

УДК 541.64:532.77

## СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПОЛИБУТАНАМИДА

*Холоденко Б. В., Васильев П. И., Андрианова Г. П.*

Исследованы растворимость полибутанамида, вязкостные свойства его разбавленных растворов в серной и муравьиной кислотах, водных растворах хлористого цинка, *m*-крезоле и его стабильность в этих растворителях. Показано, что растворителями полибутанамида являются соединения с  $pK_a \leq 10-12$ . Макромолекулы полибутанамида в указанных растворителях имеют промежуточную междуmonoфункциональными амидами и олигомерными пептидами основность. Выяснен характер деструктирующего действия серной и муравьиной кислот и их водных растворов на полибутанамид.

Полибутанамид (ПБА), получающийся полимеризацией  $\alpha$ -пирролидона по анионному механизму, благодаря наличию большого количества полярных амидных групп обладает высокой гидрофильностью, которая в сочетании с высокими прочностными свойствами ставит его в ряд перспективных полимеров для получения изделий легкой промышленности: волокон, тканей, искусственных кож и т. д. Однако недостаточная термостабильность ПБА (при температуре плавления 543К деполимеризуется со значительными скоростями начиная с 423К) и возникающие в связи с этим большие затруднения при переработке его из расплава предопределяют возможность использования растворов для получения изделий.

Цель настоящей работы — изучение растворимости ПБА, вязкостных свойств его разбавленных растворов в серной и муравьиной кислотах, водных растворах хлористого цинка и *m*-крезоле и стабильности ПБА в этих растворителях.

Для исследования использовали полимер, полученный анионной полимеризацией  $\alpha$ -пирролидона с применением в качестве щелочного агента KOH и активатора  $\epsilon$ -капrolактона [1] в количестве 2,76 и 0,57 мол.% по отношению к мономеру. Полимеризацию проводили при комнатной температуре в течение 48 ч. Полученный полимер был переосажден в воду из его раствора в 99,7%-ной муравьиной кислоте, отмыт большим избытком воды и высущен под вакуумом до постоянного веса. Молекулярная масса полиамида, вычисленная по формуле  $[\eta] = 3,98 \cdot 10^{-4} M^{0.77}$  [2] (в *m*-крезоле), составляет 35 000; вязкость растворов определяли при 298К. Константы взаимодействия Хаггинаса находили из уравнения Флори — Хаггинаса  $\eta_{ud}/c = [\eta] + k'[\eta]^2 c$ , характеристические вязкости растворов определяли экстраполяцией значений приведенной вязкости к нулевой концентрации, а также по уравнению

$[\eta] = 3(\frac{1}{\eta_{otn}} - 1)/c$  [3], оказавшемуся справедливым для растворов полученного ПБА в серной кислоте различной концентрации. За кинетикой апидолитической деструкции ПБА следили по изменению относительной вязкости 0,5%-ного раствора ПБА в соответствующем растворителе при 298К.

**Растворимость ПБА.** Вследствие большого содержания полярных амидных групп по своей растворимости ПБА несколько отличается от других полиамидов. Так, например, он нерастворим в ДМФ и DMAA, являющихся растворителями полиамидов с пятью и большим количеством атомов С в звене, водных спиртах и диоксане — растворителях сополиамидов и N-замещенных полиамидов, но растворим в муравьиной кислоте и концентрированных растворах слабых кислот Льюиса, не растворяющихся полиундекан- и полидодеканамиды.

Анализ значений констант кислотности и коэффициентов диэлектрической проницаемости растворителей и нерастворителей ПБА показывает, что ПБА растворяется в протонодонорных соединениях с  $pK_a \leq 10-12$ , а диэлектрическая проницаемость в этом отношении не является главенствующим фактором. Исходя из этого можно заключить, что разрушить

межмолекулярные водородные связи в ПБА могут только соединения с «кислым водородом», т. е. с водородом, способным ионизироваться.

ПБА растворяется не только в концентрированных серной и муравьиной кислотах, но и в их водных растворах. Так как серная и муравьиная кислоты резко отличаются по функции кислотности, то представляло интерес выяснить минимальные концентрации кислот, способных растворять ПБА.

В тройной системе ПБА — кислота — вода протоны образуют ионы лиония со всеми тремя компонентами, и здесь макромолекулы полиамида вступают в конкуренцию с другими компонентами, в первую очередь с молекулами воды, основность которых значительна. Сравнивая константы автопротолиза серной и муравьиной кислот ( $pK_{\text{авто}}=3,0$  [4] и  $6,2$  [5] соответственно) и их константы диссоциации, следует ожидать, что минимальная концентрация серной кислоты, растворяющей ПБА, будет значительно меньше таковой для муравьиной кислоты.

Результаты эксперимента показывают, что эти концентрации равны соответственно  $2,0$  и  $8,2$  моль/л.

В разбавленных кислотных растворах ПБА молекулы полимера можно рассматривать в качестве индикаторов, ведущих себя, по Бреистеду, как незаряженные основания, поэтому возникает возможность оценить их основность по уравнению [4]

$$H_0 = pK_{BH^+} - \lg \frac{[BH^+]}{[B]},$$

где  $H_0$  — функция кислотности Гамметта;  $B$  — слабое основание, в данном случае ПБА;  $BH^+$  — сопряженная кислота — комплекс ПБА с протоном;  $pK_{BH^+}$  — кислотность этого комплекса и соответственно основность ПБА.

По-видимому, при растворении ПБА в разбавленных кислотах комплекс с протоном образуют не все амидные группы макромолекулы, а только часть их (см. дальше), и поэтому  $\lg \frac{[BH^+]}{[B]} < 0$ . Следовательно,

например, при  $\lg \frac{[BH^+]}{[B]} = -0,7$  (т. е. когда комплекс с протоном

образует треть амидных групп),  $pK_{BH^+}$  в водной серной кислоте имеет значение  $-1,6$ . Основность жеmonoфункциональных амидов значительно выше:  $pK_{BH^+}$  ацетамида в водной серной кислоте равна  $+0,37$  [6], в уксусной кислоте  $+0,11$  [7] или  $-0,11$  [8]. Что же касается лактамов, то их основность вследствие дополнительного взаимодействия карбонильной и аминогрупп через алкиленовые мостики цикла несколько ниже. По данным работы [7], где исследована основность ряда  $\alpha$ -пирролидон — лауролактам в среде уксусной кислоты, пирролидон, у которого функциональные группы меньше всего разделены атомами углерода, имеет минимальную основность  $-0,33$  (у додекалактама  $+0,37$ ). При наличии в молекуле амида электроноакцепторных функциональных групп по соседству с амидной группой основность амидов заметно снижается:  $pK_{BH^+}$  в водной серной кислоте глициамида  $-1,68$  [6], ацетилглицина  $-1,92$  [9]. Наиболее интересны данные по основности близких к ПБА олигомерных пептидов и дикетопиперазина, в которых наиболее ярко выражены эффекты индуктивного взаимовлияния амидных групп. В уксусной кислоте все эти олигогамиды, в которых амидные группы отделены друг от друга только метиленовыми группами, являются очень слабыми основаниями ( $pK_{BH^+} \leq -2$ ), и характерно то, что основность олигопептидов антибатна его молекулярной массе ( $pK_{BH^+}$  гли<sub>4</sub>  $-2,87$ , гли<sub>5</sub>  $-3,31$ , гли<sub>6</sub>  $-4,20$  [9]). Поэтому вполне естественно, что макромолекулы ПБА, в которых амидные группы разделены тремя метиленовыми группами, имеют промежуточную основность.

**Вязкость растворов ПБА в различных растворителях.** На рис. 1 и 2 приведены зависимости приведенной вязкости от концентрации для растворов ПБА в *m*-крезоле, серной и муравьиной кислотах. Из рисунков отчетливо видно, что величины характеристической вязкости уменьшаются

с увеличением содержания воды в кислотах. Значения константы взаимодействия Хаггинса  $k'$  с уменьшением концентрации кислот увеличиваются.

Полученные данные (таблица) однозначно свидетельствуют о том, что с уменьшением концентрации кислот уменьшается их термодинамическое средство к полимеру.

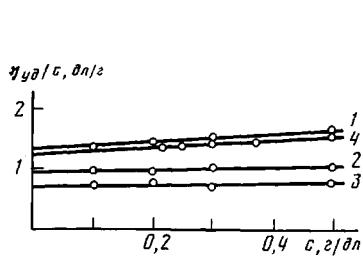


Рис. 1

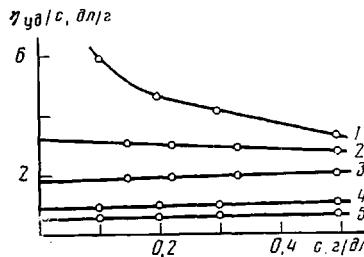


Рис. 2

Рис. 1. Концентрационные зависимости приведенной вязкости растворов ПБА в серной кислоте при концентрации 98,0 (1); 70,9 (2); 48,5% (3) и в м-крезоле (4)

Рис. 2. Концентрационные зависимости приведенной вязкости растворов ПБА в муравьиной кислоте при ее концентрации 99,7 (1); 96,0 (2); 90,0 (3); 79,4 (4) и 46,0% (5)

В разбавленных кислотных растворах ПБА макромолекулы полимера не только связаны водородными связями между собой, но и образуют, по-видимому, полностью диссоциированные комплексы, протонированные по атому кислорода амидной группы. Возникновение одноименных зарядов на макромолекулах вызывает развертывание макромолекулярных клубков и вследствие этого повышение вязкости раствора.

Степень протонирования полиамидов прежде всего зависит от соотношения констант протонирования амидных групп полимера и атомов кислорода воды, в свою очередь зависящих от их основности.

Следует отметить, что основности амидов и воды, так же как и разности в константах основности, не являются постоянными величинами и изменяются с изменением кислотности среды. Так, в водной среде эта разность очень велика: ~4 порядка, в слабокислой среде она составляет ~2 порядка [5, 8], в сильнокислом растворителе — серной кислоте она совсем незначительна. Это приводит к тому, что и в серной, и в муравьиной кислотах с повышением концентрации кислоты, а следовательно, и с повышением величины соотношения амидных групп и воды характеристическая вязкость раствора ПБА увеличивается и при одинаковом их соотношении до определенной концентрации (см. дальше) она выше в серной кислоте.

Повышение качества растворителя по мере увеличения концентрации кислоты приводит к уменьшению константы Хаггинса, и опять она до определенной концентрации меньше в серной кислоте.

Следует отметить также, что в безводной и сильноконцентрированной муравьиной кислоте вследствие большого количества положительных зарядов в цепях макромолекул ПБА, так же как и ПА-6 [10] и ПА-66 [11],

#### Значения константы Хаггинса для растворов ПБА

Растворитель	Концентрация кислоты, %	$k'$	Растворитель	Концентрация кислоты, %	$k'$
НCOOH	90,0	0,13	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98,0	0,33
	79,4	0,47		70,9	0,36
	46,0	0,68	<i>m</i> -крезол	49,0	0,46
				—	0,35

является типичным полиэлектролитом. В то же время в серной кислоте даже 98%-ной концентрации полиэлектролитного эффекта не наблюдали. Это, по-видимому, объясняется тем, что полиэлектролитное поведение ПБА подавляется автоионизацией серной кислоты (естественно предположить, что сильнодиссоциированная серная кислота ионизует макромолекулу ПБА в неменьшей степени, чем муравьиная).

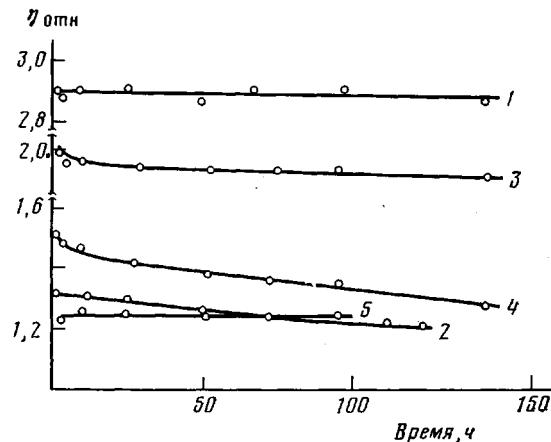
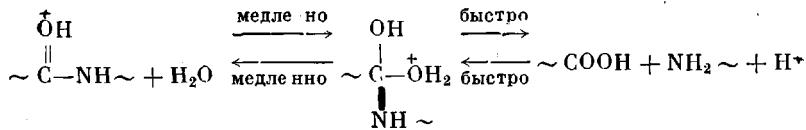


Рис. 3. Изменение относительной вязкости растворов ПБА во времени в растворителях 99,7% HCOOH (1); 46,0% HCOOH (2); 98,0% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3); 57,2% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (4) и 49,3% ZnCl<sub>2</sub> (5)

**Деструкция ПБА в кислотных растворах.** Ацидолитический гидролиз ПБА, как и гидролиз мономерных амидов, протекает по бимолекулярному механизму  $A_{Ac}2$  и приводит к разрыву макромолекулы с образованием двух новых цепей с концевыми карбоксильной и аминной группами



Известно, что скорость гидролиза многих соединений, в том числе сложных эфиров и амидов, в растворе избытка сильной кислоты подчиняется следующей закономерности [12]:

$$\lg K = W \lg a_{\text{H}_2\text{O}} - H_0 + C,$$

где  $K$  — константа скорости гидролиза;  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  — активность воды;  $H_0$  — функция кислотности Гамметта;  $W$  — кинетический порядок реакции гидролиза по воде;  $C$  — постоянная.

По этому уравнению скорость гидролиза имеет сложный характер зависимости от концентрации кислоты и при  $W > 1$  проходит через максимум по мере увеличения концентрации кислоты.

По гидролитической деструкции полиамидов в литературе нет кинетических данных. Что же касается гидролиза полимеров вообще, то известно, что при гидролитической деструкции по закону случая (т. е. при равновероятности протонирования любой функциональной группы) и при условии независимости вероятности разрыва функциональной группы и скорости гидролиза от длины цепи макромолекулы должна соблюдаться следующая закономерность [13]:

$$\frac{M_w^0}{M_w} = \frac{x_0}{2} + \frac{k_{\text{eff}} M_w^0 [\text{H}^+]}{2} \cdot t, \quad (1)$$

где  $x_0 = M_w^0 / M_n^0$  — ширина начального ММР;  $M_w^0$  и  $M_w$  — начальная молекулярная масса и молекулярная масса полимера через время  $t$ .

На рис. 3 приведены кривые изменения во времени относительной вязкости растворов ПБА при 298К в серной и муравьиной кислотах и в

водном растворе хлористого цинка. Как показывают опыты, растворы хлористого цинка независимо от их концентрации не деструктируют ПБА даже за 100 ч. Гидролиз ПБА не наблюдался также и в растворах в *m*-крезоле. По-видимому, при малых значениях функции кислотности ( $\sim 10-12$ ) для протекания реакции гидролиза ПБА необходима более высокая температура: по данным работы [14], раствор ПБА в водном хлористом цинке начинает изменять свою вязкость только при температурах выше 313К. В соединениях, имеющих высокую константу кислотности — в муравьиной и серной кислотах и в их водных растворах, деструкция проходит уже при комнатной температуре. При этом, как видно из рис. 3, с уменьшением концентрации кислоты скорость гидролиза увеличивается. Из этого же рисунка видно, что и в муравьиной (в пределах концентраций 10–20 моль/л) и в серной (8,5–18 моль/л) кислотах скорость реакции симбатна активности воды без всякого максимума, что также свидетельствует о пониженной основности амидных групп ПБА.

Следует отметить, что несмотря на довольно большую разницу значений  $H_0$  кислот, скорости деструкции в обеих кислотах имеют один и тот же порядок.

На рис. 4 приведены изменения во времени величин  $([\eta]_0/[\eta])^{1/\alpha}$ , равных (исходя из формулы  $[\eta] = kM^\alpha$ )  $M_w^0/M_w$ , для растворов ПБА в серной кислоте при значениях  $\alpha$ , находящихся в наиболее вероятном для растворов полимеров интервале (конкретные значения  $\alpha$  в настоящее время неизвестны). Из рисунка видно, что уравнение (1) справедливо и для случая ацидолитической деструкции ПБА, на что указывают, во-первых, линейный характер зависимости  $([\eta]_0/[\eta])^{1/\alpha} - t$ , соблюдающейся при всех значениях концентрации кислоты и  $\alpha$  (последнее обусловлено малыми степенями превращения полимера), и, во-вторых, тот факт, что ширина начального ММР  $x_0$  во всех случаях дает значения, весьма близкие к нормальному ММР, характерному для процесса ионной полимеризации.

Таким образом, пониженная (по сравнению с монофункциональными амидами и лактамами) основность макромолекул ПБА, обусловленная взаимовлиянием амидных групп, приводит к тому, что последний растворяется только в соединениях с «кислым водородом», проявляет свойства полизелектролита только в растворах сильноконцентрированной муравьиной кислоты и скорость его ацидолитического гидролиза, проходящего по закону случая, симбатна активности воды в широком диапазоне концентраций кислоты.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Komoto H. Makromolek. Chem., 1968, B. 115, S. 33.
2. Tuzar Z., Kletečkova J., Kralíček J. Collect. Czech. Chem. Commun., 1974, v. 39, № 8, p. 2206.
3. Ozeki T., Miyamoto M. Kagaku (Киото), 1971, т. 26, № 3, с. 273.
4. Hammett L. P., Deyrup A. J. J. Amer. Chem. Soc., 1932, v. 54, p. 2721.
5. Hammett L. P., Deyrup A. J. J. Amer. Chem. Soc., 1932, v. 54, p. 4239.
6. Goldfarb A. R., Mele A., Gutstein N. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 6194.
7. Huisgen R., Brade H. Chem. Ber., 1957, B. 90, № 7, S. 1432.
8. Lemaire H., Lucas H. J. J. Amer. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 5198.
9. Goldfarb A. R., Hoffman E., Gutstein N. Arch. Biochem. Biophys., 1958, v. 76, p. 161.
10. Schaeffgen J. R., Trivisonno Ch. F. J. Amer. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 4580.
11. Saunders P. R. J. Polymer Sci. A, 1964, v. 2, p. 3755.
12. Yates K., Stevens J. B. Canad. J. Chem., 1965, v. 43, № 3, p. 529.
13. Берлин А.Л., Аль, Хакимжанова М. А., Кармилова Л. В., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 7, с. 1496.
14. Hagaoka T., Takata T., Sajima K. Когё кагаку дзасси, 1962, т. 65, № 4, с. 605.

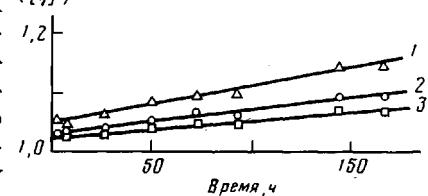


Рис. 4. Изменение во времени отношения  $([\eta]_0/[\eta])^{1/\alpha}$  для растворов ПБА в 98%-ной серной кислоте при значениях  $\alpha=0,5$  (1), 0,8 (2) и 1 (3)

## PROPERTIES OF POLYBUTANEAMIDE SOLUTIONS

**Kholodenko B. V., Vasil'ev N. I., Andrianova G. P.**

### Summary

The solubility of polybutaneamide, viscosity properties of its dilute solutions in sulfuric and formic acids, aqueous solutions of zinc chloride and in *m*-cresol and the stability of polybutaneamide in these solvents have been studied. It is shown that solvents for polybutaneamide are compounds with  $pK_a \leq 10-12$ . In these solvents the polybutaneamide macromolecules have the basicity intermediate between monofunctional amides and oligomer peptides. The character of the degradating action of sulfuric and formic acids and their aqueous solutions on polybutaneamide is elucidated.