УДК 678.01

КАРИМИ ЯЗДИ АМИР ЭХСАН, асп., НТУ «ХПИ»,
В.Л. АВРАМЕНКО, канд. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,
Д.А. МИШУРОВ, канд. хим. наук, доц., НТУ «ХПИ»

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРЕДНЕМАССОВОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИАМИДА, ПОЛУЧЕННОГО АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ε-КАПРОЛАКТАМА

В статье, с использованием реологического метода исследована зависимость среднемассовой молекулярной массы полиамида-6, полученного методом анионной полимеризации от состава компонентов каталитической системы. В результате исследований определено оптимальное соотношение системы активатор-катализатор. Показано, что при использовании оптимального соотношения компонентов каталитической системы полученный полимер имеет наибольшую среднемассовую молекулярную массу.

Введение.

Для высокомолекулярных соединений характерна полидисперсность (полимолекулярность), поэтому, в отличие от низкомолекулярных веществ, величина их молекулярной массы не является константой, а характеризуется средними значениями. В зависимости от применяемого метода могут быть получены различные значения молекулярной массы: среднечисловое (M_n), среднемассовое (M_w), Z – среднее (M_z) и др.

При этом на среднюю величину молекулярной массы влияет распределение молекул по размерам, которое зависит от условий полимеризации, в частности, от количественного соотношения катализатор – активатор. Учитывая, что процесс анионной полимеризации ε-капролактама протекает в расплаве, представляло интерес определение M_w реологическим методом.

Известно, что вязкость расплавов полимеров зависит от ряда факторов: скорости сдвига (γ), температуры (T), давления (P), и состава полимера (химической структуры, молекулярной массы, молекулярно-массового распределения, разветвленности макромолекул и т.д.) [2].

Рассмотрение течения реальных полимерных систем свидетельствует о том, что вязкость, которая характеризует большее или меньшее сопротивление сдвигу слоев относительно друг друга, не является величиной постоянной, а зависит от значения γ.

© Карими Язди Амир Эхсан, В.Л. Авраменко, Д.А. Мишуров, 2012

В большинстве расплавов полимеров вязкость уменьшается с увеличением γ. Такое реологическое поведение полимеров, находящихся в вязкотекучем состоянии объясняется тем, что полимерные системы являются структурированными т. е. системами, которые имеют определенную макро– и микроструктуру. Зависимость вязкости реальных расплавов полимеров от γ описывается следующим уравнением:

$$\text{з} = k\dot{\text{г}}^{n-1}, \tag{1}$$

где η – вязкость расплава; k – коэффициент консистенции; γ – скорость сдвига; n – индекс течения расплава.

Однако при достаточно низких скоростях сдвига вязкость полимеров носит ньютоновский характер, т.е. не зависит от γ. Такая вязкость называется вязкостью при нулевом сдвиге (η_0). С учетом η_0 уравнение (1) можно записать как:

$$\text{з} = \text{з}_0 \left|\text{лг}\dot{}\right|^{n-1}, \tag{2}$$

где λ – константа, с единицами измерения времени.

Исходя из того, что реологические свойства полимеров зависят от молекулярных характеристик, можно предположить, что вязкость или данные комплексной вязкости могут быть использованы, для определения молекулярной массы линейных промышленных полимеров.

Согласно динамической теории полимеров Дьюи-Эдвардса [3] вязкость при нулевом сдвиге пропорциональна молекулярной массе полимеров в кубе:

$$\text{з}_0 \approx M^3, \tag{3}$$

В тоже время согласно экспериментальным данным [3] для высокоструктурированных систем, какими являются расплавы полимеров справедливо:

$$\text{з}_0 \approx M_w^{\alpha}, \tag{4}$$

где α – эмпирическая экспонента со значениями от 3,14 до 3,4 [4]

Исходя из вышесказанного, зависимость среднемассовой молекулярной массы от вязкости при нулевом сдвиге для полидисперсных полимеров можно представить в виде уравнения:

$$з_0 = kM_w^{3,4}, \quad (5)$$

где M_w – среднемассовая молекулярная масса.

Материалы и методы исследований

В работе, в качестве мономера для получения полиамида-6 использовался ε-капролактам (ММ = 113,16, BASF, Германия), как активатор анионной полимеризации ε-капролактама использовали гексаметилендиизоцианат (ГМДИ) (ММ = 168,2 Rhodia, Франция), а в качестве катализатора – натриевую соль ε-капролактама (ММ = 147,66 Karangin, Иран). Определяющим (критическим) параметром выбранной системы катализатор-активатор, по которому оценивалась её эффективность, является величина среднемассовой молекулярной массы образующегося полимера. Вязкость при нулевом сдвиге определяли на реометре MCR 300 (Anton Paar GmbH, Германия). Расчет M_w проводили по формуле (5).

Результаты исследований

В табл. приведены соотношения активатора, катализатора и мономера в исследуемых составах и их влияние на среднемассовою молекулярную массу ПА-6 при температуре полимеризации 170 ± 5 °С.

Из данных таблица видно, что наиболее оптимальными составами для получения ПА-6 с наиболее высокой молекулярной массой являются составы 9(M_w=52532) и 13 (M_w=52501), которые по значениям молекулярной массы существенно превышают значения M_w промышленного образца ПА-6 (образец 14), полученного гидролитической полимеризацией.

Кроме того следует отметить, что молекулярная масса полиамида-6 увеличивается с увеличением содержания активатора и катализатора в исходной реакционной смеси. Наиболее высокая молекулярная масса полученного полимера оказалась при содержании активатора и катализатора в исходной смеси 3 – 4 масс. %. Дальнейшее увеличение содержания активатора и катализатора на молекулярную массу образующегося полимера практически влияния не оказывает.

Таблица – Влияние состава исходной смеси на среднемассовую молекулярную массу полиамида-6

№ образца	Содержание, масс. %			η_0, Па·с	M_w
	ГМДИ	Na–K	ε-Капролактам		
1	1	1	98	190	28751
2	1	2	97	215	29801
3	1	3	96	317	33395
4	2	1	97	299	32856
5	2	2	96	310	33205
6	2	3	95	496	38112
7	3	1	96	269	31842
8	3	2	95	293	32631
9	3	3	94	1479	52532
10	4	1	95	268	31796
11	4	2	94	348	34329
12	4	3	93	1476	52496
13	4	4	92	1476	52501
14	-	-	-	872	44985

Выводы

На основании проведенных исследований было установлено, что M_w образцов полиамида-6, полученных при исследуемых режимах полимеризации значительно превышает M_w промышленного образца ПА-6, полученного гидролитической полимеризацией.

Необходимо отметить, экспериментальные данные по влиянию состава системы катализатор – активатор на M_w образующего полимера хорошо согласуются с экспериментальными данными по определению содержания остаточного мономера, приведенными нами ранее [5].

Список литературы: **1.** *Стрепихеев А.А.* Основы химии высокомолекулярных соединений / *А.А. Стрепихеев, В.А. Деревицкая*. – М.: Химия, 1976, – 41с. **2.** *Хувинг Р.* Химия и технология полимеров / *Р. Хувинг, А. Ставерман*. – М.: Химия, 1965. – 377с. **3.** *Byutner O.* Temperature and Molecular Weight Dependence of the Zero Shear-Rate Viscosity of an Entangled Polymer Melt from Simulation and Theory / *O. Byutner, G.D. Smith* // J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys. – 2001. – Vol. 39, № 24. – P. 3067 – 3071. **4.** *Ferry, J.D.* Viscoelastic Properties of Polymers / *J.D. Ferry*. – New York: Wiley, 1980. – 325 p. **5.** *Авраменко В.Л.* Анионная полимеризация ε-капролактама в присутствии гексаметилендиизоцианата в качестве активатора / *В.Л. Авраменко, Карими Язди Амир Эхсан, Ахмади Шервин* // Хімічна промисловість України. – 2011. – № 4. – С. 52 – 56.

Поступила в редколегию 26.10.12

УДК 678.01

Определение среднемассовой молекулярной массы полиамида, полученного анионной полимеризацией ε-капролактама / Карими Язди Амир Эхсан, В.Л. Авраменко, Д.А. Мишуров // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – № 48 (954). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 163 – 167. – Библиогр.: 5 назв.

У статті, з використанням реологічного методу досліджена залежність среднемасової молекулярної маси поліаміду-6, одержаного методом аніонної полімеризації від складу компонентів каталітичної системи. В результаті досліджень визначено оптимальне співвідношення системи активатор-каталізатор. Показано, що при використовуванні оптимального співвідношення компонентів каталітичної системи одержаний полімер має найбільшу среднемасову молекулярну масу

In paper, with the use of rheological method dependence of weight average molecular weight of polyamide-6 got the method of anionic polymerization from composition of components of the catalytic system is explored. As a result of researches optimum correlation of the system is certain activator-catalyst. It is shown that at the use of optimum correlation of components of the catalytic system the got polymer has most weight average molecular weight.