвления протекают, очевидно, более интенсивно, и вследствие этого полимер теряет растворимость.

Следует отметить, что природа экстрагирующего агента практически не сказывается на величине выхода полимеров. Во всех случаях для всех полимеров выход составлял 95–98% от теоретич.

Качественную картину изменений молекулярно-весовых характеристик можно извлечь из результатов турбидиметрического титрования нефракционированных образцов. С увеличением продолжительности синтеза кривые титрования сдвигаются в область более высоких молекулярных весов. В качестве примера на рис. 2 приведены кривые титрования образцов ПТМКЛ. Для исследования процессов, предшествующих образованию спивных структур, был проведен фракционный анализ трех образцов полимеров, полученных на активаторах различной функциональности. Продолжительность и температура полимеризации были выбраны таким образом, чтобы образцы не содержали геля. Конечные продукты полимеризации экстрагировали водой для удаления остаточного мономера. Были

\* Приведенные здесь и далее данные о точках гелеобразования, а также о степени ветвленности относятся к полимерам, синтезированным при выбранной нами концентрации катализитической системы (0,35 мол.% от веса  $\varepsilon$ -капролактама).

измерены характеристические вязкости фракций и их средневесовые молекулярные веса. Эти данные позволили провести оценку ветвленности фракций и построить кривые МВР образцов (рис. 3).

В качестве эталона вискозиметрических свойств линейной структуры мы воспользовались зависимостью, приведенной в работе [4]  $[\eta] = -2,26 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.82}$  для поликапроамида, полученного в условиях гидролитической полимеризации. На рис. 4 видно, что отклонение от зависимости, приведенной в работе [4], нарастает в ряду АЦКЛ < ТМКЛ < ПМАКЛ.

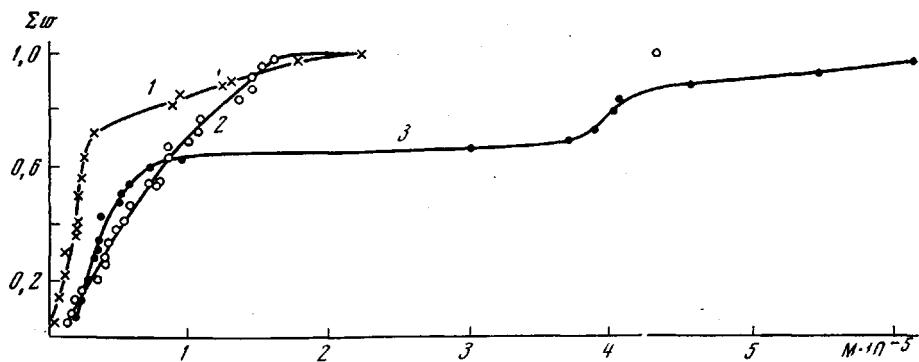


Рис. 3

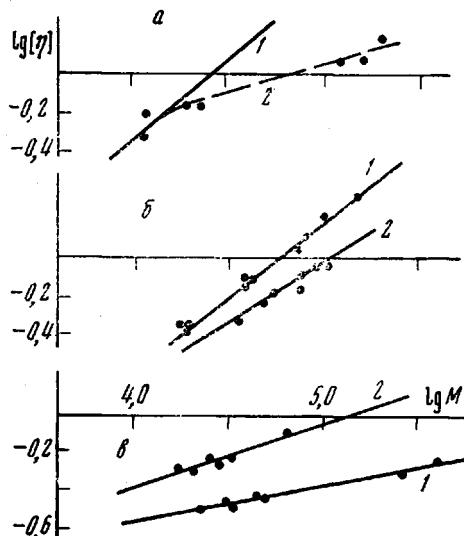


Рис. 4

Рис. 3. Кривые МВР полимеров ПАЦКЛ (1), ПТМКЛ (2) и ПМАКЛ (3)

Рис. 4. Зависимость  $[\eta]$  от молекулярного веса для полимеров ПАЦКЛ (а), ПТМКЛ (б) и ПМАКЛ (в) по уравнению  $[\eta] = 2,26 \cdot 10^{-4} M^{0.82}$  (1) и экспериментальные данные (2)

Для образца ПАЦКЛ только в низкомолекулярной области наблюдается совпадение  $[\eta]$  фракций с  $[\eta]$  линейного полимера. В области высоких молекулярных весов ( $M > 100\ 000$ ) заметно отклонение от линейной зависимости, что характерно для разветвленных макромолекул. Параметры уравнения Марка — Куна — Хаувинка для ПТМКЛ и ПМАКЛ представлены ниже.

Полимер	ПТМКЛ	ПМАКЛ
а	0,769; 0,674	0,189; 0,356
$K_{\eta} \cdot 10^3$	0,22; 0,41	49,37; 15,21

Для этих полимеров фракции линейного строения отсутствуют и, как видно из рис. 4, б, в, явно выражено деление на две группы фракций в перекрывающихся диапазонах молекулярных весов, для которых имеет место различие в зависимости  $[\eta]$  от  $M$ .

Для количественной характеристики ветвленности мы использовали соотношение [5, 6]

$$g = \frac{[\eta]_{\text{разв}}}{[\eta]_{\text{лии}}} = g^{3/2} = \left[ \left( 1 + \frac{m}{7} \right)^{1/2} + \frac{4m}{9\pi} \right]^{-3/4},$$

где  $g$  — параметр разветвленности,  $m$  — число центров ветвления.

Из анализа полученных результатов следует, что для фракций ПТМКЛ (рис. 4, б, кривая 1) число центров ветвления на макромолекулу практически не зависит от молекулярного веса и равно  $\sim 4-7$ . Можно ожидать, что эти фракции соответствуют той ветвленности типа «звезда», которая обусловлена функциональностью активатора.

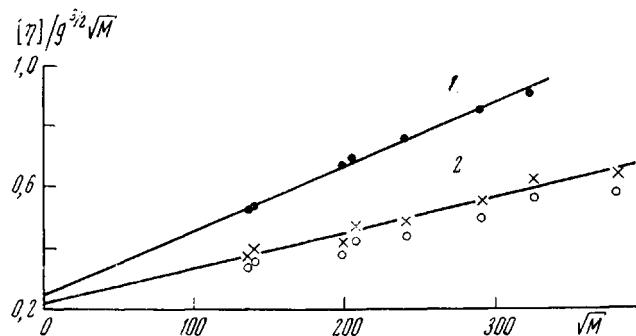


Рис. 5. Экстраполяция по уравнению Фиксмана – Штокмайера для линейного полимера (1) и для полимера ПТМКЛ (2)

Учитывая сказанное, мы разделили эффекты близко- и дальнодействия, используя для этого экстраполяцию по методу Фиксмана – Штокмайера [7] с введением поправки на разветвленность  $g^{3/2}$ , полагая, что в уравнении  $g=6f/(f+1)(f+2)$  [8] ( $f$  — функциональность ветвления)  $f=3$ , т. е. моделируя разветвления трехлучевой звездой (рис. 5).

Полученный таким образом параметр равновесной конформации  $\Phi_0(h_0^2/M)^{3/2}$  практически совпадает по величине с литературными данными для полиамидов [9]. В то же время фактор дальнодействия, характеризуемый наклоном экстраполяционных кривых, для разветвленного образца (рис. 5, прямая 2) значительно ниже. Последнее объясняется «принудительным» подавлением влияния эффекта дальнодействия на размеры клубка за счет более жесткой пространственной структуры разветвленной макромолекулы.

Как следует из приведенных данных, каждый образец содержит две группы фракций — более или менее ветвленных. Первая группа в образцах ПАЦКЛ и ПТМКЛ соответствует по ветвленности функциональности активатора. По аналогии в образце ПМАКЛ можно полагать, что в первой группе фракций макромолекулы имеют вид ветвленности, обусловленной функциональностью активатора, с той лишь разницей, что в этом случае функциональность его не постоянна, и поэтому число лучей растет с ростом молекулярного веса. Вторая группа явно соответствует хаотической ветвленности макромолекул: с ростом молекулярного веса здесь растет и число центров ветвления, приходящихся на макромолекулу, так как в процессе полимеризации  $\varepsilon$ -капролактама имеет место и полимеризация по двойным связям N-метакрилоил- $\varepsilon$ -капролактама.

Что касается причин образования двух групп фракций одного и того же полимера, то можно предположить, что одной из них является гетерогенность в условиях обработки готового полимера. Косвенное подтверждение этому мы находим в том, что выход геля после обработки полимера водой меньше, чем после обработки бензолом. Видимо, вода вызывает ча-

стичный гидролиз макромолекул, расположенных на поверхности экстрагируемых частиц.

В соответствии с гидродинамическими свойствами МВР, полученное по данным фракционирования, показало два максимума для ПМАКЛ. Анализ МВР двух групп фракций дал коэффициенты полидисперсности  $K=2,6$  и  $1,18$  соответственно. Узкое распределение может указывать на то, что в этой части фракций макромолекулы имеют нехаотическую ветвленность, т. е. ветвленность, обусловленную функциональностью активатора. Другая группа фракций обладает большей полидисперсностью ( $K=2,6$ ), что является указанием на хаотическую ветвленность.

Аналогичное явление наблюдается в ПТМКЛ. Гидродинамические свойства одной части фракций указывают на наличие постоянного числа ветвей независимо от молекулярного веса. Для этой части фракций  $K=1,2$ , что несколько ниже величины, характерной для звездного трифункционального ветвления со случайным распределением длин ветвей ( $K=1,33$ ). Другая часть фракций, судя по гидродинамическим свойствам, имеет хаотическую ветвленность и  $K=1,49$ , что может быть также заниженным. Эти заниженные значения коэффициентов полидисперсности могут быть следствием возможных погрешностей при измерении характеристической вязкости и молекулярного веса. Принято считать, что ошибка при определении  $[\eta]$  составляет  $\pm 3\%$ , а при определении  $M_w \pm 10\%$ .

Суммарная полидисперсность ПАЦКЛ равна 2,66, что подтверждает хаотическую ветвленность, отмеченную нами при анализе гидродинамических свойств. Рассчитать полидисперсность групп фракций этого полимера, соответствующих линейным и разветвленным макромолекулам, не представлялось возможным из-за недостаточного числа фракций в каждой группе.

### Экспериментальная часть

Полимеризацию  $\epsilon$ -капролактама проводили по ранее описанной методике [10], прерывая полимеризацию быстрым охлаждением реакционной смеси при  $-60^\circ$ .

При определении степени конверсии полимер (2 г) в виде порошка кипятили в течение 10 час. в 100 мл воды (или бензола) с обратным холодильником. Полимер отфильтровывали, промывали водой, метанолом, эфиром и сушили в вакууме до постоянного веса при  $60-70^\circ$ .

Для определения содержания нерастворимой фракции навеску полимера (0,2 г) заливали 100 мл муравьиной кислоты и оставляли стоять в течение 48 час. при комнатной температуре. Полученную гелеобразную массу отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре № 3, остаток на фильтре тщательно промывали свежей муравьиной кислотой и высаживали водой. Затем этот остаток промывали водой до нейтральной реакции, а затем метанолом и эфиром. После этого сушили в вакууме до постоянного веса при  $100-110^\circ$  и определяли содержание нерастворимой фракции.

Турбидиметрическое титрование проводили на визуальном турбидиметре. Растворитель —  $\mu$ -крезол, осадитель —  $\kappa$ -гептан. Начальная концентрация растворов 0,01 г/дл для всех образцов. Начальный объем раствора  $V_0=15$  мл.

Фракционирование образцов поликарбамида проводили по методу Гордиенко [11]. В результате получили следующее число фракций: для ПАЦКЛ — 18, для ПТМКЛ — 25 и для ПМАКЛ — 22.

Характеристическую вязкость измеряли в капиллярном вискозиметре с «висячим» уровнем. Растворитель — 85%-ная муравьиная кислота, температура  $20 \pm 0,1^\circ$ .

При измерении вязкостей фракций и нефракционированных образцов мы не наблюдали каких-либо отклонений в диапазоне концентраций 1—0,4 г/дл за счет полиэлектролитического эффекта [12]. Добавление к раствору электролита приводило только к снижению характеристической вязкости, но наклон концентрационной зависимости оставался положительным. Это дало нам основание проводить все измерения без добавления в систему «полимер — растворитель» электролита.

Измерение молекулярного веса проводили методом рассеяния света на фотогидроидиффузометре фирмы «Sofica». Растворитель — 85%-ная муравьиная кислота. Необходимо подчеркнуть, что очистка растворов в муравьиной кислоте чрезвычайно затруднительна. В данной работе очистка проводилась через стеклянные пористые фильтры № 4. Повторные измерения молекулярного веса одних и тех же образцов дали близкие результаты.

## ЛИТЕРАТУРА

1. H. Dexheimer, O. Fuchs, Deutsch. Farben Z., 11, 481, 1968.
2. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашев, В. И. Зайцев, Т. М. Бабчиницер, Высокомолек. соед., А12, 416, 1970.
3. O. Wichterle, P. Sittler, P. Čefelin, J. Polymer Sci., 53, 249, 1961.
4. G. B. Gechele, A. Mattiussi, Europ. Polymer J., 1, 47, 1965.
5. B. H. Zimm, W. Stockmayer, J. Chem. Phys., 7, 1301, 1949.
6. B. H. Zimm, R. W. Kieb, J. Polymer Sci., 37, 19, 1959.
7. W. H. Stockmayer, M. Fixman, Ann. N. Y. Acad. Sci., 57, 334, 1953.
8. R. Francesconi, G. B. Gechele, A. Mattiussi, Europ. Polymer J., 5, 273, 1969.
9. A. Mattiussi, G. B. Gechele, R. Francesconi, J. Polymer Sci., 7, A-2, 411, 1969.
10. Т. М. Фрунзе, Р. Б. Шлейфман, В. И. Зайцев, В. В. Курашев, Т. М. Бабчиницер, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А14, 962, 1972.
11. A. Gordijenko, Faserforsch. und Textiltechn., 4, 409, 1965.
12. A. Mattiussi, G. B. Gechele, M. Pirroli, Europ. Polymer J., 2, 383, 1966.