

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

## СОЕДИНЕНИЯ

1976

№ 1

УДК 541(64+24)

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС ПОЛИКАПРОАМИДА  
МЕТОДОМ ПРИБЛИЖЕНИЯ  
К СЕДИМЕНТАЦИОННОМУ РАВНОВЕСИЮ**

*A. M. Кулакова, И. К. Некрасов*

Для поликаапроламиды (ПКА) найден новый двухкомпонентный  $\Theta$ -растворитель — перфторспирт (ПФС) — хлороформ (ХФ) в объемном соотношении 3 : 7. Используя этот растворитель, методом приближения к седиментационному равновесию определены средневесовые молекулярные массы ( $M_w$ ) 10 фракций ПКА. Измерены характеристические вязкости в интервале молекулярных масс  $(2,9-60,5) \cdot 10^3$ , рассчитаны константы уравнения  $[\eta] = k_n M_w^a$  для *m*-крезола,  $\Theta$ -растворителя и ПФС. По теории Штокмайера — Фиксмана определены невозмущенные размеры макромолекул ПКА.

Ввиду большого практического значения поликаапроламиды (ПКА) как волокнообразующего полимера [1] возникает необходимость тщательного изучения его молекулярно-массовых характеристик. В аналитической химии полимеров эта задача и в настоящее время является одной из самых трудных, поскольку очень ограничен выбор растворителей [2], а полимер, полученный обычным гидролитическим способом, довольно низкомолекулярен. Особенно трудно подобрать подходящий растворитель для исследования ПКА на ультраконцентрифуге [3]. Так, перфторспирт (ПФС) значительно отличается от ПКА по плотности и показателю преломления, однако из-за большой вязкости (4,2 *стпаз* при 25°) он не пригоден для ультраконцентрифугирования. Учитывая, что в седиментационном анализе полимеров  $\Theta$ -растворители, по сравнению с хорошими растворителями, обладают рядом преимуществ, на основе ПФС был найден бинарный идеальный растворитель; вторым компонентом — нерастворителем — служил хлороформ (ХФ).

На рис. 1 представлены результаты титрования ХФ 0,1%-ных растворов фракций ПКА в ПФС;  $\Theta$ -композиция, определенная по интерцепту зависимости объемной доли осадителя  $\gamma$  в растворе в точке помутнения от  $M_w^{-0,5} *$  [4], содержит 70 об. %. Существенно, что плотности ПФС (1,482  $\text{г}/\text{см}^3$ ) и хлороформа (1,473  $\text{г}/\text{см}^3$ ) отличаются на ~0,5%, и возможная селективная сорбция одного из компонентов не влияет на измеряемую молекулярную массу.

Производственный образец ПКА ( $[\eta] = 0,89 \text{ г}/\text{дл}$  в *m*-крезоле) в системе фенол — метанол — вода [5] методом дробного осаждения был расфракционирован на 20 фракций (они помечены буквой Ф). Кроме того, несколько низкомолекулярных фракций с  $M < 10^4$  (помечены буквой Д) были получены гидролизом того же образца в 5%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Реактивы марки х.ч. перед употреблением перегоняли, а ПФС марки «Перфторспирт-II-1» перегоняли с дефлегматором. Температура кипения, показатель преломления и плотность  $\rho$  ПФС равнялись 108°; 1,3183 и 1,4820  $\text{г}/\text{см}^3$  соответственно, что близко к значениям тех же параметров для тетрафторпропанола [2, 6].

\* Первоначально для построения этого рисунка использовали  $M_n$ , рассчитанные по характеристическим вязкостям в *m*-крезоле.

Плотности растворителей измеряли пикнометрически, парциальный удельный объем  $\bar{v}$  ПКА был принят равным обратной плотности сухого полимера ( $0,883 \text{ см}^3/\text{г}$ ).

[ $\eta$ ] фракций ПКА измеряли в капиллярном вискозиметре с висячим уровнем при  $25^\circ$  в  $\eta$ -крезоле, ПФС и  $\theta$ -растворителе. Поскольку времена истечения чистых растворителей составляли более 100 сек., поправку на кинетическую энергию не вводили.

Седиментационные опыты проводили на ультрацентрифуге M-3170 (Венгрия), оснащенной оптикой Филпота – Свенсона, при  $25 \pm 0,1^\circ$ . Интервал концентраций  $0,3$ – $0,05 \text{ г/дл}$  для всех фракций ПКА, за исключением Д-6 ( $0,5$ – $0,3 \text{ г/дл}$ ). Скорости вра-

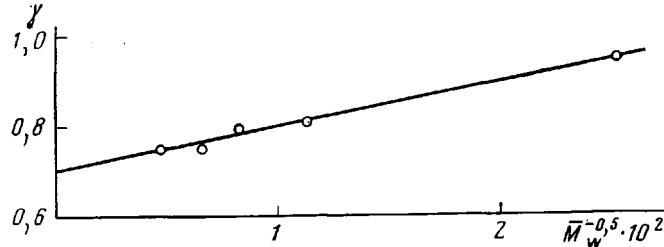


Рис. 1. Зависимость объемной доли хлороформа в точке помутнения 0,1%-ных растворов ПКА в ПФС от  $\bar{M}_w^{-0,5}$

щения ротора центрифуги варьировали от 12 000 до 28 000 об/мин в зависимости от концентрации раствора и молекулярной массы фракций. Полученные фотоснимки воспроизводили на миллиметровой бумаге при 10-кратном увеличении и определяли значения  $z_m$ ,  $z_b$ ,  $\Delta S_m$  и  $\Delta S_b$ . Величины  $x_m$  и  $x_b$  определяли непосредственно на пленке компаратором ИЗА-2.

Если полимер легче растворителя, то кажущаяся молекулярная масса  $M_{\text{каж}}$  по методу приближения к седиментационному равновесию (Арчибальда) определяется по уравнениям [7]

$$\delta_m = \frac{z_m}{x_m(S_0 + \Delta S_m)} = \frac{M_{\text{каж}}(1 - \bar{v}\rho)\omega^2}{RT}, \quad (1)$$

$$\delta_b = \frac{z_b}{x_b(S_0 - \Delta S_b)} = \frac{M_{\text{каж}}(1 - \bar{v}\rho)\omega^2}{RT}, \quad (2)$$

где  $z_m$ ,  $z_b$  и  $x_m$ ,  $x_b$  – смещение, пропорциональное градиенту концентрации, и расстояние от центра вращения крайних точек градиентной кривой (кривой изменения градиента концентрации полимера в столбике раствора вдоль радиуса вращения) соответственно; здесь и всюду индексы  $m$  и  $b$  означают мениск и дно соответственно;  $\Delta S_m$ ,  $\Delta S_b$  – площади под градиентными кривыми,  $S_0$  – площадь под градиентной кривой диффузионного опыта,  $\omega$  – угловая скорость вращения ротора ультрацентрифуги,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура.

Для определения величины  $S_0$  проводили диффузионные опыты как путем подслаивания снизу более тяжелого растворителя, так и путем наслаждания сверху раствора на растворитель. Во всех случаях на полученных снимках вместо границы раздела раствора и растворителя наблюдали широкую черную полосу. Появление этой полосы вызвано тем, что граница раствор – растворитель расположена не перпендикулярно к радиусу вращения. Такое расположение границы может быть обусловлено влиянием сил Кориолиса, возникающих при перетекании жидкости из одного сектора ячейки в другой. Оценка этих сил показала, что по порядку величин они сопоставимы с центробежными силами.

Поскольку исходный полимер ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,6$ ) был разделен на 20 фракций, то фракции, взятые для исследования, были практически гомодисперсными. Характеристики ММР исходного образца ПКА и фракций были получены турбидиметрическим титрованием [8]. Для гомогенных образцов в  $\theta$ -растворителе можно обойтись без определения  $S_0$  в

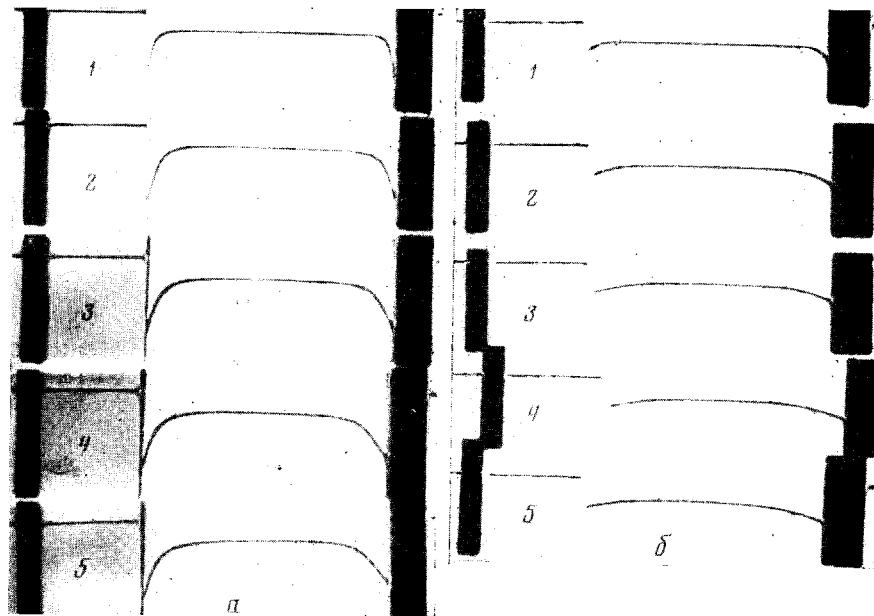


Рис. 2. Фотоснимки градиентных кривых:  
а — для раствора фракции Ф-9,  $c=0,243 \text{ г/дл}$ ; б — для растворителя,  $\omega=26\,000 \text{ об/мин}$ , угол фазоконтрастной пластины  $10^\circ$ ; время, мин.: 1 — 10, 2 — 30, 3 — 50, 4 — 70, 5 — 80

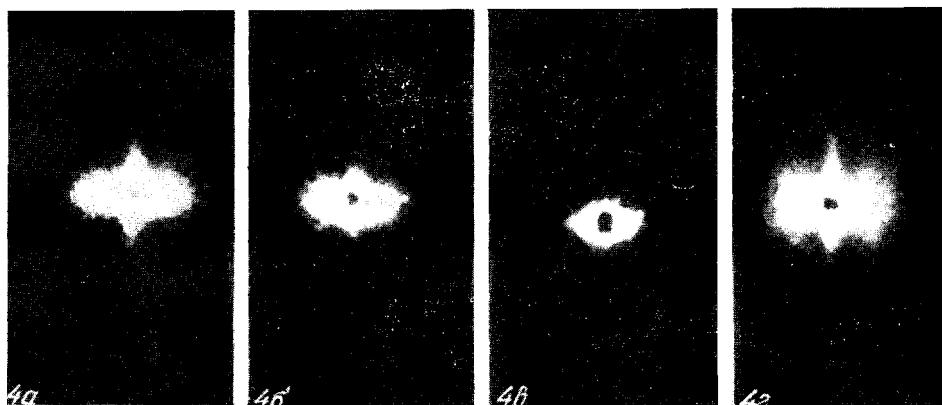


Рис. 4. Малоугловые рентгенограммы ПЭТФ, растянутого в *n*-пропаноле на 100% и высущенного в зажимах:  
а — при  $20^\circ$ , б —  $90^\circ$ , в —  $100^\circ$ , г — образец ПЭТФ, отожженный после растяжения в *n*-пропаноле в олеиновой кислоте при  $120^\circ$

диффузионных опытах. При этом возможны два способа обработки данных опыта (ниже о них будет сказано подробно). Правда, в одном из этих случаев обязательно, а в другом желательно иметь четкое изображение градиентной кривой у дна кюветы. С этой целью в качестве придонной жидкости использовали ртуть, а седиментационные опыты проводили в односек-

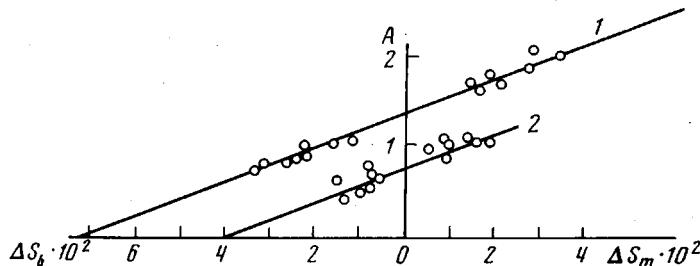


Рис. 3. Зависимость  $(z/x)RT \cdot 10^3 / (1 - \bar{v}\rho) \omega^2$  ( $A$ ) от  $\Delta S_m$  и  $\Delta S_b$   
для фракции Ф-9

Концентрация,  $\text{г/дл}$ : 1 — 0,179; 2 — 0,086; скорость вращения ротора,  
об/мин: 1 — 24 000, 2 — 20 000; угол фазоконтрастной пластиинки  $15^\circ$

торной ячейке поочередно: вначале — раствор, затем при тех же условиях — растворитель. В качестве примера на рис. 2 представлены фотоснимки одного опыта.

По методу, предложенному Тротманом [9], на график наносится величина  $z_m/x_m$  и (или)  $z_b/x_b$  в зависимости от  $\Delta S_m$  и (или)  $\Delta S_b$  (рис. 3). Тогда в соответствии с формулами (1) и (2), тангенс угла наклона полученной прямой дает величину  $M_{\text{каж}} (1 - \bar{v}\rho) \omega^2 / RT$ , а отрезок, отсекаемый на оси

Таблица 1

Молекулярные массы и характеристические вязкости фракций ПКА в ряде растворителей

Фракция	$M \cdot 10^{-4}$	[η], $\text{г/дл}$			Фракция	$M \cdot 10^{-4}$	[η], $\text{г/дл}$		
		ПФС—ХФ (3:7)	ПФС	м-крезол			ПФС—ХФ (3:7)	ПФС	м-крезол
Φ-1	6,05	0,989	1,60	1,68	Φ-9	2,08	0,627	0,73	0,84
Φ-2	3,78	0,900	1,19	1,32	Φ-14	1,17	0,460	—	0,57
Φ-3	3,38	0,840	1,15	1,15	Д-2	0,71	0,410	0,34	0,29
Φ-4	2,98	0,801	1,10	1,12	Д-4	0,38	0,268	0,31	0,27
Φ-5	2,85	0,750	1,04	1,04	Д-6	0,29	0,322	—	0,16

абсцисс,  $-S_0$ . Как видно из рис. 3, зависимости по Тротману оказались линейными, что дает возможность определить как молекулярные массы фракций ПКА, так и значения  $S_0$ . Концентрационная зависимость  $S_0$  для трех фракций ПКА, рассчитанных этим способом, приведена на рис. 4.

Поскольку  $M_{\text{каж}}$  для фракций ПКА в  $\theta$ -растворителе ПФС—ХФ (3:7) не зависит от времени, возможен другой метод обработки фотоснимков. Исключая из уравнений (1) и (2)  $S_0$ , получим

$$\delta_m = \delta_b = \delta_{mb} = \frac{z_m/x_m - z_b/x_b}{\Delta S_m + \Delta S_b} = \frac{M_{\text{каж}} (1 - \bar{v}\rho) \omega^2}{RT} \quad (3)$$

В качестве примера на рис. 5 изображена временная зависимость  $\delta_{mb}$  для фракции Ф-9. По значениям  $\delta_{mb}(0)$  для каждой концентрации рассчитывали величины  $M_{\text{каж}}(0) = M(c)$ , обратные значения  $1/M(c)$  экстраполировали к нулевой концентрации (рис. 6) и по интерцепту определяли  $\bar{M}_w$ . Отсутствие временных и концентрационных зависимостей молекулярных масс служит еще одним подтверждением идеальности системы.

По уравнению (3) рассчитывали  $M_{\text{как}}$  всех исследованных фракций, кроме Ф-1, молекулярные массы которой определяли по формуле (2), поскольку градиентная кривая у мениска для этой фракции имела слишком крутой подъем. Результаты измерений представлены в табл. 1.

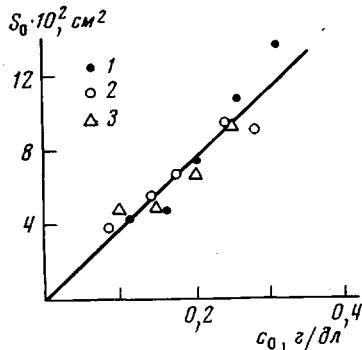


Рис. 4

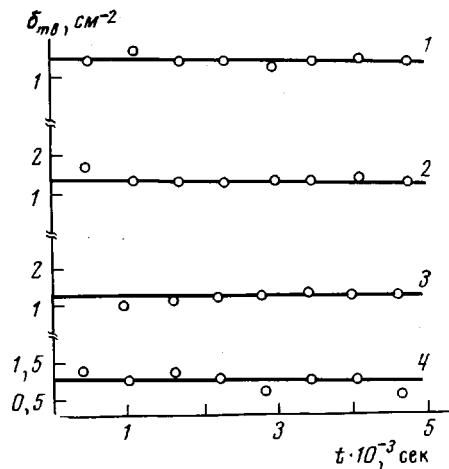


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость  $S_0$  от концентрации, полученная методом Тротмана, для фракций ПКА: 1 — Ф-4, 2 — Ф-9, 3 — Ф-14

Рис. 5. Временная зависимость  $\delta_{m4}$  для фракции Ф-9 ПКА

Концентрация,  $\text{г/дл}$ : 1 — 0,234, 2 — 0,179, 3 — 0,144, 4 — 0,086; скорость вращения ротора, об/мин: 1 — 26 000; 2 — 24 000; 3 — 22 000; 4 — 20 000

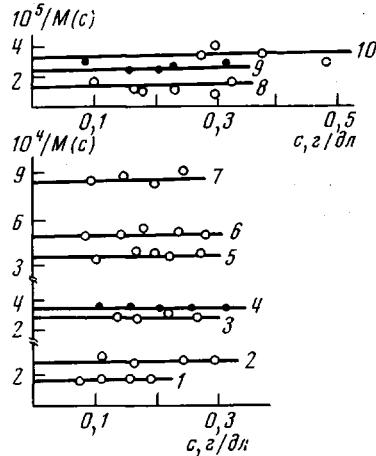


Рис. 6

Рис. 6. Зависимости  $M$  ( $c$ ) от концентрации фракций ПКА:

1 — Ф-1, 2 — Ф-2, 3 — Ф-3, 4 — Ф-4, 5 — Ф-5, 6 — Ф-9, 7 — Ф-14, 8 — Д-2, 9 — Д-4, 10 — Д-6

Рис. 7. Логарифмические зависимости  $[\eta]$  фракций ПКА от  $\bar{M}$  в  $\theta$ -растворителе (1),  $m$ -крезоле (2) и ПФС (3)

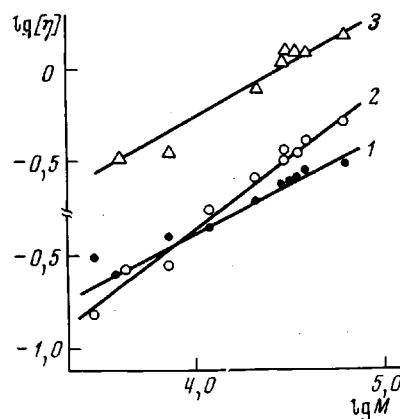


Рис. 7

На рис. 7 представлены логарифмические зависимости  $[\eta]$  фракций ПКА от  $\bar{M}$  для трех растворителей; параметры уравнения  $[\eta] = K_\eta \bar{M}^\alpha$  приведены в табл. 2.

Для растворов ПКА в  $m$ -крезоле значения постоянных  $K_\eta$  и  $\alpha$  соответствуют литературным данным [2, 10]; значение  $\alpha=0,5$  для бинарного растворителя характерно для  $\theta$ -систем.

В соответствии с теорией Штокмайера — Фиксмана [11]

$$[\eta]/M^{0.5} = K_\eta + 0.51\Phi BM^{0.5}; \quad K_\eta = \Phi(r_0^2/M)^{0.5}, \quad (4)$$

где  $\Phi = 2,7 \cdot 10^{23}$ , параметр  $B$  характеризует взаимодействие полимера с растворителем,  $\bar{r}_0^2$  — среднеквадратичное расстояние между концами цепи.

На рис. 8 представлены зависимости  $[\eta]/\bar{M}_w^{0.5}$  фракций ПКА в трех растворителях от  $\bar{M}_w^{0.5}$ . В табл. 2 приведены результаты вычисления молекулярных параметров ПКА по соотношениям (4).

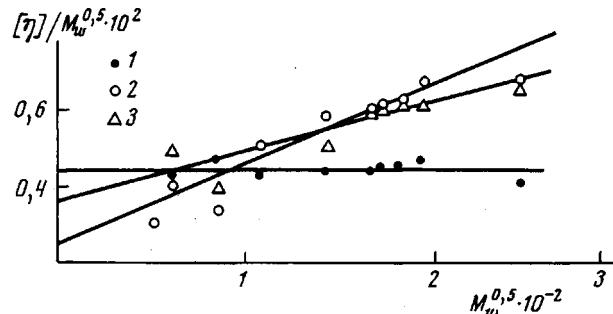


Рис. 8. Зависимость  $[\eta]/\bar{M}_w^{0.5}$  фракций ПКА от  $\bar{M}_w^{0.5}$  в  $\theta$ -растворителе (I), *m*-крезоле (II) и ПФС (III)

Невозмущенные размеры, определенные по  $[\eta]$  в *m*-крезоле, свидетельствуют о том, что макромолекулы ПКА свернуты как гибкие цепи [12, 13], а значение  $c_\infty$  близко к теоретически рассчитанному значению [14, 15]. Однако невозмущенные размеры в  $\theta$ -растворителе выше, что связано, скон-

Таблица 2  
Параметры ПКА в различных растворителях

Растворитель	$K_\eta \cdot 10^4$	$a$	$(\bar{r}_0^2/M)^{0.5}$	$A, \text{ \AA}$	$c_\infty$
ПФС-ХФ (3 : 7)	5,3	0,50	1,19	18,6	10,03
ПФС	3,4	0,56	1,09	15,6	8,41
<i>m</i> -Крезол	0,58	0,73	0,92	11,2	6,18

П р и м е ч а н и е.  $A = (M_0/b_0)(\bar{r}_0^2/M)^{0.5}$  — статистический сегмент;  $c_\infty = \bar{r}_0^2/n\bar{l}^2$ , где  $b=8,6 \text{ \AA}$  — длина мономерного звена,  $\bar{l}=2,22 \text{ \AA}^2$  — среднеквадратичная длина связи,  $n$  — число связей в макромолекуле.

рее всего, со значительной сольватацией цепей ПКА молекулами ПФС и, как следствие, с помехами при вращениях вокруг связей вдоль цепи главных валентностей [13, 16].

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетических волокон

Поступила в редакцию  
17 II 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Синтетические гетероцепные полиамиды, Изд-во АН СССР, 1962.
2. J. J. Burke, T. A. Orofino, J. Polymer Sci., 7, A-2, 1, 1969.
3. Th. G. Scholte, J. Polymer Sci., 6, A-2, 61, 1968.
4. G. Talamini, G. Vidotto, Makromolek. Chem., 110, 111, 1967.
5. A. Matiussi, F. Manescalchi, G. Gechele, Europ. Polymer J., 5, 105, 1969.
6. P. R. Saunders, J. Polymer Sci., A8, 1221, 1965.
7. В. Н. Цветков, Б. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964, стр. 487.
8. А. М. Кулакова, И. К. Некрасов, Химич. волокна, 1976, № 1.
9. R. Trautman, J. Phys. Chem., 60, 1211, 1956.
10. Z. Tuzar, P. Kratochvil, J. Polymer Sci., B3, 17, 1965.
11. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.
12. A. Matiussi, G. Gechele, R. Francesconi, J. Polymer Sci., 7, A-2, 411, 1969.
13. Z. Tuzar, P. Kratochvil, B. Bohdanechi, J. Polymer Sci., C16, 633, 1967.
14. P. J. Flori, A. D. Williams, J. Polymer Sci., 5, A-2, 399, 1967.
15. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.
16. И. К. Некрасов, К. Г. Хабарова, С. Н. Харьков, Е. Н. Краснов, Высокомолек. соед., A14, 866, 1972.