



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛТЕТ ПО ОРГАНИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ

КАТЕДРА "ПОЛИМЕРНО ИНЖЕНЕРСТВО"

инж. Мария Кирилова Кюлавска

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

МОДИФИКАЦИЯ НА ПОЛИ(ε-КАПРОЛАКТАМ) С ФЛУОРИРАНИ И ПОЛИЕТЕРНИ СЪЕДИНЕНИЯ

за придобиване на образователната и научна степен "доктор"

по научна специалност

"Химия на високомолекулните съединения"

Научен ръководител: проф. дхн. Р. Матева

Научно жури:

1. чл-кор. проф. дхн. Христо Цветанов – рецензент (ИП-БАН)
2. доц. д-р Маргарита Симеонова – рецензент (ХТМУ)
3. проф. дхн. Станислав Рангелов (ИП-БАН)
4. проф. дхн. Румяна Величкова (ИП-БАН)
5. проф. дхн. Роза. Матева (ХТМУ)

София, 2012

Дисертационният труд е изложен на 156 страници, включва 36 фигури, 36 схеми, 16 уравнения и 21 таблици. Използвани са 319 литературни източника. Номерата на фигурите, таблиците уравненията и схемите в автореферата съответстват на тези в дисертацията. Част от резултатите са публикувани в 1 научна статия и са докладвани на 2 постерни сесии.

Дисертационният труд е обсъден на катедрен съвет на катедра „Полимерно инженерство” при ХТМУ – София на 26.07.2011 г. и насочен за защита пред научно жури по научна специалност „Химия на високомолекулните съединения”.

Материалите по защитата са на разположение на интересувашите се в Научния отдел на Химикотехнологичен и металургичен университет – гр. София, бул. „Св. Климент Охридски” № 8, сграда А, етаж IV, стая 406.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 11.06.2012 от 14:00 часа в зала 424, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

Автор: Мария Кирилова Кюлавска

Заглавие: МОДИФИКАЦИЯ НА ПОЛИ(ε-КАПРОЛАКТАМ) С ФЛУОРИРАНИ И ПОЛИЕТЕРНИ СЪЕДИНЕНИЯ

Изказвам искрена благодарност на научния си ръководител проф. д.х.н. инж. Роза Матева и на целия колектив от катедра „Полимерно инженерство“ при ХТМУ-София за ценните съвети и помощта, която ми оказаха при разработката на настоящия дисертационен труд.

Някои от изследванията в дисертацията са проведени с любезното съдействие на проф. Bruno Ameduri и проф. Георги Костов от лаборатория Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, UMR 5076 CNRS-ENSCM, ICG (Institut Charles Gerhardt), Montpellier, France, на които сърдечно благодаря за насоките и знанията получени от тях по време на престоя ми там.

В по-голямата си част изследванията в този дисертационен труд са извършен при работата ми като посещаващ докторант в University of Bristol, School of Chemistry, Bristol, U.K., за което бих искала най-сърдечно да благодаря на проф. Terrence Cosgrove и док. Ерол Хасан за ценните съвети и подкрепата, която ми оказаха.

С усмивка и искрена топлина изказвам специална благодарност на моето семейството и приятелите си за търпението и подкрепата, които проявиха към мен при изготвянето и оформянето на настоящата дисертация.

ИЗПОЛЗВАНИ СЪКРАЩЕНИЯ

CL - Caprolactam – капролактам

CBC - карбонил бискапролактам

TDI – 2,4-толуиден диизоцианат

MA - макроактиватор

MAFLP_{68TDI} – макроактиватор на база Pluronic F68 функционализиран с TDI

Rf – флуорсъдържащо съединение

HO-Rf-OH - 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-хексадекафлуоро-1,10-декандиол

MARf_{TDI} – макроактиватор на база флуорсъдържащо съединение Rf функционализиран с 2,4-TDI

MARf_{CBC} – макроактиватор на база флуорсъдържащо съединение Rf функционализиран с CBC

PPO - Poly(propylene oxide), прев. ППО – полипропилен оксид

PEO - Poly(ethylene oxide), прев. ПЕО – полиетиленов оксид

VDF - Vinylidene Fluoride, прев. ВДФ – винилиден флуорид

VCA - Vinylene Carbonate, прев. ВК – винилни карбонати

CPD - Composite Pulse Decoupling NMR, прев. композитно-пулсово декупиращ ЯМР

CTFE - Chlorotrifluoroethylene, прев. ХТФЕ – хлоротрифлуоретилен

CTM - съполимер, получен при свободна радикаловата съполимеризация на CTFE с m-TMI

CTC - donor-acceptor Charge Transfer Complexes, в прев. ДАТК – донорно-акцепторен трансферен комплекс

CFCl₃ - Trichlorofluoromethane, прев. ТХФМ – трихлорофлуорометан

DMSO-d₆ - Dimethyl-d₆ sulfoxide, прев. ДМСО- d₆ – деутериран диметил сулфоксид

DMF - Dimethylformamide, прев. ДМФ – диметилформамид

d – Doublet, прев. Дублет

EKT - extended Kelen-Tüdös method, прев. РКТ – разширен метод на Келен и Тюдьош

FR - Finemann-Ross method, прев. ФР – метод на Файнман и Рос

GPC - Gel Permeation Chromatography, прев. ГПХ - гел проникваща хроматография

HFP - Hexafluoropropene, прев. ХФП – хексафлуоропропен

ICMA - 2 – isocyanatoethyl methacrylate, прев. ИСМА – 2 – изоцианатоетил метакрилат

IFR - Inverted Finemann-Ross method, прев. ОФР – обърнат метод на Файнман и Рос

IDT - Initial Decomposition Temperature, прев. Първоначалната Температура на Деструкция

In - Initiator, прев. инициатор

KT - Kelen-Tüdös method, прев. КТ – метод на Келен и Тюдьош

m-TMI - 3 – isopropenyl - α, α' - dimethylbenzyl isocyanate, прев. m-TMI, (3-изопропенил – α, α' – диметилбензил изоцианат)

ML - Mayo-Lewis method, прев. МЛ – метод на Мейо и Люис

MH - Mao-Huglin method, прев. МХ – метод на Мао и Хуглин

M - Monomer, прев. мономер

m - Multiplet, прев. мултиплет

N/A - Not applicable, прев. неприложимост

ppm - parts per million, прев. химично отместване (δ), изразено в милионни части

s - Singlet, прев. синглет

TFE - Tetrafluoroethylene, прев. ТФЕ – тетрафлуоретилен

TMS - Tetramethylsilane, прев. ТМС – тетраметилсилан

TGA - Thermogravimetric analysis, прев. термогравиметричен анализ

TM - Tidwell-Mortimer method, прев. ТМ – метод на Тидуел и Мортимър

TFMA - Tert-butyl-2-trifluoromethylacrylate, прев. ТФМА - терт-бутил-2- трифлуорометилакрилат

YBR - Yezrielev-Brokhina-Roskin method, прев. ЙБР - метод на Йезриелев-Брокхина-Роскин

T_p - Polymerization Temperature, прев. температура на полимеризационния процес

T_f - Temperature of Functionalization, прев. температура на процеса функционализация

T_{mod} - Temperature of Modification, прев. Температура на процеса модификация

$T_{1/2}$ - Half-life temperature, прев. температура на полуразпадане

δ - химично отместване, изразено в милионни части, англ. прев. parts per million (ppm)

T_m - Melting temperature, прев. температура на топене

T'_m - Melting temperature at first scan, прев. температура на топене при първо нагряване

T''_m - Melting temperature at second scan, прев. температура на топене при второ нагряване

ΔH_m - Enthalpy of fusion/melting at first scan, прев. Енталпия на топене

α_{DSC} - Degree of crystallinity, прев. степен на кристалност, определена чрез ДСК анализ

α_{WAXD} - Degree of crystallinity, прев. степен на кристалност, определена чрез рентгеноструктурен анализ

T''_g - Glass transition temperature at second scan, прев. температура на встъкляване при второ нагряване

T_d^{max} - Maximum decomposition temperature, прев. максимална температура на деструкция

УВОД

Линейните полиамиди са широко използвани полимерни материали поради техните отлични механични и физични свойства. Пластмасите на база полиамиди притежават голяма механична якост, добри антифрикционни (нисък коефициент на изтриване) и електроизолационни свойства, корозионна и химическа устойчивост, което ги нарежда сред полимерите с най-широка употреба. Измежду всички лактами, ϵ -поликапролактam познат като полиамид (РА-6) е най-изучавания и търговски най-важния синтетичен полиамид. И въпреки, че РА-6 е един добре изучен и широко използван в промишлеността, и в бита конструкционен материал все още има какво да се желае. Избрахме да модифицираме свойствата му в желано направление, с цел внедряването му в по – нови, съвременни и различни производствени сфери. Получаването на желания полимер при различни условия на полимеризация дава възможност за промяна на свойствата и структурата на продукта в избрано направление. Например, използването на различни видове активатори и модификатори, както и въвеждането им в полиамидната композиция с определена концентрация, могат да придадат различни свойства на крайния продукт като чрез вграждането на "меки" сегменти в полиамидната верига се цели подобряване еластичността и якостта на удар, докато при вграждането на "твърди" сегменти може да се очакват повишаване на огне- и износоустойчивостта, твърдостта и понижаване на влаго- и маслопоглъщаемостта. Синтезирани са голям брой съполимери на ϵ -капролактam с меки (гъвкави) сегменти в полимерната верига на получените съполимери.^{2,21-24} Няма данни за съполимери на ϵ -капролактam, получени чрез анионната съполимеризация с флуорсъдържащи съединения, които биха могли да играят роля на твърди сегменти в полимерната верига. Поради това дисертационната работа е насочена към получаване на съполимери на база ϵ -капролактam, чрез вграждане в полимерната му верига както на меки (гъвкави), така и на твърди сегменти, по пътя на анионната съполимеризация. Модифицирани, по този начин, тези съполимери биха могли да намерят приложение в областта на техниката, медицината, и хранителната промишленост. До момента няма литературни данни за други проучвания и изследвания върху използването на Pluronic[®] блок съполимери и флуорсъдържащи съединения едновременно като макроактиватори, и като съмономер в анионната съполимеризация на ϵ -капролактam.

Целта на този дисертационен труд е да се синтезират и охарактеризират нови съполимери на база ϵ -капролактam с вградени полиетерни и флуорсъдържащи съмономерни по пътя на анионната му съполимеризация.

За постигане целта на дисертационния труд бяха поставени следните **задачи**:

1. Да се синтезират нови функционални полиетерни (Pluronic) и флуорсъдържащи (Rf) макроактиватори (МА), носещи крайни функционални -NCO групи (при функционализиране с диизоцианатно вещество) и N-карбамоиллактamни завършващи групи (при използване на модифициращ агент карбонил бискапролактam - CBC);
2. Провеждане на анионна съполимеризация на ϵ -капролактam със синтезираните функционални (–NCO и N-карбамоиллактam завършени) макроактиватори при използване на инициатор (MgBrCL) за получаване на:
 - а) линейни съполимери, съдържащи меки (гъвкави) полиетерни сегменти на база Pluronic[®] F68, $\overline{M}_n = 8400 \text{ g/mol}$
 - б) линейни съполимери, съдържащи твърди сегменти от флуорсъдържащ (Rf) съмономер;
3. Получаване на флуорсъдържащи съединения на база хлоротрифлуороетилен (CTFE) чрез свободно радикалова съполимеризация, които да бъдат използвани за синтез на присадени съполимери на ϵ -капролактam.
4. Изследване механизма и кинетиката на съполимеризационните процеси;
5. Проследяване влиянието на инициращата система и модифициращите (функционализиращите) агенти при анионната съполимеризация на ϵ -капролактam;
6. Прилагане на различни методи на анализ за охарактеризиране структурата, физикохимичните свойства и термични отнасяния на получените полиетерни и флуорсъдържащи съполимери на база ϵ -капролактam.

ОПИТНИ РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИИ

I. Получаване на *поли*[ϵ -CL-co-Pluronic_{TDI}] и на *поли*[ϵ -CL-co-Rf_{TDI}] съполимери чрез използване на инициатор CLMgBr (Nyrim[®])

I.1 Функционализация и получаване "in situ" на макроактиватори PLF_{68TDI} и Rf_{TDI}

Триблок съполимер Pluronic[®] F68, [(PEO)₃₀(PPO)₇₈(PEO)₃₀], с молекулна маса $\overline{M}_n = 8400$ и флуорсъдържащото съединение 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-хексадекафлуоро-1,10-декандиол, (Rf) с $M_n = 430,13$ g/mol, носещи крайни хидроксилни групи бяха използвани за синтез на нови бифункционални макроактиватори (МА), които да бъдат използвани за получаването на поли(ϵ -капролактam) съполимери съответно с вградени „меки“ полиетерни и „твърди“ флуорсъдържащи сегменти, синтезирани чрез активирана анионна съполимеризация на ϵ -CL, инициирана с CLMgBr (Nyrim[®]). Новите *поли*(ϵ -CL) съполимери и бифункционални (МА) бяха синтезирани на два етапа. Първият етап включва функционализация на телехелните Pluronic[®] F68 и HO-Rf-OH с 2,4-толуиден диизоцианат, получавайки по този начин съответните прекурсори PLF_{68TDI} и Rf_{TDI} (Схеми 4.I.A.1 и 4.I.B.1)

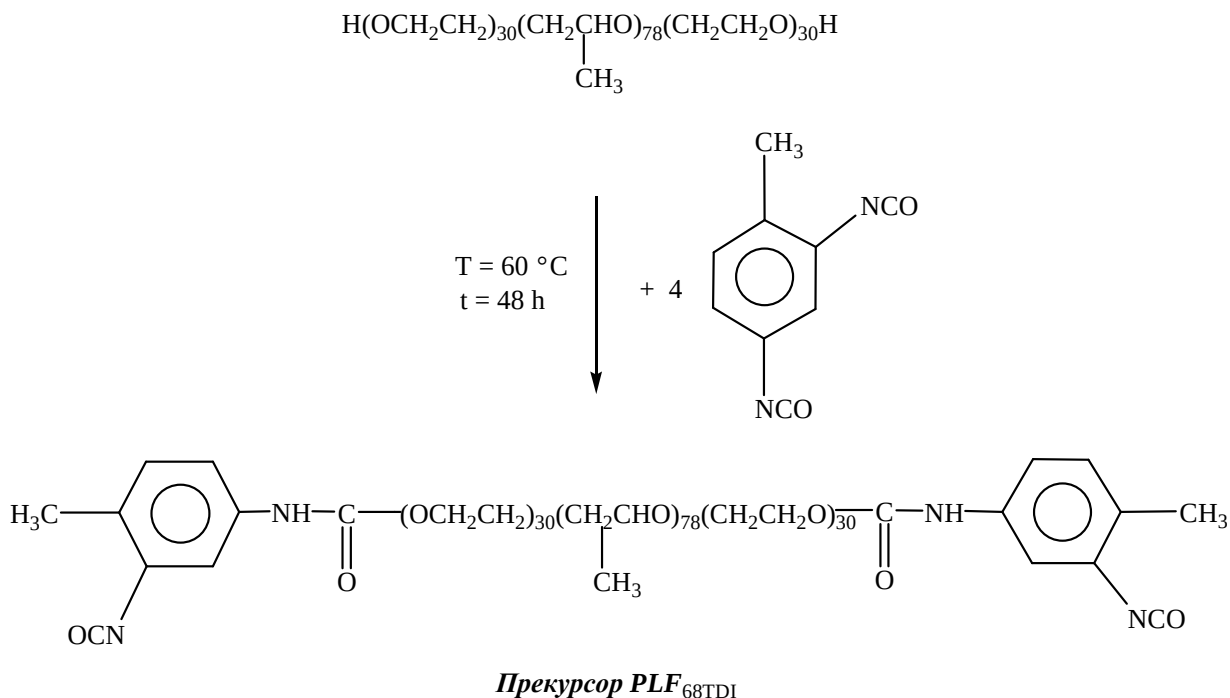


Схема 4.I.A.1. Синтез на прекурсор PLF_{68TDI} чрез функционализация на Pluronic[®] триблок съполимер [PEO-PPO-PEO] с TDI

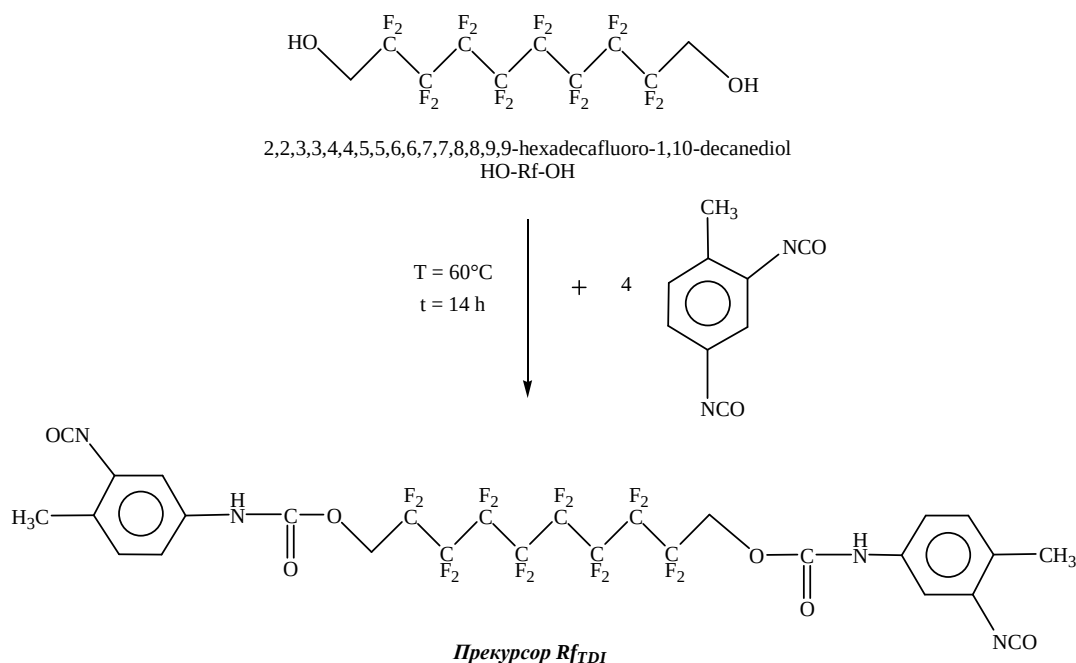


Схема 4.1.Б.1. Синтез на флуорсъдържащ прекурсор Rf_{TDI} чрез функционализация на 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-хексадекафлуоро-1,10-декандиол (Rf) с TDI

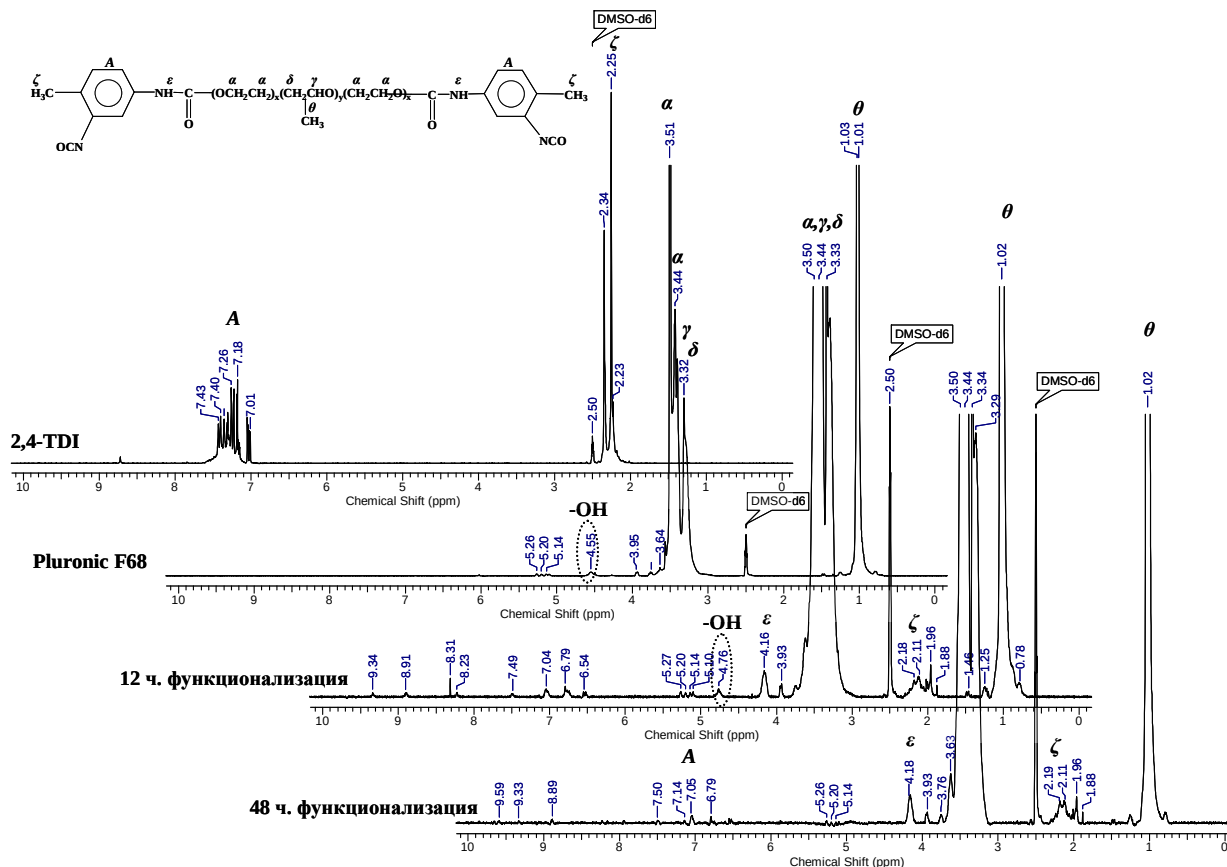
Образуването на полиетерния PLF_{68TDI} и флуорсъдържащия прекурсор Rf_{TDI} бе проследено чрез ^1H , ^{19}F ЯМР и ИЧ спектроскопия. Направени бяха ЯМР анализи както на изходните вещества (Pluronic® F68, HO-Rf-OH и TDI), така и на синтезираните от тях прекурсори PLF_{68TDI} и Rf_{TDI} (DMSO- d_6 , TMS, 250 MHz), (Фигури 4.1.А.1, 4.1.Б.1 и 4.1.Б.2).

1.1 а) ^1H ЯМР изследвания на полиетерния прекурсор PLF_{68TDI}

^1H ЯМР спектъра на чистия TDI (Фигури 4.1.А.1 и 4.1.Б.1) показва характерни химични отмествания за бензеновия пръстен при $\delta = 7.01 \div 7.43$ ppm (мултиплет, 3H отбелязан като **A** във фигура 4.1.А.1) и сигнали при $\delta = 2.23 \div 2.34$ ppm (триплет, отбелязан като **ζ**) възникнали от протоните в метиловата група ($-\text{CH}_3$).

Ядрено магнитния спектър на Pluronic® F68 (Фигура 4.1.А.1) показва характерни химични отмествания при $\delta = 3.44 \div 3.51$ (**α**), които се дължат на протоните от $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ звената на PEO-те блокове в Pluronic® съполимера. Дублета при $\delta = 1.01 \div 1.03$ ppm (означен като **θ**) принадлежи на протоните в метиловата $-\text{CH}_3$ група на PPO блока. Сигналите при $\delta = 3.32$ (**δ**) и $\delta = 3.41$ (**γ**) идват съответно от протоните на $-\text{CH}_2$ и $-\text{CH}$ групите на PPO блокове в Pluronic®. Ясно очертания и остър синглет при $\delta = 4.56$ ppm показва крайните хидроксилни ($-\text{OH}$) групи, съседни на $-\text{CH}_2$ групите. От фигура 4.1.А.1 става ясно, че снетия спектър на прекурсора PLF_{68TDI} има характерните химични отмествания както на използвания блок съполимер Pluronic® F68, така и на функционализиращия изоцианат - TDI. В допълнение, спектърът съдържа нови сигнали: при $\delta = 1.88 \div 2.18$ ppm, идващи от $-\text{CH}_2\text{OCO}-$ протоните непосредствено свързани с кислорода в естерните групи и друг сигнал при $\delta = 4.16 \div 4.18$ ppm представящ протоните от новообразуваните уретанови групи ($-\text{NHCO}-$). След 12 часа

продължителност на процеса функционализация на Pluronic® F68 в снетия спектър все още се забелязва сигнала съответстващ за свободни хидроксилни групи, който е отместен при $\delta = 4.77$ ppm. След 48 часова продължителност на процеса този сигнал напълно изчезва, като същевременно се наблюдава и слабо повишаване в интензитета на сигнала, идващ от протоните в групите $-\text{NHCO}-$. Това свидетелства за пълната функционализация на Pluronic® F68 и съответно за успешното синтезиране на прекурсора $\text{PLF}_{68\text{TDI}}$.



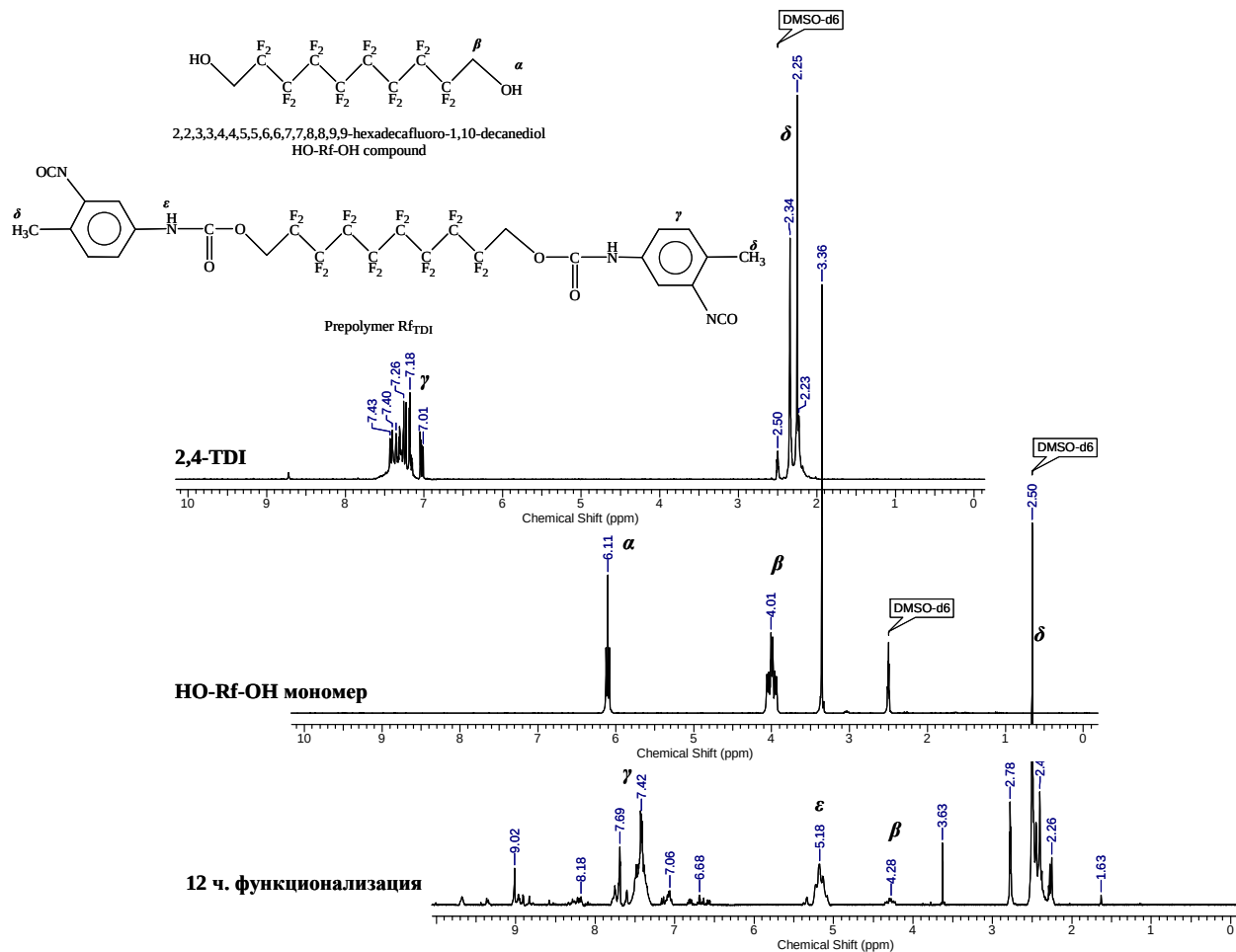
Фигура 4.I.A.1. Проследяване чрез ^1H ЯМР процеса функционализация на телехелен триблок съполимер Pluronic® F68, (PEO-PPO-PEO) с TDI

Въпреки възможността за молекулно сдвояване (molecular coupling) при синтеза на полиетерния прекурсор $\text{PLF}_{68\text{TDI}}$ не бяха наблюдавани реакции на омрежване (омрежени структури).

1.1 б) ^1H и ^{19}F ЯМР изследвания на флуорсъдържащия прекурсор Rf_{TDI}

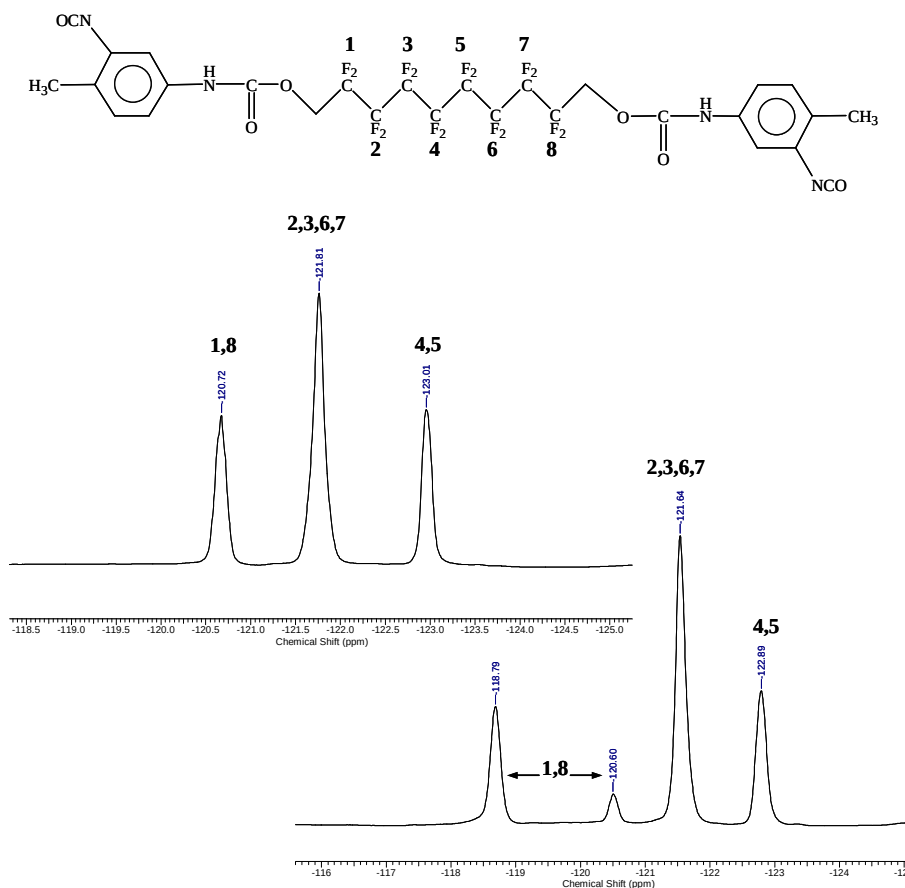
Получаването на флуорсъдържащия прекурсор Rf_{TDI} чрез функционализация на перфлуорното съединение 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-хексадекафлуоро-1,10-декандиол с TDI бе проследена чрез ^1H и ^{19}F ЯМР спектроскопия (фигури 4.I.B.1 и 4.I.B.2). Ядрено магнитния спектър на флуорсъдържащото съединение HO-Rf-OH показва характерни химични отмествания при $\delta = 6.10$ ppm (α , t, 2H), които се дължат на протоните от свободните хидроксилни групи ($-\text{OH}$), и мултиплет, центриран при $\delta = 4.01$ ppm (означен като β), съответстващ на протоните от метиленовите $-\text{CH}_2-$ групи в диола. От фигурата става ясно, че снетия спектър на прекурсора Rf_{TDI} има характерните химични отмествания както на

използваното съединение HO-Rf-OH, така и на функционализиращия изоцианат TDI. След 12 часа продължителност на процеса функционализация на диола HO-Rf-OH в снетия спектър напълно отсъства сигнала съответстващ за свободни хидроксилни групи, а се наблюдава появата на нови сигнали при $\delta = 4.89$ ppm, идващи от протоните в новообразуваните –NH– групи. Направеният ^1H ЯМР анализ свидетелства за цялостната функционализация на флуорсъдържащото съединение и съответно за успешното синтезиране на прекурсора Rf_{TDI}.



Фигура 4.1.B.1. Проследяване чрез ^1H ЯМР процеса функционализация на флуорсъдържащо, хидроксизавършено съединение 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-хексадекафлуоро-1,10-декандиол с TDI

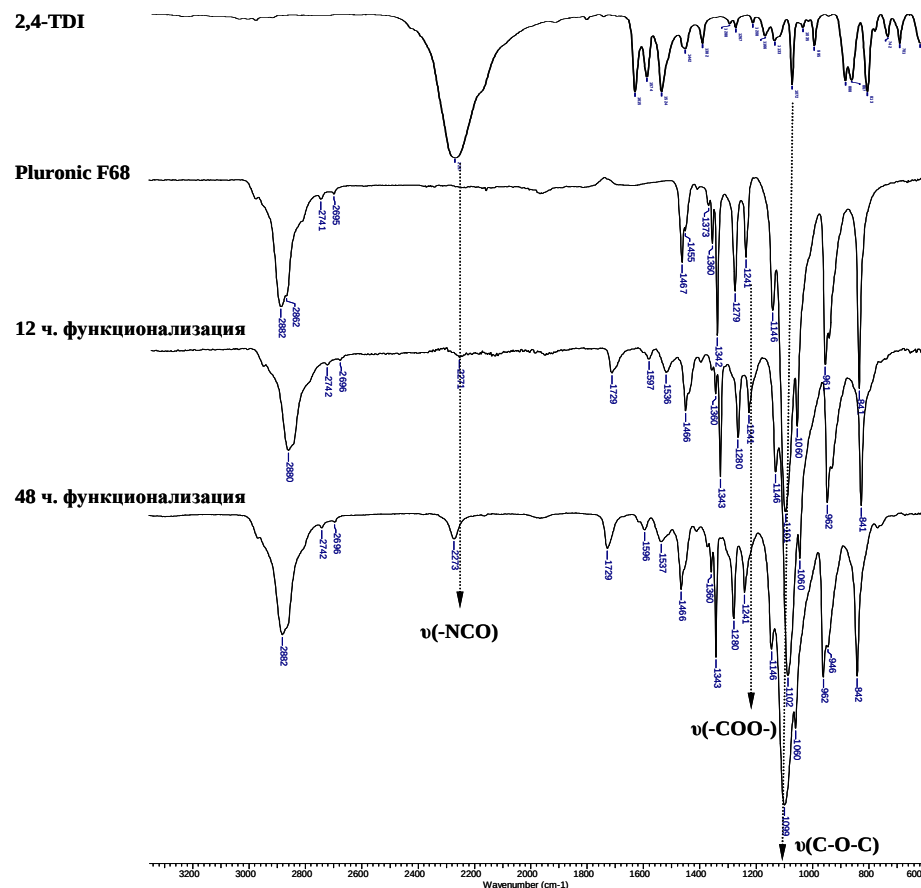
Направен бе и флуорен ^{19}F ЯМР анализ на изходното перфлуорно съединение (HO-Rf-OH) и бе проследено изменението, което настъпва в спектъра му след присъединителната реакция на TDI към хидроксилните групи на диола (фигура 4.1.B.2). Перфлуорния диол съдържа осем флуорометиленови ($-\text{CF}_2-$) групи, които дават три широки синглета във флуорния му спектър. ^{19}F ЯМР (DMSO- d_6 , TMS, 250 MHz) – δ (ppm): -120.72 (4F: $^1\text{CF}_2$, $^8\text{CF}_2$), -121.81 (8F: $^2\text{CF}_2$, $^3\text{CF}_2$, $^6\text{CF}_2$, $^7\text{CF}_2$) и синглет, центриран при -123.0 (4F: $^4\text{CF}_2$, $^5\text{CF}_2$). Спектърът, снет след функционализацията на HO-Rf-OH с TDI показва, че синглетът при $\delta = -120.72$ ppm, съответстващ на F-атомите в най-крайните флуорометиленови групи, намалява своя интензитет и се разцепва, като дава нов сигнал при $\delta = -118.79$ ppm в следствие на различното му и обемно обкръжение.



Фигура 4.1.Б.2. Изследване чрез ^{19}F ЯМР на 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-хексадекафлуоро-1,10-декандиол при функционализацията му с TDI

1.1 с) Изследване на полиестерния прекурсор $\text{PLF}_{68\text{TDI}}$ чрез ИЧ спектроскопия

Процесът функционализация на Pluronic® триблок съполимера с TDI бе проследен също чрез Фурие-трансформ инфрачервена спектроскопия (фигура 4.1.А.2). В спектъра на TDI се наблюдават трансмисионни ивици при 631 cm^{-1} и 742 cm^{-1} от трептенията на ароматните ядра. Трансмисионната ивица при 813 cm^{-1} съответства на $(-\text{CH})$ трептенията в пръстена на TDI. Ивиците на поглъщане при $867 \div 995\text{ cm}^{-1}$ са свързани с C–C, C–O и трептенето на ароматния пръстен. Трансмисионните ивици при $1072 \div 1166\text{ cm}^{-1}$ се дължат на разтягащите вибрации от $\nu(\text{CC})$, $\delta(\text{CON})$ и $\nu(\text{CO})$ връзките. Друга характеристична ивица при 1382 cm^{-1} се свързва с вибрациите на $s(\text{C}-\text{N})$ връзките и движението на метилните групи δCH_3 . Поглъщанията при $1400 \pm 500\text{ cm}^{-1}$ съответстват на трептенията на ароматния пръстен, силно примесени с трептенията на $-\text{CH}$ връзките в равнината и с асиметричните $-\text{CH}_3$ вибрации на метилните групи. Ивиците в областта $1524 \div 1574\text{ cm}^{-1}$ отговарят на амид II поглъщане (преди всичко от N–H трептения, съчетани с вибрациите на C–N връзките). Докато трансмисионните ивици при 1615 cm^{-1} показват трептенията на C–C връзките в пръстена. Ясно изразена, остра и с висок интензитет се открива ивица при 2237 cm^{-1} отговаряща на изоцианатните групи в TDI.



Фигура 4.I.A.2. Проследяване чрез ИЧ спектроскопия процеса функционализация на телехелен триблок съполимер Pluronic® F68, (PEO-PPO-PEO) с TDI

Снетият спектър на блок съполимера Pluronic® F68 (фигура 4.I.A.2) съдържа трансмисионна ивица при 1025 cm^{-1} отговаряща на трептенията от $-\text{CH}_2\text{OH}$ групите и на $\text{C}-\text{O}$ вибрации, съчетани със трептения на $\text{C}-\text{O}$ връзките в $\text{C}-\text{OH}$ групите. Трансмисионните ивици при 1101 cm^{-1} и 1241 cm^{-1} съответстват на характерните $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ вибрации от повтарящите се $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ звена на PEO и вибрациите в $-\text{COO}-$ връзките. Ивицата при 1342 cm^{-1} се свързва с характерните $-\text{CH}_3$ трептения в PPO звената на Pluronic® F68 съполимера. Поглъщанията при $1455 \div 1467\text{ cm}^{-1}$ се дължат на асиметрични движения на метилните δCH_3 групи, докато тези в областта $2700 \div 3000\text{ cm}^{-1}$ се асоциират общо на метиленовите $-\text{CH}_2-$ вибрации: [асиметрични $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ и симетрични $\nu_s(\text{CH}_2)$].

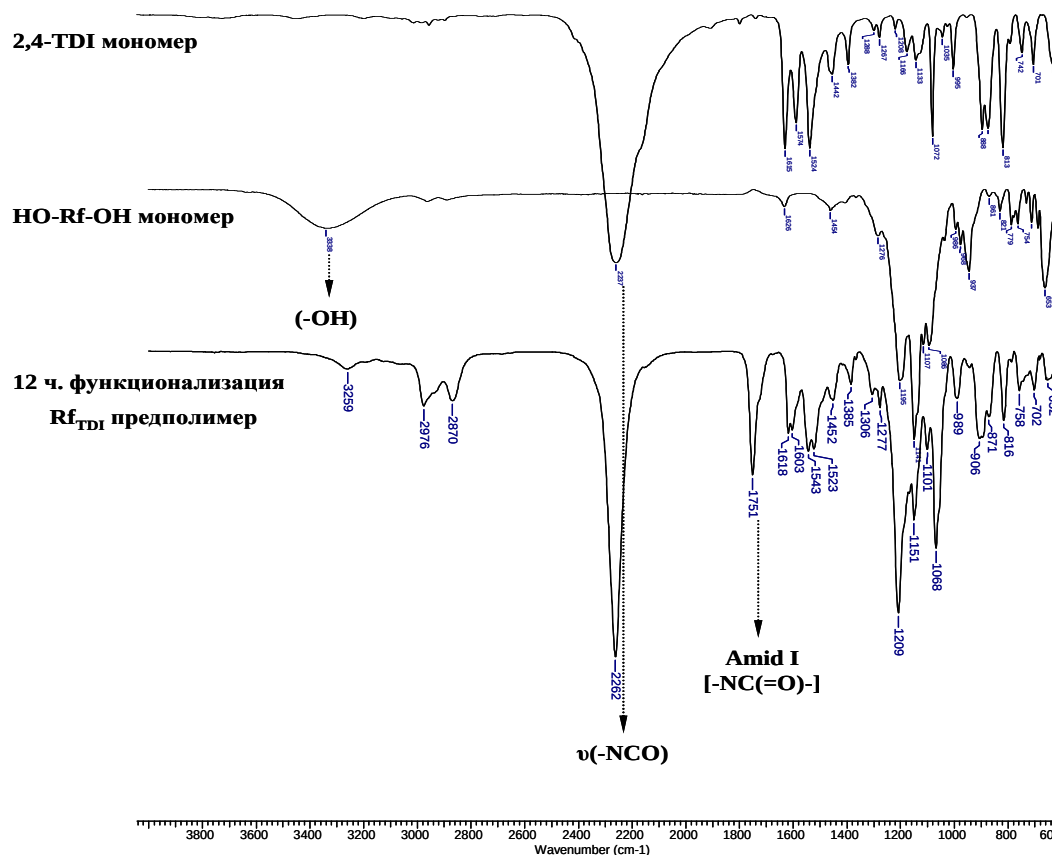
Инфрочервеният спектър, снет след 12 часова функционализация, показва ниски интензитети на характеристичните ивици на поглъщане при 1536 cm^{-1} , 1730 cm^{-1} и 2277 cm^{-1} , съответстващи на амид II ($\delta\text{N}-\text{H}$, $\nu\text{C}-\text{N}$), $\text{C}=\text{O}$ вибрации на естерните групи и вибрациите на изоцианатните ($-\text{NCO}$) групи. За съжаление, поглъщането в областта $3500 \div 3600\text{ cm}^{-1}$, което се дължи на трептенията от $-\text{OH}$ групите не може да бъде видяно поради условията на провеждане на ИЧ анализа (област на спектъра $600 \div 3300\text{ cm}^{-1}$). Но направения ^1H ЯМР анализ (фигура 4.I.A.1) ясно показва, че на този етап от процеса на функционализация все още има нереагирани хидроксилни групи. Пълната функционализация на Pluronic® F68 с TDI се достига след 48 ч. ($T_f = 60^\circ\text{C}$), което се потвърждава от направените ^1H ЯМР и ИЧ анализи (фигури 4.I.A.1.и 4.I.A.2). При ^1H ЯМР анализа в спектъра на прекурсора $\text{PLF}_{68\text{TDI}}$, снет след 48 ч., липсва

сигнал за свободни –ОН групи, а в ИЧ спектъра не се наблюдават последващи изменения в интензитетите на характеристичните сигнали при 1537 cm^{-1} , 1729 cm^{-1} и 2273 cm^{-1} , свързани съответно с амид II ($\delta\text{N-H}$, $\nu\text{C-N}$), C=O вибрациите и трептенията на –NCO групите. Общо получените резултати от ИЧ спектралния анализ на прекурсора $\text{PLF}_{68\text{TDI}}$ са в съответствие с ЯМР спектъра му, което доказва успешното синтезиране на този прекурсор.

1.1 д) Изследване на флуорсъдържащия прекурсор Rf_{TDI} чрез ИЧ спектроскопия

Формирането на флуорсъдържащия прекурсор Rf_{TDI} по посочената схема 4.1.Б.1 бе също потвърдено чрез ИЧ анализ. (фигура 4.1.Б.3).

Снетият спектър на 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-хексадекафлуоро-1,10-декандиол (фигура 4.1.Б.3) се характеризира с широка трансмисионната ивица при 3338 cm^{-1} , съответстваща на трептенията от свободните –ОН групи. Ивиците на поглъщане в региона $1086 - 1195\text{ cm}^{-1}$ се свързват с трептенията от – CH_2OH групите, както и с трептенията на $\nu(\text{C-F})$ връзките. Слабите поглъщания в региона $2700 \div 3000\text{ cm}^{-1}$ се приписват общо на CH_2 вибрациите в метиленовите групи [асиметрични $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ и симетрични $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$].



Фигура 4.1.Б.3. Проследяване чрез ИЧ спектроскопия процеса функционализация на флуорсъдържащо, хидрокси-завършено съединение 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-хексадекафлуоро-1,10-декандиол с TDI

Инфрачервеният спектър снет след 12 часова функционализация показва по-слаби интензитети на характеристичните ивици на поглъщане на двете изходни вещества. Освен това, в снетия ИЧ спектър на функционализирания HO-Rf-OH диол се вижда не само ясно изразена ивица на поглъщане при 2262 cm^{-1} ,

която се дължи на вибрациите от изоцианатните ($-\text{NCO}$) групи, но също така се наблюдава появата на нова характеристична ивица при 1751 cm^{-1} , която показва поглъщането на амид I [$-\text{NC}(=\text{O})-$] вибрации). Изключително слабо изразеното поглъщане в областта $3500 \div 3600\text{ cm}^{-1}$ може да се дължи освен на вибрации от $\text{O}-\text{H}$ групите, така и на вибрациите от новосъздадените $-\text{NHCO}-$ групи. Ето защо продължителността на процеса бе увеличена превантивно с още 2 часа с оглед цялостното функционализиране на флуородиола. Пълната функционализация на HO-Rf-OH с TDI се достига след 14 ч. ($T_f = 60^\circ\text{C}$), което се потвърждава и от направените ^1H ЯМР анализи (фигура 4.1.Б.1). Получените резултати от ИЧ спектралните изследвания на флуорсъдържащия прекурсор Rf_{TDI} са в съответствие с получените данни от протонния и флуорен ЯМР анализи, доказващи успешното синтезиране на този флуорен прекурсор.

1.2. Синтез на *поли*[$\epsilon\text{-CL-co-Pluronic}_{\text{TDI}}$] и *поли*[$\epsilon\text{-CL-co-Rf}_{\text{TDI}}$] съполимери

Вторият етап за синтезиране на макроактиваторите на база Pluronic[®] и Rf с N-карбамоиллактамна структура е т. нар. *in situ* съполимеризация. Първоначално прекурсорите $\text{PLF}_{68\text{TDI}}$ и Rf_{TDI} , носещи крайни реактивоспособни изоцианатни групи, реагират с молекули $\epsilon\text{-CL}$ при което се получават N-карбамоиллактамни структури, след което при повишаване на реакционната температура стартира процеса на анионна съполимеризация, инициирана от системата Nyrim[®] [CLMgBr/CL , 1 мол.% спрямо мономера $\epsilon\text{-CL}$], (Схема 4.1.Б.3).

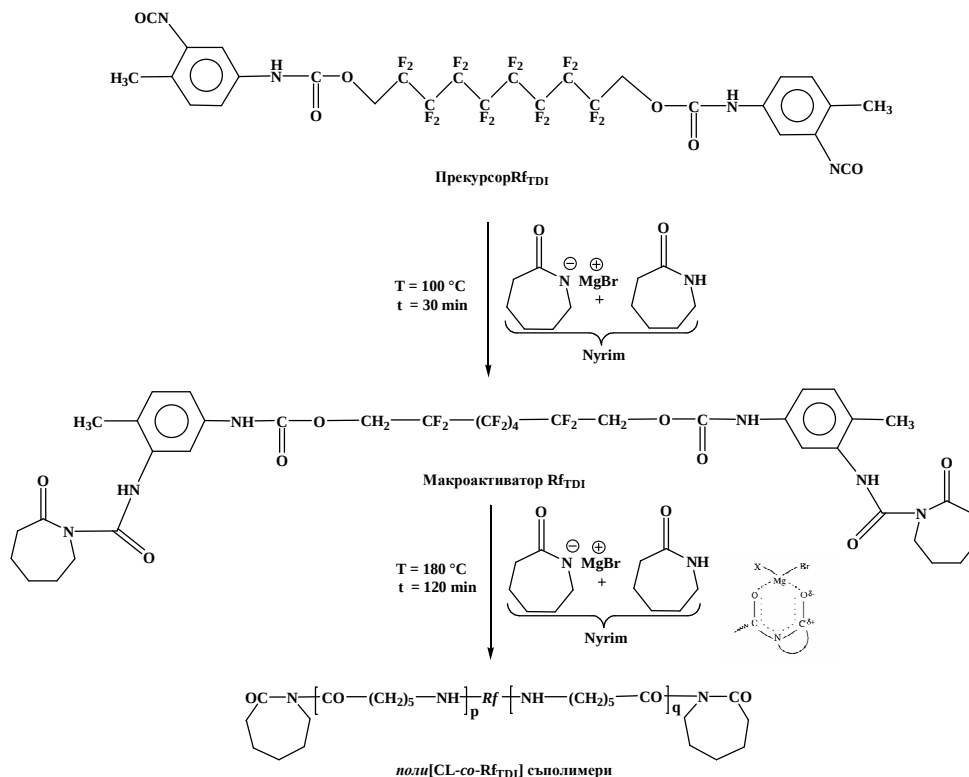
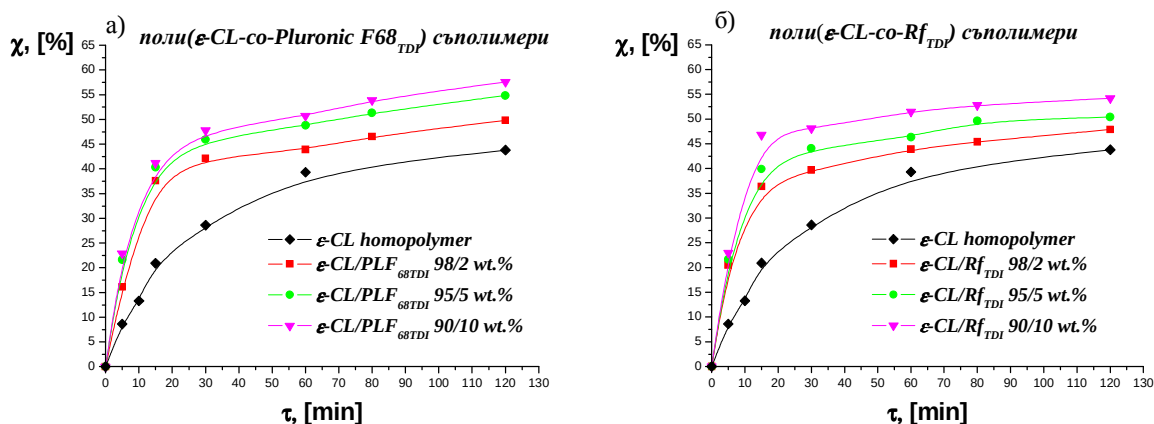


Схема 4.1.Б.3. Синтез на *поли*[$\epsilon\text{-CL-co-Rf}_{\text{TDI}}$] съполимери чрез анионна съполимеризация на $\epsilon\text{-CL}$ и използване на бифункционален МА базиран на флуорсъдържащото съединение 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-хексадекафлуоро-1,10-декандиол [In-CLMBr (Nyrim[®])]

1.3. Охарактеризиране и доказване структурата и състава на получените съполимери *поли*[$\epsilon\text{-CL-co-Rf}_{\text{TDI}}$] и *поли*[$\epsilon\text{-CL-co-Pluronic}_{\text{TDI}}$]

1.3.1. Определяне степента на превръщане и средните молекулни маси на получените поли[ϵ -CL-co-Rf_{TDI}] и поли[ϵ -CL-co-Pluronic_{TDI}] съполимери

При синтеза на флуорсъдържащите съполимери поли[ϵ -CL-co-Rf_{TDI}] бяха използвани същите условия на анионна съполимеризация [In- CLMgBr/CL (Nyrim®)] и концентрации на МА (2, 5 и 10 тегл. % спрямо мономера капролактама), както при синтеза на поли[ϵ -CL-co-Pluronic_{TDI}] съполимерите, получени чрез използване на нов полиетерен макроактиватор на база Pluronic® F68.



Фигури 4.1.A.3.(а) и 4.1.B.4.(б) Изменение в средните степени на превръщане (χ) на поли[ϵ -CL-co-Pluronic_{TDI}] - (а) и поли[ϵ -CL-co-Rf_{TDI}] - (б) съполимерите с времето на полимеризация и изходната концентрация на макроактиваторите MAPLF_{68TDI} и MARf_{TDI} [$T_p = 180^\circ\text{C}$, In – CLMgBr/CL (Nyrim®)]

Конверсионните криви показани във **фигури 4.1.A.3. (а) и 4.1.B.4.(б)**, разкриват, че въвеждането в тези концентрации на N-ациллактамен тип МА (базирани на полиетерния блок Pluronic® и флуорирания Rf диол) успешно ускоряват полимеризационния процес, който протича без индукционен период и води до получаване на поли[ϵ -CL-co-Rf_{TDI}] съполимери със сравнително по-нисък добив ($\chi = 48\sim 55$ тегл.%), сравнен с добива на поли[ϵ -CL-co-Pluronic_{TDI}] съполимери ($\chi = 50\sim 58$ тегл.%), следствие от разликата в молекулните маси на изходните прекурсори.

И при двата вида съполимери се наблюдава, че степените на превръщане (χ) нарастват пропорционално с времето на полимеризация до достигане на относителното равновесие полимер – мономер, нискомолекулни вещества. Достигането на това равновесие с увеличаване времето на полимеризация е линейно и в края на полимеризационния процес процентния добив на всички съполимери достига до равновесна стойност. Данните от получените конверсионни криви показват също, че с повишаването на концентрацията на изходните макроактиватори (MAPLF_{68TDI} и MARf_{TDI}) се повишава процентния добив на съполимерите (**фигури 4.1.A.3. (а) и 4.1.B.4.(б)**).

В **таблицы 4.1.A.1.(а) и 4.1.B.1.(б)** са посочени данните за средната вискозиметрична молекулна маса ($\overline{M}_v$) на получените поли[ϵ -CL-co-Pluronic_{TDI}] и поли[ϵ -CL-co-Rf_{TDI}] съполимери.

Добре известен факт е, че при анионната съполимеризация на капролактама е възможно да се реализират и множество странични реакции като: разклоняване (резултат от трансамидиране на

полимерните макромолекули с N-ациллактамните аниони,²¹⁹ Клайзенов тип кондензация,⁴² т.нар. backbiting реакции,²²³ реакции на омреждане и формиране на неразтворима гел-фракция, и реакции на деградиране (разкъсване, разграждане).⁴² Настоящото проучване доказва, че по време на анионната съполимеризация на ϵ -CL с полиетерния и флуорсъдържащия макроактиватори, инициирана с CLMgBr (Nyrim[®]) и проведена при полимеризационна температура - $T_p = 180^\circ\text{C}$, тези странични реакции не се осъществяват.

Таблица 4.I.A.1.(а) и 4.I.B.1.(б) Средни молекулни маси на поли[ϵ -CL-co-Pluronic_{TDI}] - (а) и поли[ϵ -CL-co-Rf_{TDI}] - (б) съполимери, получени с различна изходна концентрация на макроактиваторите PLF_{68TDI} и MARf_{TDI} чрез активирана анионна съполимеризация на ϵ -CL [In - CLMgBr (Nyrim[®]), $T_p = 180^\circ\text{C}$]

(а)

(б)

Макроактиватор (МА) базиран на Pluronic® F68 _{TDI}						
Концентрация на МА [wt.%]	$\overline{M}_v^a$, [g/mol.10 ²]					$\overline{M}_n^b$ [g/mol.10 ²]
	Време на полимеризация (τ _p), [min]					
	15	30	60	80	120	
0	100	140	230	250	290	250
2	180	260	330	340	390	345
5	170	250	320	350	380	340
10	150	230	290	330	360	325

Макроактиватор (МА) базиран на HO-Rf-OH _{TDI}							
Концентрация на МА [wt.%]	$\overline{M}_v^a$, [g/mol.10 ²]					$\overline{M}_n^b$ [g/mol.10 ²]	
	Време на полимеризация (τ _p), [min]						
	15	30	60	80	120		
0	100	140	230	250	290	250	
2	150	210	275	315	345	310	
5	135	190	260	285	330	290	
10	120	180	250	270	310	270	

^a $\overline{M}_v$ – Средна вискозиметрична молекулна маса, определена чрез уравнението на Марк-Хоувинк: $[\eta] = K \cdot \overline{M}^a$

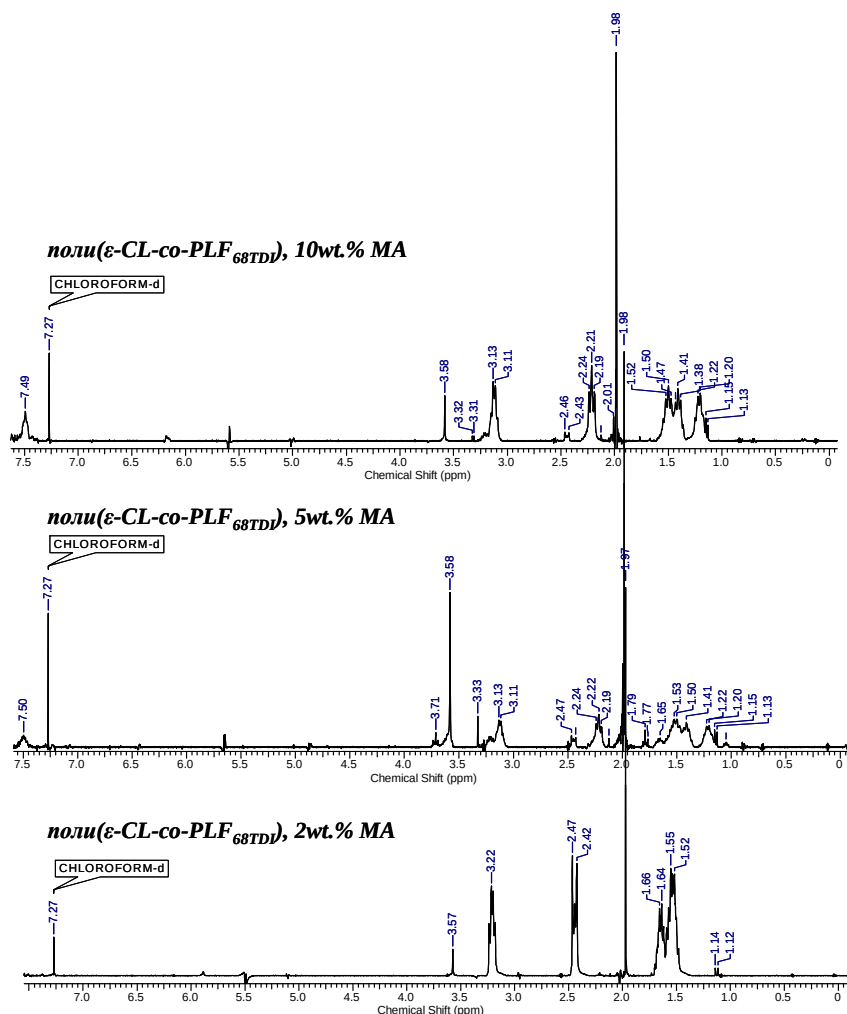
^b $\overline{M}_n$ – Средна бройна молекулна маса, изчислена чрез ¹H ЯМР за съполимерите получени при $\tau_p = 120$ мин.

Липсата на гел-фракции при всички съполимери ни позволи да изследваме с помощта на ¹H ЯМР анализ не само тяхната структура, но и да определим техните средни бройни молекулни маси. Получените резултати за средна бройна молекулна маса са в добра корелация с данните получени от вискозиметричния метод на анализ (таблицы 4.I.A.1.(а) и 4.I.B.1.(б)).

Средната вискозиметрична молекулна маса на всички съполимери намалява линейно с увеличаване концентрацията на използвания макроактиватор в следствие увеличаване броя на реактивоспособните крайни групи в полимеризационната система. Изчислените стойности за средна вискозиметрична молекулна маса ($\overline{M}_v$) на всички съполимери, получени с различно съотношение ϵ -CL/МА, растат линейно с увеличаване продължителността на съполимеризационния процес. Сравнително по-ниските степени на превръщане и средни вискозиметрични молекулни маси на синтезираните поли[ϵ -CL-co-Rf_{TDI}] съполимери е резултат от използването на по-ниско молекулния флуориран MARf_{TDI}, при който концентрацията на активните центрове в съполимеризационната смес е по-висока, сравнена с тази, при използването на по-високомолекулния MAPLF_{68TDI}.

1.3.2 а) ^1H ЯМР изследвания на получените съполимери поли[ϵ -CL-co-Pluronic_{TDI}]

¹H ЯМР спектроскопския анализ бе използван за доказване образуването на поли[ε-CL-co-Pluronic_{TDI}] съполимерите. Изследваните проби предварително бяха разтворени в смес от разтворители мравчена киселина/деутериран хлороформ (3/2 v/v). За вътрешен стандарт бе използван TMS. Снетите спектри на пречистените съполимери са представени във *фигура 4.1.A.4*. Протонните сигнали ($\delta = 1.52$ ppm, $\delta = 1.62$ ppm, $\delta = 2.40 \div 2.44$ ppm и $\delta = 3.18$ ppm) наблюдавани в спектъра, получен за съответния хомополимер – поликапролактam, синтезиран чрез използването на CLMgBr (Nyrim) се изместват съответно при $\delta = 1.20 \div 1.22$ ppm, $\delta = 1.38 \div 1.52$ ppm, $\delta = 2.19 \div 2.24$ ppm, $\delta = 3.11 \div 3.13$ ppm, и $\delta = 7.49$ ppm за (-NH-) протоните. Сигналът, намиращ се при $\delta = 3.58$ ppm отговаря на метиленовите протони от –CH₂CH₂O– групите в РЕО звена на Pluronic[®] съмономера, свързани с полиамидните сегменти в получените съполимери. ЯМР спектрите на всички синтезирани поли[ε-CL-co-Pluronic_{TDI}] полимери са идентични и доказват успешния синтез на съполимери с вграден гъвкав полиетерен блок.

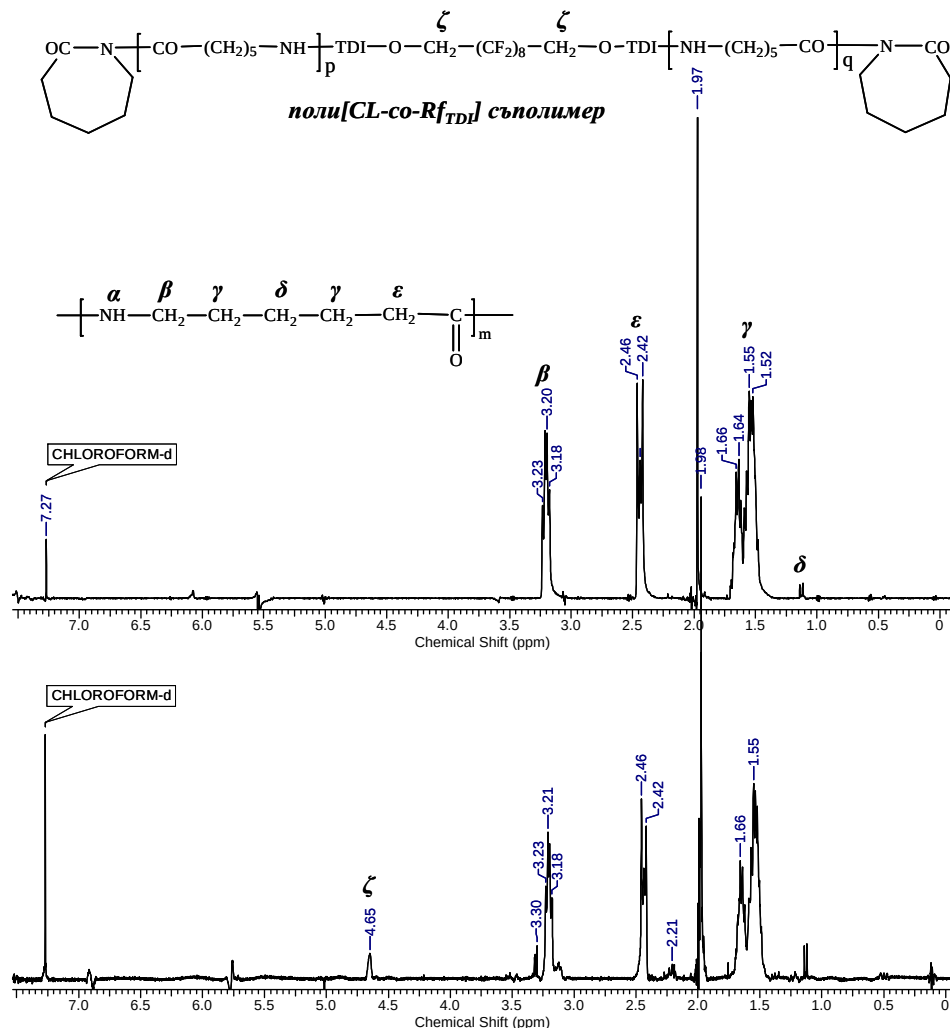


Фигура 4.I.A.4. Анализ на получените поли[ϵ -CL-со-Pluronic_{TDI}] съполимери чрез ^1H ЯМР спектроскопия

1.3.2 б). ^1H и ^{19}F ЯМР изследвания на получените съполимери поли[ϵ -CL-co-Rf_{TPI}]

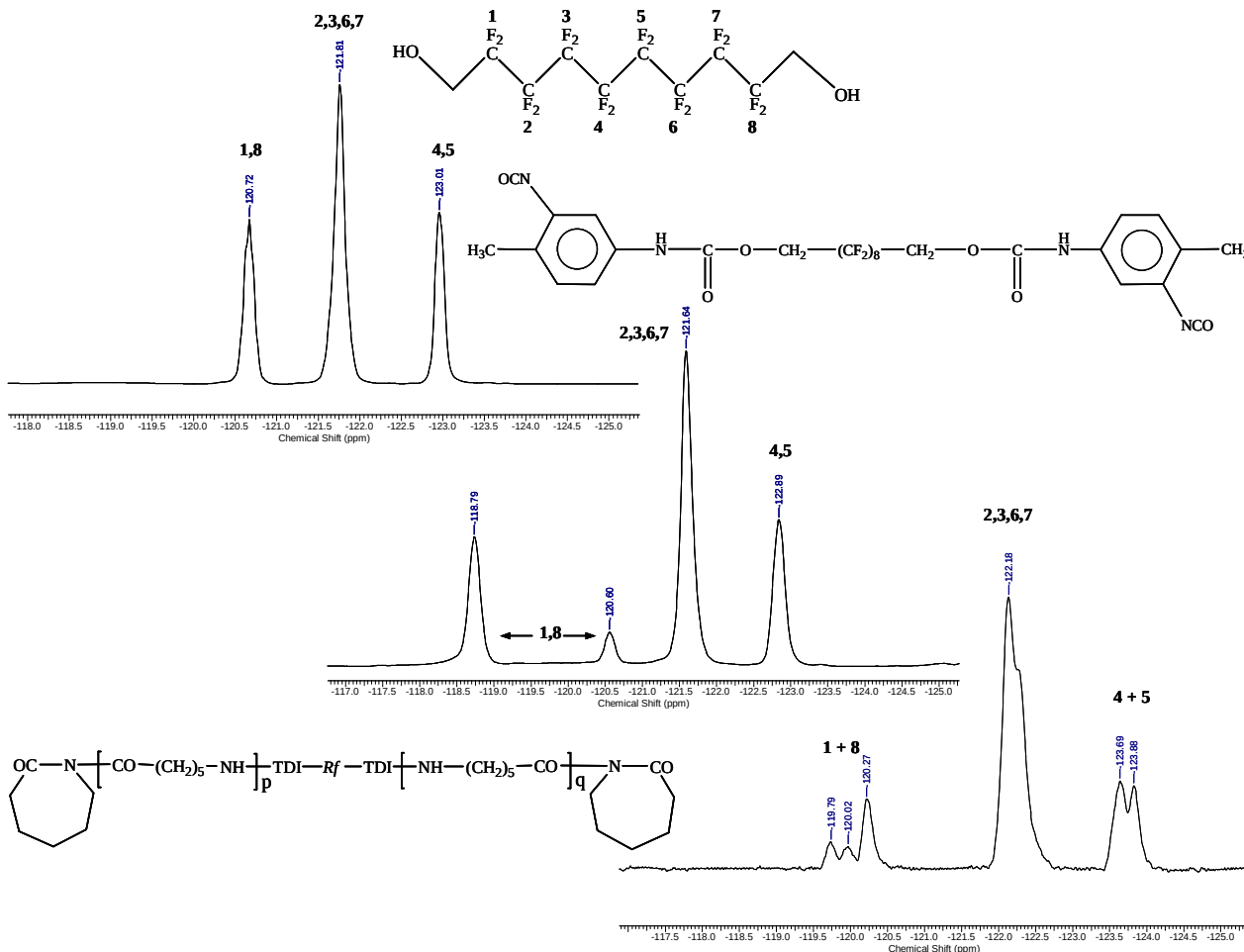
Характерните спектри на пречистените съполимери са представени във *фигура 4.1.Б.5.*

Протонните сигнали при $\delta = 1.52$ ppm, $\delta = 1.62$ ppm, $\delta = 2.40 \div 2.44$ ppm и $\delta = 3.18$ ppm отразяват протоните от полиамидните макромолекули в съполимерната верига, докато сигналът намиращ се при $\delta = 4.59$ ppm се свързва с метиленовите протони от $-\text{CH}_2-$ групите на перфлуорното съединение 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-хексадекафлуоро-1,10-декандиол свързани с полиамидните макромолекули в получените съполимери. ЯМР спектрите на всички синтезирани *поли*[ϵ -CL-co-Rf_{TDI}] съполимери са идентични и доказват синтеза на съполимери с вграден флуорсъдържащ блок.



Фигура 4.1.Б.5. Анализ на получените *поли*[ϵ -CL-co-Rf_{TDI}] съполимери чрез ^1H ЯМР спектроскопия (CDCl₃-d:HCOOH-2:3v/v)

Направен бе и флуорен ^{19}F ЯМР анализ на флуорсъдържащия диол (HO-Rf-OH), функционализиращия MARf_{TDI} и получените *поли*[ϵ -CL-co-Rf_{TDI}] съполимери (фигура 4.1.Б.6). Във флуорния спектър на получените съполимери се наблюдава разцепване на характерните сигнали, в следствие на различното и обемно обкръжение на флуорните атоми във флуорометиленовите групи на MARf_{TDI}.



Фигура 4.1.Б.6. Анализ на получените поли[ϵ -CL-co-Rf_{TDI}] съполимери чрез ^{19}F ЯМР спектроскопия

1.3.3 Изследване на получените поли[ϵ -CL-co-Pluronic_{TDI}] и поли[ϵ -CL-co-Rf_{TDI}] съполимери чрез Диференциална Сканираща Калориметрия (ДСК)

В таблици 4.1.А.3 и 4.1.Б.2 са обобщени данните, определени чрез ДСК анализ, за температурите на топене (T_m), изменението на енталпията на топене (ΔH_m), степените на кристалност (α_{DSC}) и температурите на встъпяване (T_g) на получените съполимери поли[ϵ -CL-co-Pluronic_{TDI}] и поли[ϵ -CL-co-Rf_{TDI}].

Наблюдава се, че и при двете нагрявания, когато концентрацията на MAPLF_{68TDI} се увеличава, температурите на топене на съполимерите се отместват към по-ниски температурни стойности, а при повишаване концентрацията на MARf_{TDI} - температурите на топене на съполимерите се отместват слабо към по-високи температурни стойности.

Температурата на топене на хомополимера ϵ -CL е в областта 215.9°C ÷ 218.3°C, а температурата на топене на поликапролактамния компонент в получените съполимери с CLMgBr е слабо отместен към по-ниските температури (таблица 4.1.А.3). Очевидно слабото отместване на ендотермичните максимуми от 213.8 → 209.7 за ϵ -CL съполимерите, получени с макроактиватор PLF_{68TDI}, се дължи на успешното

въвеждане (в концентрации от 2 до 10 тегл. %) на полиетерни блокове в основните вериги на поликапролактамните макромолекули.

Таблица 4.1.А.3. ДСК изследвания на съполимерите поли[ε-CL-co-Pluronic_{TDI}], синтезирани с различна изходна концентрация на макроактиватора PLF_{68TDI} чрез активирана анионна съполимеризация на ε-CL, иницирирана с CLMgBr (Nyrim[®]), $T_p = 180^\circ\text{C}$.

ε-CL/MAPLF _{68TDI} (w/w %)	T_m' [°C]	T_m'' [°C]	$\Delta H_m'$ [J/g]	$\Delta H_m''$ [J/g]	α'_{DSC} [%]	α''_{DSC} [%]	T_g'' [°C]
100/0	218.3	215.9	78.8	70.1	35.2	30.3	49.6
98/2	215.1	213.8	67.5	66.0	30.3	26.3	43.1
95/5	213.7	211.2	56.3	55.8	28.1	24.5	44.0
90/10	211.0	209.7	50.2	49.1	24.8	20.7	42.8

' – първо нагряване; '' – второ нагряване.

Таблица 4.1.Б.2. ДСК изследвания на съполимерите поли[ε-CL-co-Rf_{TDI}], синтезирани с различна изходна концентрация на флуорсъдържащия макроактиватор MARf_{TDI} чрез активирана анионна съполимеризация на ε-CL, иницирирана с CLMgBr (Nyrim[®]), $T_p = 180^\circ\text{C}$.

ε-CL/MARf _{TDI} (w/w %)	T_m' [°C]	T_m'' [°C]	$\Delta H_m'$ [J/g]	$\Delta H_m''$ [J/g]	α'_{DSC} [%]	α''_{DSC} [%]	T_g'' [°C]
100/0	218.3	215.9	78.8	70.1	35.2	30.3	49.6
98/2	219.0	216.0	77.6	67.9	35.0	31.9	51.7
95/5	221.4	217.1	72.0	69.5	35.9	32.8	52.5
90/10	220.7	218.2	67.4	62.8	36.4	33.9	52.9

' – първо нагряване; '' – второ нагряване.

При използване на флуорсъдържащия макроактиватор MARf_{TDI}, базиран на 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-хексадекафлуоро-1,10-декандиол, температурата на топене на поли[ε-CL-co-Rf_{TDI}] съполимерите е слабо отместена към по-високите температури $216.0 \rightarrow 218.2^\circ\text{C}$, (Таблица 4.1.Б.2), което се дължи на успешното въвеждане (в концентрации от 2 до 10 тегл. %) на твърдите флуорсъдържащи блокове в основните вериги на поликапролактамните макромолекули. Данните в таблици 4.1.А.3 и 4.1.Б.2 показват, че енталпиите на топене намаляват с увеличаване концентрацията и на двата МА. Допълнително, данните за енталпията на топене ΔH_m бяха използвани за изчисляване кристалност на получените съполимери, имайки предвид разбира се, че всички те са синтезирани по един и същ начин и, че тяхната термична история е еднаква при използваната програма нагряване-охлаждане. Резултатите от направения ДСК анализ потвърждават кристалния характер на поли-ε-капролактама и получените поли[ε-CL-co-Pluronic_{TDI}] съполимери. Данните от анализа показват, че получените съполимери са по-ниско кристални в сравнение степента на кристалност на поли(ε-CL). Стойностите за

степен на кристалност намаляват линейно с увеличаване съдържанието на полиетерния МА до 20.7 % при 10 тегл.% MAPLF_{68TDI} (таблица 4.1.А.3). По този начин разликите в степента на кристалност на получените съполимери могат да бъдат пряко свързани със съполимерния състав. Съполимерите *поли*[ε-CL-co-Rf_{TDI}] имат относително по-високи степени на кристалност в сравнение тази на *поли*(ε-CL), синтезиран с инициращата система CLMgBr (Nugim[®]), $T_p = 180^\circ\text{C}$. Стойностите за степен на кристалност нарастват линейно с увеличаване съдържанието на флуорсъдържащия макроактиватор (MARf_{TDI}), като достигат максимална стойност 33.9 % с по-високо съдържание (10 тегл.%) на МА (Таблица 4.1.Б.2). Регистрирано бе понижаване в температурите на топене T_m с увеличаване съдържанието на MAPLF_{68TDI}. Приема се, че това понижаване се дължи на успешното включване на Pluronic [PEO/PPO/PEO] сегменти в кристалните ламели като дефекти и по този начин се намалява размера и съвършенството на кристалите в *поли*(ε-CL)-те блокове. Данните от анализа сочат, че температурата на встъкляване (T_g) на аморфните региони в ε-CL хомополимера и в получените съполимери не се влияе значително от съдържанието на меките полиетерни сегменти и се изменя в рамките на около 42.8 – 43.1°C. Регистрирано бе и слабо повишаване в температурите на топене T_m с увеличаване съдържанието на флуорсъдържащия MARf_{TDI}. Приема се, че това повишаване се дължи именно на успешното включване на флуорсъдържащия съмономер, базиран на 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-хексадекафлуоро-1,10-декандиол, в кристалните области на *поли*(ε-CL)-те блокове. Данните от анализа сочат, че температурата на встъкляване (T_g) на аморфните региони в ε-CL хомополимера и в получените *поли*[ε-CL-co-Rf_{TDI}] съполимери се повишава в рамките на 1-3°C и не се влияе значително от съдържанието на твърдите флуорсъдържащи сегменти. Калориметричните изследвания ясно показват ефективността на използваните макроактиватори (МА) и потвърждават, че характерът на съполимерите зависи като от химичната природа, така и от съотношението на включените съмономерни единици.

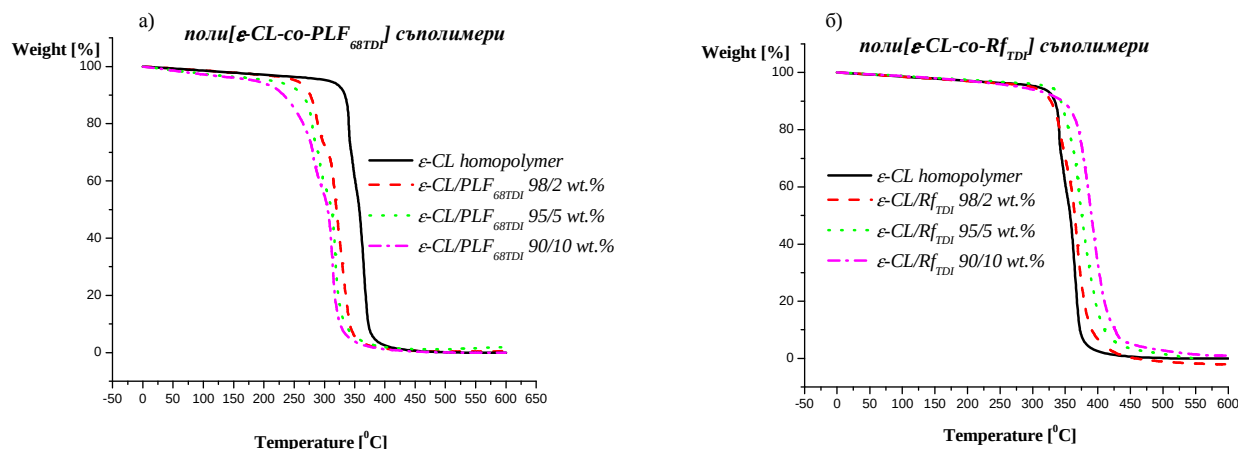
От направения ДСК анализ на получените съполимери *поли*[ε-CL-co-Pluronic_{TDI}] следва да заключим, че използването на полиетерен блок Pluronic[®] F68, като макроактиватор на анионната полимеризация на ε-CL (инициирана с CLMgBr) и вграждането му в полимерната верига води до подобряване еластичните свойства на *поли*(ε-капролактама), докато използването на флуорирани съединения, като макроактиватори и съмономер при анионната полимеризация на ε-CL, инициирана с CLMgBr (Nugim[®]) при $T_p = 180^\circ\text{C}$ – подобрява термичните свойства на поликапролактама.

1.3.4 Изследване на получените *поли*[ε-CL-co-Pluronic_{TDI}] и *поли*[ε-CL-co-Rf_{TDI}] съполимери чрез термогравиметричен анализ (ТГА)

Термограмите, от направения под азотна атмосфера ТГА анализ на получените съполимери, са представени във *фигури* 4.1.А.6 а) и 4.1.Б.8. б). Термогравиметричните данни на получените *поли*[ε-CL-co-Pluronic_{TDI}] съполимери (*Фигура* 4.1.А.6 а)) показват, че първоначалната температура на деструкция (IDT) варира в областта от 175 до 240°C. Максималните температури на деструкция са в температурния интервал 270-320°C. Извършения ТГА анализ ясно показва, че получените съполимери притежават задоволителна термична стабилност. Установено бе, че с увеличаване концентрацията на МА

максималните температури на деструкция ($T_d^{\max}$) следват слабо понижение, дължащо се на еластифициращия ефект на меките полиетерни сегменти Pluronic[®], успешно включени в основната полимерна верига на *поли*(ϵ -капролактама).

Термогравиметричните данни на *поли*[ϵ -CL-co-Rf_{TDI}] съполимерите показват, че първоначалната температура на деструкция (IDT) варира в температурния интервал от 315 до 332°C. Максималните температури на деструкция са в интервала 358 - 386°C. Извършения ТГА анализ ясно показва, че получените съполимери притежават задоволителна термична стабилност, варираща в областта от 350 до 390°C. Данните сочат, че въвеждането на флуорсъдържащи сегменти в полимерната верига на поликапролактан, води до повишаване термостабилността им, сравнена с тази на хомополимера. С увеличаване концентрацията на флуорсъдържащия MARf_{TDI} максималните температури на деструкция ($T_d^{\max}$) следват слабо повишение, дължащо се на присъствието на F-атоми в успешно включените в основната полимерна верига флуорсъдържащи блокове на база 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-хексадекафлуоро-1,10-декандиол.



Фигури 4.1.A.6 а) и 4.1.B.8. б) Термограми на получените съполимери *поли*[ϵ -CL-co-Pluronic_{TDI}] - а) и *поли*[ϵ -CL-co-Rf_{TDI}] - б), синтезирани с различна изходна концентрация на макроактиватори PLF_{68TDI} и Rf_{TDI}, чрез активирана анионна съполимеризация на ϵ -CL, инициирана с CLMgBr (Nyrim[®]), $T_p = 180^\circ\text{C}$.

1.3.5 Рентгеноструктурен анализ на получените *поли*[ϵ -CL-co-Pluronic_{TDI}] и *поли*[ϵ -CL-co-Rf_{TDI}] съполимери

Кристалната структура и степента на кристалност (α_{WAXD}) на получените съполимери *поли*[ϵ -CL-co-Pluronic_{TDI}] и *поли*[ϵ -CL-co-Rf_{TDI}] бяха определени с помощта на широко-ъглова рентгенова дифракция (ШЪРД, WAXD). Данните показват, че всички *поли*[ϵ -CL-co-Pluronic_{TDI}] съполимери притежават типичната α -кристална структура на *поли*(ϵ -CL). Налице е α – модификацията, която се характеризира с два основни рефлекса: α_1 – при дифракционен ъгъл (2θ) = $20.5 \div 21.0^\circ$ и α_2 – при дифракционен ъгъл (2θ) = $22.5 \div 23.0^\circ$, съответстващи на кристалографските равнини (200) и (002 + 202). В рентгенограмите на

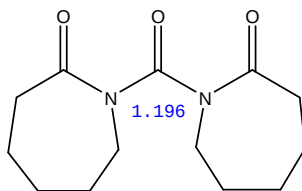
получените съполимери не бе установено наличие на γ – модификация. Съполимерните проби показват почти идентични дифракционни сигнали, което свидетелства, че МА не променят значително кристална структура на съполимерите. Всички синтезирани от нас съполимери имат по-ниски степени на кристалност в сравнение степента на кристалност на хомополимера *поли*(ϵ -CL) - 31,5 %. Изменението в концентрациите на използваните полиетерни МА, в рамките от 2 до 10 тегл.%, води до постепенно понижаване степените на кристалност на изследваните съполимери *поли*[ϵ -CL-co-Pluronic_{TDI}] в диапазона от 28.2 до 22.4 %. Понижаването на степента на кристалност може да се дължи не само на успешното включване на използвания полиетерен МА като съмономер в полимерната верига, но също така и от понижението на молекулните маси на *поли*[ϵ -CL-co-Pluronic_{TDI}] съполимерите с увеличаване съдържанието на МА (Таблицы 4.I.A.1.и 4.I.A.4). Получените данни за степен на кристалност α_{WAXD} са в добро съответствие с данните получени чрез ДСК анализа (Таблица 4.I.A.3).

Обикновено, поликапролактама показва α - и γ -кристални структури в зависимост от топлинната обработка и условията на синтез.^{70,226,227} Направеният анализ показва, че всички *поли*[ϵ -CL-co-Rf_{TDI}] съполимери имат типичните α - и γ -кристални структури на *поли*(ϵ -CL), като α – модификацията се характеризира с два основни рефлекса: α_1 – при дифракционен ъгъл (2θ) = 20.3 ÷ 20.8° и α_2 – при дифракционен ъгъл (2θ) = 24.0 ÷ 24.5°, съответстващи на кристалографските равнини (200) и (002 + 202), докато за γ – модификацията е характерен пик при ъгъл (2θ) = 21.5 ÷ 22.2°. Степента на кристалност се повишава постепенно с увеличаване концентрацията на използвания флуорсъдържащ MARf_{TDI}. Изменението е в интервала от 32,3% (2 тегл. % MARf_{TDI}) до 33,4 % (10 тегл. % MARf_{TDI}). Повишаването с 1÷2% в степента на кристалност на поликапролактамния блок най-вероятно да се дължи на характерните свойства на флуоросъединенията и съответно на успешното включване на макроблокове от използвания флуорен макроактиватор MARf_{TDI} в полимерната верига на поликапролактама. Съполимерните проби показват почти идентични дифракционни сигнали, което означава, че използвания MARf_{TDI} не променя значително кристалната структура на съполимерите. Всички синтезирани съполимери имат по-високи степени на кристалност в сравнение степента на кристалност на хомополимера *поли*(ϵ -CL) - 31,5%. Получените данни за степен на кристалност α_{WAXD} са в добра корелация с данните получени от ДСК анализа (Таблица 4.I.B.2).

II. Получаване на *поли*[ϵ -CL-co-Rf_{CBC}] съполимери чрез използване на карбонил бискапролактан (CBC, Allinco®)

При разработването на настоящия дисертационен труд бе разгледан и друг, удобен и елегантен начин за синтез на флуорсъдържащи *поли*[ϵ -CL-co-Rf] съполимери, а именно чрез използване на модифициращото съединение карбонил бискапролактан, CBC (Allinco®). По този начин се избягва работата със силно реактивоспособните изоцианатни групи, които биха могли да бъдат лесно дезактивирани от остатъчна влага в реакционната среда или от влага - в останалите реагенти, при използването и съхранението им. Диизоцианатите са евтини¹²⁶⁻¹²⁸ и използването им води до бързо нарастване на молекулната маса по време на полимеризация, но за съжаление, те са токсични и могат да предизвикат много странични реакции.²⁵⁹⁻²⁶² Използването на карбонил бискапролактан (CBC, фигура

4.П.1), нетоксично, твърдо вещество с температура на топене 115°C, показва необичайна селективност в реакции с amino и хидроксигрупи.



Фигура 4.П.1 1-[(2-охо-1-азепанил)карбонил]-2-азепанон или карбонил бискапролактam [Carbonyl BisCaprolactam, CBC (Allinco®)]

П.1. Модификация – получаване на макроактиватор MARf_{CBC}

Флуорсъдържащото съединение 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-хексадекафлуоро-1,10-декандиол бе използвано за синтеза на нов флуориран бифункционален макроактиватор MARf_{CBC} с помощта на 1,1' – карбонил бискапролактam (CBC, Allinco, DSM Corp.). Този МА бе използван за получаването на флуорсъдържащи поликапролактamни съполимери чрез активирана анионна съполимеризация на ε-CL, иницирана от CLMgBr/CL(Nyrim®). Новият флуориран бифункционален макроактиватор и съответните флуорсъдържащи поликапролактamни съполимери бяха синтезирани на два етапа. Първият етап включва процеса на модификация на телехелния 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-хексадекафлуоро-1,10-декандиол с 1,1' – карбонил бискапролактam (CBC) при катализатор MgBr₂, получавайки по този лесен начин съответния макроактиватор Rf_{CBC} (Схеми 4.П.3 и 4.П.4).

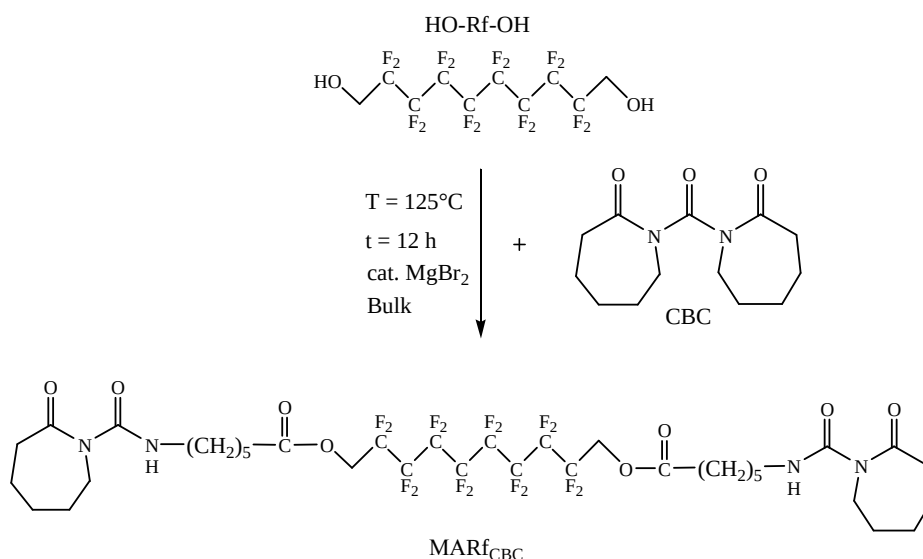
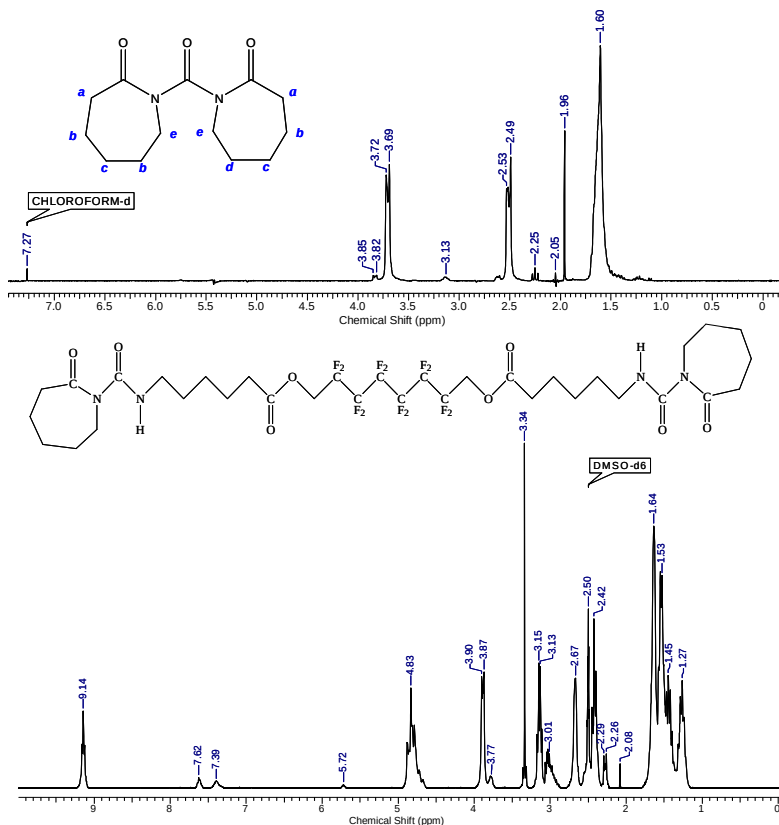


Схема 4.П.4. Синтез на флуорсъдържащ макроактиватор Rf_{CBC} чрез модификация на 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-хексадекафлуоро-1,10-декандиол с 1,1'-карбонил бискапролактam (CBC, Allinco®)

Присъединителна реакция, показана на схема 4.П.4 се катализира от MgBr₂, при което се отваря единият хетеропръстен от CBC. Образоването на флуорсъдържащия макроактиватор Rf_{CBC} бе проследено чрез ¹H, ¹⁹F ЯМР и ИЧ спектроскопия.

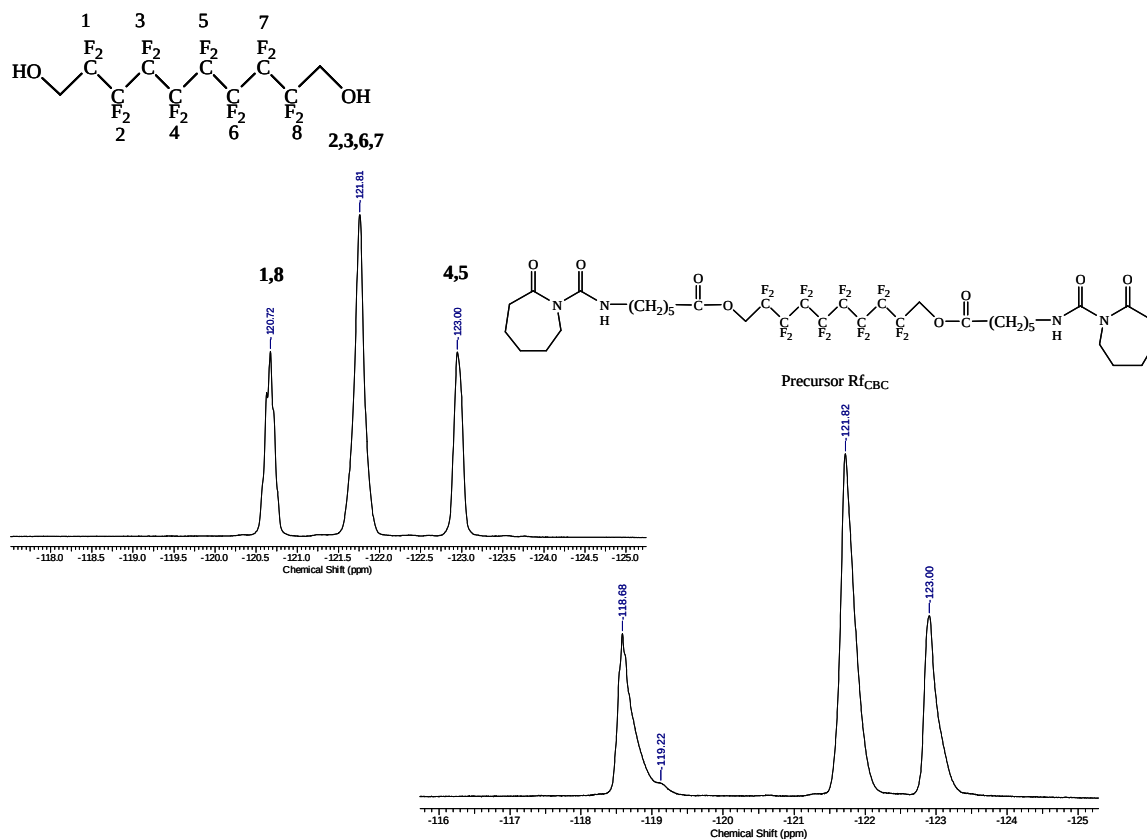
II.1.1. ^1H и ^{19}F ЯМР изследвания на флуорсъдържащия макроактиватор Rf_{CBC}

Направените ЯМР анализи както на изходните вещества (HO-Rf-OH и CBC), така и на синтезия MARf_{CBC} са представени във *фигура 4.II.3*. ^1H ЯМР спектъра на чист CBC показва химични отмествания при $\delta = 1.60$ ppm възникнали от протоните в метиленовите групи ($-\text{CH}_2-$, отбелязани като **b**, **c**, **d**), сигнали при $\delta = 2.47 \div 2.53$ ppm (**a**) и $\delta = 3.63 \div 3.72$ ppm (**e**), идващи от протоните в метиленовите групи, непосредствено свързани с C=O и $-\text{N=}$ групите. Ядрено-магнитният спектър на флуорсъдържащото съединение HO-Rf-OH показва характерни химични отмествания при $\delta = 6.10$ ppm (t , 2H), които се дължат на протоните от свободните хидроксилни групи ($-\text{OH}$) и мултиплет, центриран при $\delta = 4.01$ ppm, съответстващ на протоните от метиленивите $-\text{CH}_2-$ групи в диола. От фигурата става ясно, че снетият спектър на MARf_{CBC} притежава характерните химични отмествания както на модифицирания CBC , така и характеристичните сигнали на протоните от метиленовите групи на използваното флуорсъдържащото съединение, отместен при $\delta = 3.86$ ppm. След 12 часа продължителност на процеса модификация на HO-Rf-OH в снетият спектър напълно отсъства сигнала, съответстващ за свободни хидроксилни групи ($\delta = 3.86$ ppm), но се наблюдава появата на нови сигнали при $\delta = 9.13$ ppm, $\delta = 7.38$, 7.61 ppm и $\delta = 1.26 \div 1.54$ ppm, идващи съответно от протоните в новообразуваните $-\text{NHCO}-$ групи и метиленовите групи на отворения лактамен пръстен. Направеният ^1H ЯМР анализ свидетелства за пълната модификация на флуорсъдържащото съединение с CBC и съответно за успешното синтезиране на прекурсора Rf_{TDI} .



Фигура 4.II.3. Проследяване чрез ^1H ЯМР процеса модификация на флуорсъдържащо, хидрокси-завършено съединение 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-хексадекафлуоро-1,10-декандиол с 1,1'-карбонил бискапролактан (CBC , Allinco[®])

Направен бе и флуорен ^{19}F ЯМР анализ на изходното флуорсъдържащо съединение 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-хексадекафлуоро-1,10-декандиол и бе проследено изменението, което настъпва в спектъра му след реакцията на СВС с хидроксилните групи на диола (Фигура 4.П.4). Спектърът, снет след модификацията на HO-Rf-OH диола с СВС показва, че синглетът при $\delta = -120.72$ ppm, отговарящ на F-атомите в най-крайните флуорометиленови групи, намалява своя интензитет и се разцепва, като дава сигнал в дублет при $\delta = -119.22$ ppm в следствие на различното му обкръжение.

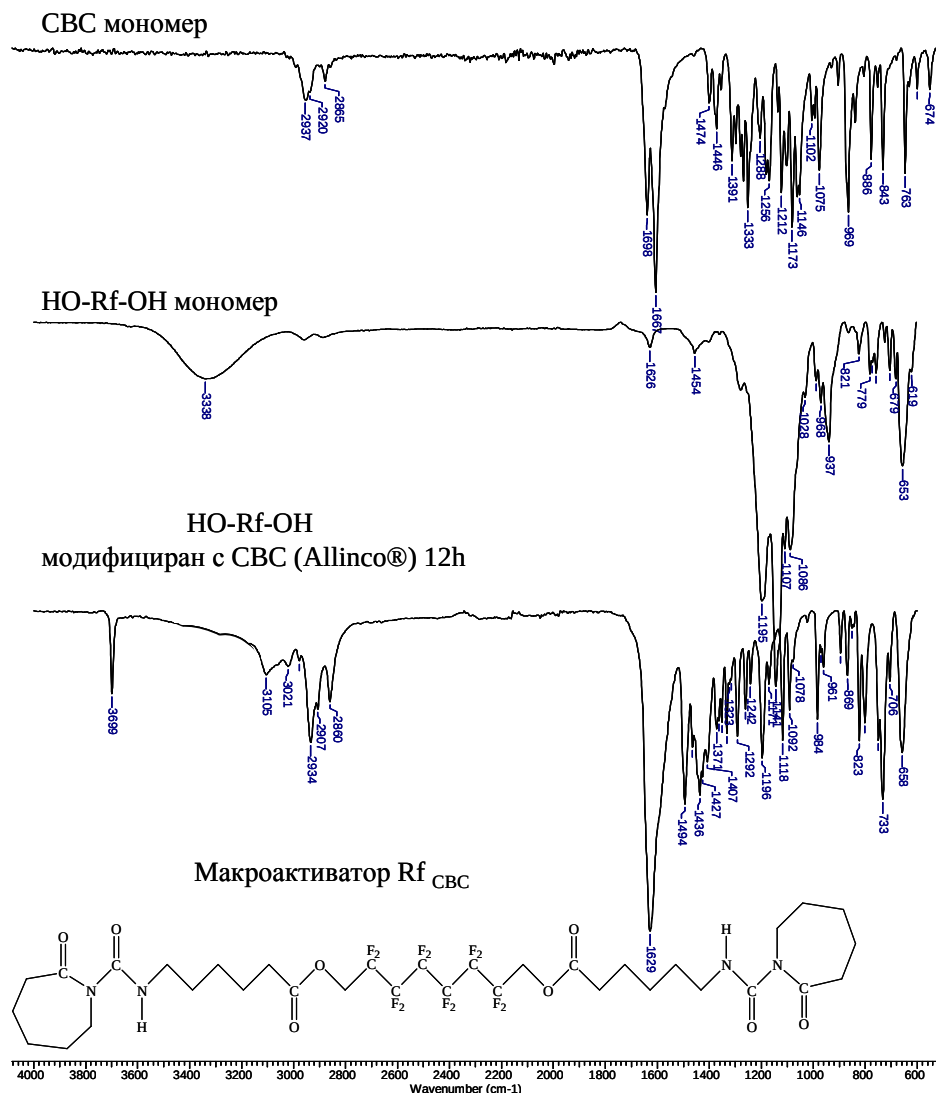


Фигура 4.П.4. Изследване чрез ^{19}F ЯМР на 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-хексадекафлуоро-1,10-декандиол при модификацията му с 1,1'-карбонил бискапролактан (CBC, Allinco®)

II.1.2. Изследване на флуорсъдържащия прекурсор Rf_{CBC} чрез ИЧ спектроскопия

Формирането на флуорсъдържащия макроактиватор Rf_{CBC} по посочената схема 4.П.4 бе също потвърдено чрез ИЧ спектроскопския анализ. (Фигура 4. П.5).

Снетият спектър на 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-хексадекафлуоро-1,10-декандиол (Фигура 4.П.5) се характеризира с широка трансмисионната ивица при 3338 cm^{-1} , съответстваща на трептенията от свободните -ОН групи. Ивиците на поглъщане в региона $1086 \div 1195\text{ cm}^{-1}$ се свързват с C-O трептенията от -CH₂ОН групите, както и с трептенията на $\nu(\text{C-F})$ връзките. Поглъщанията в региона $2800 \div 2900\text{ cm}^{-1}$ се приписват общо на CH₂ вибрациите на метиленовите групи.



Фигура 4.II.5. Проследяване чрез ИЧ спектроскопия процеса модификация на флуорсъдържащо, хидрокси-завършено съединение 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-хексадекафлуоро-1,10-декандиол с 1,1'-карбонил бискапролактam (CBC, Allinco®)

Инфрачервеният спектър, снет след 12 часова модификация, показва характеристичните ивици на поглъщане на двете изходни вещества. Освен това, в снетия ИЧ спектър на модифицирания HO-Rf-OH диол се вижда ясно изразена ивица на поглъщане при 1629 cm⁻¹, която се дължи на поглъщането на амид I (C=O вибрации). Ново, слабо изразено поглъщане се регистрира и в областта 3021 ÷ 3105 cm⁻¹, което се дължи на вибрациите от новосъздадените –NH групи. Пълната модификация на 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-хексадекафлуоро-1,10-декандиол с CBC се достига след 12 ч. ($T_{\text{mod}} = 60^{\circ}\text{C}$), което се потвърждава и от направените ¹H ЯМР анализи (Фигура 4.II.3). Общо получените резултати от ИЧ спектралните изследвания на флуорсъдържащия MARf_{CBC} са в съответствие с получените данни от протонния и флуорен ЯМР анализ, което доказва успешния синтез на този макроактиватор.

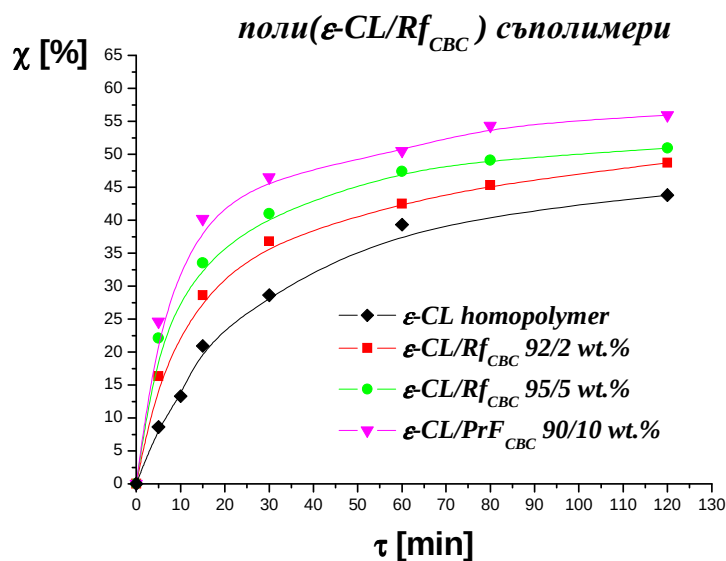
II.2. Синтез на *поли*[ϵ -CL-*co*-Rf_{CBC}] съполимери

Вероятният механизъм, по който протича анионната съполимеризация на ϵ -CL с флуорсъдържащия MARf_{CBC}, инициирана с CLMgBr, и водеща до получаването на *поли*[ϵ -CL-*co*-Rf_{CBC}] съполимерите е идентичен с представения механизъм в *схема 4.1.Б.3. (глава. I)*.

II.3. Охарактеризиране и доказване структурата и състава на получените *поли*[ϵ -CL-*co*-Rf_{CBC}] съполимери

II.3.1. Определяне степента на превръщане и средните молекулните маси на получените *поли*[ϵ -CL-*co*-Rf_{CBC}] съполимери

Зависимостта добив – време на полимеризация (*фигура 4.П.6*) показва, че въвеждането на МА (получен чрез модификация на флуориран HO-Rf-OH диол с CBC), в концентрации от 2 до 10 тегл.%, успешно ускорява полимеризационния процес, който протича без индукционен период. Получените *поли*[ϵ -CL-*co*-Rf_{CBC}] съполимери са със сравнително по-висок, но съизмерим добив ($\chi = 50\sim 60$ тегл.%), от добива на обсъдените в глава 4.П.Б *поли*[ϵ -CL-*co*-Rf_{TDI}] съполимери. Тук също се оказва, че степените на превръщане (χ) нарастват пропорционално с времето на полимеризация до достигане на относителното равновесие полимер – мономер, нискомолекулни вещества. Достигането на това равновесие с увеличаване времето на полимеризация, е линейно и в края на полимеризационния процес процентният добив на всички *поли*[ϵ -CL-*co*-Rf_{CBC}] съполимери достига до равновесна стойност.



Фигура 4.П.6. Изменение в средните степени на превръщане (χ) на *поли*[ϵ -CL-*co*-Rf_{CBC}] съполимерите с времето на съполимеризация и концентрацията на MARf_{CBC} [$T_p = 180^\circ\text{C}$, In – CLMgBr/CL (Nyrim®)]

Данните, от получените кривите за зависимостта добив – време на полимеризация, показват също, че с повишаване концентрацията на флуорсъдържащия макроактиватор (MARf_{CBC}) се повишава и процентният добив на съполимерите (*Фигура 4.П.6*).

В таблица 4.II.1 са посочени данните за средната вискозиметрична молекулна маса ($\overline{M}_v$) на получените поли[ε-CL-co-Rf_{CBC}] съполимери.

Таблица 4.II.1. Средни молекулни маси на поли[ε-CL-co-Rf_{CBC}] съполимери, получени с различни изходни концентрации на флуорсъдържащия макроактиватор MARf_{CBC}

Макроактиватор (МА) базиран на HO-Rf-OH _{CBC}						
Концентрация на МА [wt.%]	$\overline{M}_v^a$, [g/mol.10 ²]					$\overline{M}_n^b$ [g/mol.10 ²]
	Време на полимеризация (τ _p), [min]					
	15	30	60	80	120	
0	100	140	230	250	290	250
2	220	295	350	385	430	390
5	210	280	335	360	415	375
10	185	245	290	320	350	320

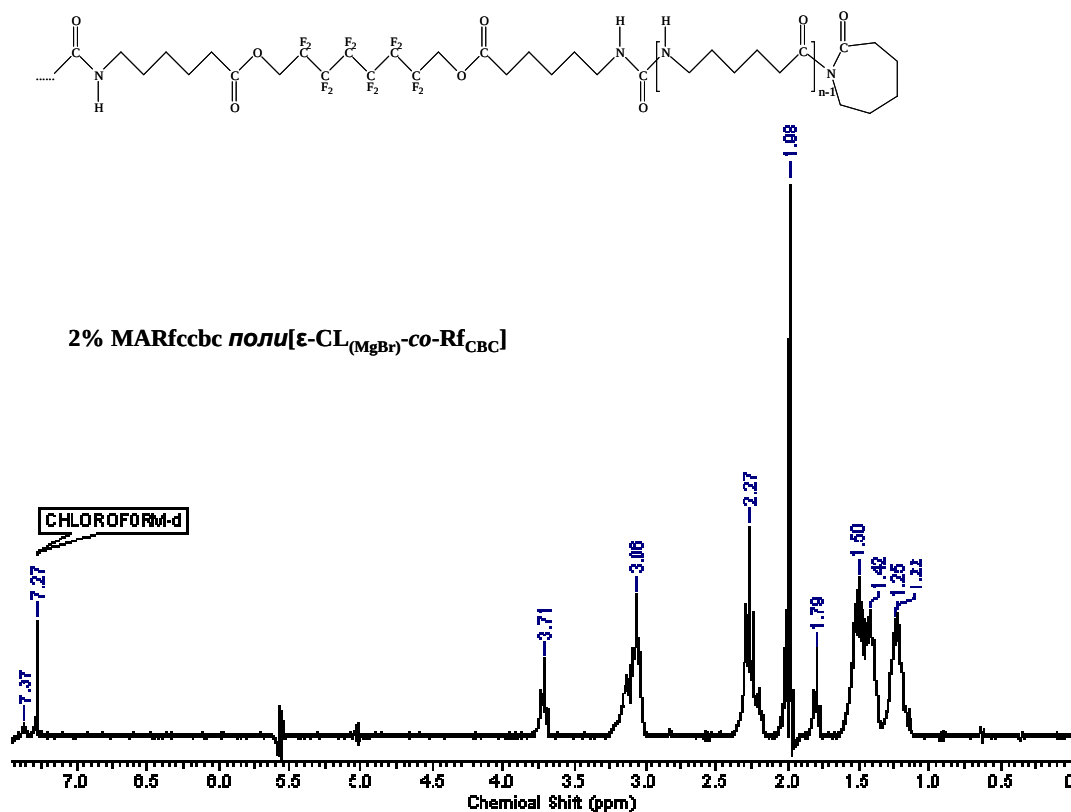
^a $\overline{M}_v$ – Средна вискозиметрична молекулна маса, определена чрез уравнението на Марк-Хоувинк: $[\eta] = K \cdot M^\alpha$

^b $\overline{M}_n$ – Средна бройна молекулна маса, изчислена от ¹H ЯМР, на съполимерите получени при 120 мин.

Зависимостите, представени до момента се в глава I. се откриват и тук: средната вискозиметрична молекулна маса на всички съполимери намалява линейно с увеличаване концентрацията на използвания макроактиватор в следствие увеличаването на броя реактивоспособни крайни групи в полимеризационната система. Изчислените стойности, за средна вискозиметрична молекулна маса ($\overline{M}_v$) на всички съполимери получени с различно съотношение ε-CL/MARf_{CBC}, растат линейно с увеличаване продължителността на съполимеризационния процес. Сравнително ниските добиви и средни вискозиметрични молекулни маси на синтезираните поли[ε-CL-co-Rf_{CBC}] съполимери, най-вероятно са резултат или от използването на по-нискомолекулния флуорен МА, или поради недостатъчно оптимизирани условия на процеса. Средни молекулни маси на синтезираните поли[ε-CL-co-Rf_{CBC}] са съизмерими с тези на съполимерите поли[ε-CL-co-Rf_{TDI}]. И тук бе установено, че при анионната съполимеризация на ε-CL с флуорсъдържащия макромономер MARf_{CBC}, не се наблюдава формирането на гел фракции в следствие протичането на вече споменатите в глава I. странични реакции.

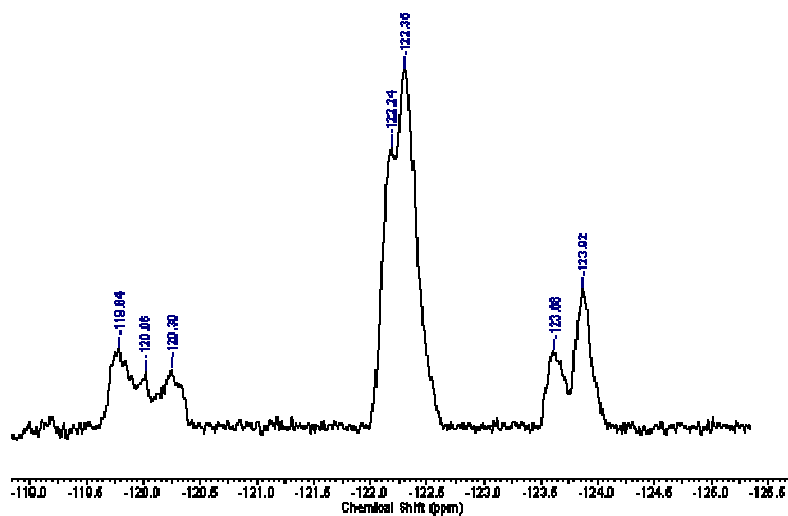
II.3.2. ¹H и ¹⁹F ЯМР изследвания на получените съполимери поли[ε-CL-co-Rf_{CBC}]

Характерният спектър на пречистените съполимери е представен във фигура 4.II.7. Протонните сигнали при δ = 7.37 ppm (-NHCO-) и сигналите при δ = 1.22 ÷ 1.25 ppm, δ = 1.42 ÷ 1.50 ppm, δ = 2.27 ppm и δ = 3.06 ppm са характерни за протоните от полиамидните макромолекули в съполимерната верига, докато сигналят намиращ се при δ = 3.71 ppm се свързва на метиленовите протони от -CH₂- групите на флуоровъглеродородното съединение, свързани с полиамидните макромолекули в получените съполимери. ЯМР спектрите на всички синтезирани поли[ε-CL-co-Rf_{CBC}] съполимери са идентични и доказват успешния синтез на съполимери с вграден флуорсъдържащ блок.



Фигура 4.И.7. Анализ на получените поли[ε-CL-co-Rf_{CBC}] съполимери чрез ¹H ЯМР спектроскопия

Получените поли[ε-CL-co-Rf_{CBC}] съполимери бяха охарактеризирани и чрез флуорен ¹⁹F ЯМР анализ (фигура 4.И.8). HO-Rf-OH диолът съдържа осем флуорометиленови (–CF₂–) групи, които дават три широки синглета в ¹⁹F ЯМР спектъра. Във флуорния спектър на получените съполимери се наблюдава разцепване на сигналите, в следствие на обемното обкръжение на флуорните атоми във флуорометиленовите групи на MARf_{CBC}.



Фигура 4.И.8. Анализ на получения поли[ε-CL-co-Rf_{CBC}] съполимер (2 wt.% MARf_{CBC}) чрез ¹⁹F ЯМР спектроскопия

II.3.3. Изследване на получените поли[ε-CL-co-Rf_{CBV}] съполимери чрез ИЧ – спектроскопия

При инфрачервения спектрален анализ бяха снети спектрите на получените чрез използването на CLMgBr (Nyrim) съполимери поли[ε-CL-co-Rf_{CBV}], но твърдофазният ИЧ спектрален анализ се оказва неподходящ в случая поради припокриване на характеристичните абсорбционни ивици на двата съмономера.

4.II.3.4. Изследване на получените поли[ε-CL-co-Rf_{CBV}] съполимери чрез диференциална сканираща калориметрия (ДСК)

В таблица 4.II.2 са обобщени данните, определени чрез ДСК анализ, за температурите на топене (T_m), изменението на енталпията на топене (ΔH_m), степените на кристалност (α_{DSC}) и температурите на встъпяване (T_g) на получените поли[ε-CL-co-Rf_{CBV}] съполимери. Тук също бе наблюдавано, че и при двете нагрявания, когато концентрацията на флуорсъдържащия MARf_{CBV} се увеличава, температурите на топене на съполимерите се отместват към по-високите температурни стойности.

Таблица 4.II.2. ДСК изследвания на съполимерите поли[ε-CL-co-Rf_{CBV}], синтезирани с различна концентрация на флуорсъдържащия макроактиватор MARf_{CBV} при активираната анионна съполимеризация ε-CL, иницирана с CLMgBr (Nyrim), $T_p = 180^\circ\text{C}$.

ε-CL/MARf _{CBV} (w/w %)	T_m' [°C]	T_m'' [°C]	$\Delta H_m'$ [J/g]	$\Delta H_m''$ [J/g]	α'_{DSC} [%]	α''_{DSC} [%]	T_g'' [°C]
100/0	218.3	215.9	78.8	70.1	35.2	30.3	49.6
98/2	221.7	218.9	79.4	71.6	35.3	32.5	52.8
95/5	223.1	220.0	75.1	68.9	36.1	33.7	53.0
90/10	224.4	221.8	69.9	65.2	36.9	34.2	53.2

' – първо нагряване; '' – второ нагряване

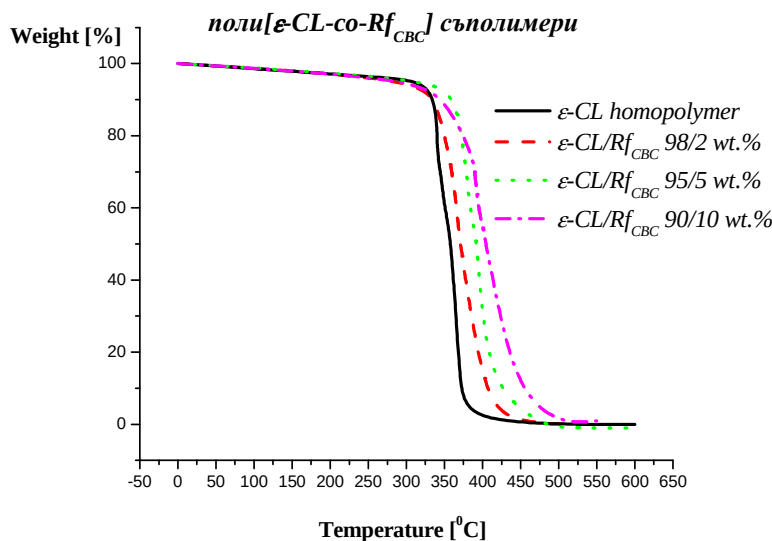
Температурата на топене на хомополимера ε-CL, синтезиран с инициращата система CLMgBr (Nyrim®) при $T_p = 180^\circ\text{C}$, е в областта $215.9^\circ\text{C} - 218.3^\circ\text{C}$, докато температурата на топене на поли[ε-CL-co-Rf_{CBV}] съполимерите е слабо отместена към по-високите температури (Таблица 4.II.2). Очевидно, слабото отместване на ендотермичните максимуми от $218.9 \rightarrow 221.8^\circ\text{C}$ за ε-CL съполимерите, получени с флуорсъдържащия макроактиватор MARf_{CBV}, се дължи на успешното въвеждане (в концентрации от 2 до 10 тегл.%) на твърдите флуорсъдържащи блокове в основните вериги на поликапролактамните макромолекули.

Данните в таблица 4.II.2 за енталпиите на топене ΔH_m бяха използвани за изчисляване степента на кристалност на получените поли[ε-CL-co-Rf_{CBV}] съполимери. Резултатите от направения ДСК анализ потвърждават кристалния характер на поли(ε-капролактама) и получените поли[ε-CL-co-Rf_{CBV}] съполимери. Данните от анализа показват, че тези съполимери имат сравнително по-високо степени на кристалност в сравнение с получените данни за поли[ε-CL-co-Rf_{TDI}] съполимерите (глава 4.I.Б). Стойностите за степен на кристалност нарастват линейно с увеличаване съдържанието на флуорсъдържащия макроактиватор MARf_{CBV}, като достигат максимална стойност 34.2 % при съдържание

10 тегл.% на МА (Таблица 4.П.2). Тук също бе регистрирано слабо повишаване в температурите на топене T_m с увеличаване съдържанието на $MAr_{f_{CBC}}$. Както изяснихме вече това повишаване се дължи именно на успешното включване на флуорсъдържащия съмономер в кристалните области на *поли*(ϵ -CL)-те блокове. Данните от анализа сочат, че температурата на встъпяване (T_g) на аморфните области в получените съполимери се повишава, но не се влияе значително от съдържанието на твърдите флуорсъдържащи сегменти (изменя се от 52.8 до 53.2°C). Калориметричните изследвания ясно показват, че получените с използването на CBC *поли*[ϵ -CL-co- Rf_{CBC}] съполимери имат съизмерими (малко по-завишени) параметри от получените в глава 4.1.Б *поли*[ϵ -CL-co- Rf_{TDI}] съполимери, и че използването на флуорирани съединения, като съмономер и макроактиватори на анионната полимеризация на ϵ -CL, инициирана с CLMgBr (Nyrim) при $T_p = 180^\circ\text{C}$, води до подобряване на термичните свойства на поликапролактама.

II.3.5. Изследване на получените *поли*[ϵ -CL-co- Rf_{CBC}] съполимери чрез термогравиметричен анализ (ТГА)

Термограмите, от направения под азотна атмосфера ТГА анализ, на получените *поли*[ϵ -CL-co- Rf_{CBC}] съполимери са представени във *фигура 4.П.10*:



Фигура 4.П.10. Термограми на получените *поли*[ϵ -CL-co- Rf_{CBC}] съполимери, синтезирани с различна изходна концентрация на флуорсъдържащия макроактиватор Rf_{CBC} чрез активирана анионна съполимеризация на ϵ -CL, инициирана с CLMgBr (Nyrim®), $T_p = 180^\circ\text{C}$

Термогравиметричните данни показват, че първоначалната температура на деструкция (IDT) варира в областта от 325 до 340°C. Докато тази на *поли*[ϵ -CL-co- Rf_{TDI}] съполимери (4.1.Б) варира от 315 до 332°C. Максималните температури на деструкция са в интервала 360 - 410°C. Извършения ТГА анализ ясно показва, че получените съполимери притежават задоволителна термична стабилност, варираща в температурния интервал от 350 до 420°C. Може да се отбележи, че с увеличаване концентрацията на

флуорсъдържащия MARf_{CBC} максималните температури на деструкция (T_d^{max}) следват слабо повишение, дължащо се на присъствието на F-атоми в успешно включените, в основната полимерна верига, флуорсъдържащи блокове на база модифициран с CBC 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-хексадекафлуоро-1,10-декандиол.

II.3.6. Рентгеноструктурен анализ на получените поли[ϵ -CL-co-Rf_{CBC}] съполимери

Направеният анализ показва, че всички поли[ϵ -CL-co-Rf_{CBC}] съполимери имат типичните α - и γ -кристални структури на поли(ϵ -CL): α – модификацията се характеризира с два основни рефлекса: α_1 – при дифракционен ъгъл (2θ) = $20.5 \div 21.0^\circ$ и α_2 – при дифракционен ъгъл (2θ) = $24.2 \div 24.8^\circ$, съответстващи на кристалографските равнини (200) и (002 + 202), а γ – модификацията, се характеризира с пик при ъгъл (2θ) = $21.7 \div 22.5^\circ$. Степента на кристалност се повишава постепенно с увеличаване концентрацията на използвания флуорсъдържащ MARf_{CBC} . Изменението е в интервала от 32.8% (2 тегл. % MARf_{CBC}) до 33.9 % (10 тегл. % MARf_{CBC}).

Всички синтезирани съполимери имат по-високи степени на кристалност в сравнение степента на кристалност на хомополимера поли(ϵ -CL) – 31.5%, и съизмерими степени на кристалност със получените в глава I поли[ϵ -CL-co-Rf_{TDI}] съполимери. Получените данни за степен на кристалност α_{WAXD} са в добро съответствие с данните получени от ДСК анализа (Таблица 4.II.2).

III. Радикалова съполимеризация на хлортрифлуоретилен (CTFE) с

3-изопропенил- α , α' -диметилбензил изоцианат (m-TMI)

Сред флуорсъдържащите съполимери, тези, включващи хлортрифлуоретилен (CTFE) мономерни звена са от особен интерес, тъй като са намерили много високотехнологични приложения. До момента няма данни в научната литература за съполимеризация на CTFE с изоцианатен съмономер. Всъщност, 3-изопропенил- α , α' -диметилбензил изоцианата (m-TMI) е интересно телехелно производно, което има α -ненаситена връзка и изоцианатна крайна група. Тази двойна функционалност на m-TMI позволява както полимеризация по изопропенилните групи, така и нуклеофилна атака към изоцианатните групи. Известно е, че m-TMI може да хомополимеризира чрез катионна полимеризация,^{291,292} но няма тенденция да хомополимеризира по радикалов механизъм.²⁹⁵⁻²⁹⁷ В няколко проучвания се съобщава за съполимеризация на m-TMI с различни мономерни като метилметакрилат,²⁹⁵ стирен,^{296,297} пропилен,²⁹⁸ n-бутил-^{295,299} или етилакрилат.²⁹¹ Интерес за нас бе да се изследва радикаловата съполимеризация на флуороолефини с m-TMI тъй като може да се очаква, че тези поли(флуориран мономер-co-m-TMI) полимери могат да имат интересни свойства, съчетаващи предимствата на флуорополимерите и крайните реактивоспособни –NCO групи на нехалогенния мономер. Такива флуоросъполимери, носещи крайни изоцианатни групи, могат да бъдат използвани за бъдещи модификации, като например присаждане или омрежване и по този начин да се получат материали с изключителни характеристики подобрени свойства, съчетани с тези на флуорополимерите. Ето защо, целта на бе да направим изследване върху радикаловата съполимеризация

на СТФЕ с изоцианатния мономер m-TMI и да направим подробна характеристика на получените съполимери.

III.1. Охарактеризиране и доказване структурата и състава на получените съполимери СТФЕ/m-TMI, [CTM]

Съполимеризацията на m-TMI с СТФЕ бе изследвана цялостно чрез вариране изходните молни съотношения на съмономерите от 0 до 100 мол. %. (Схема 4.III.B.1, таблица 4.III.B.1).

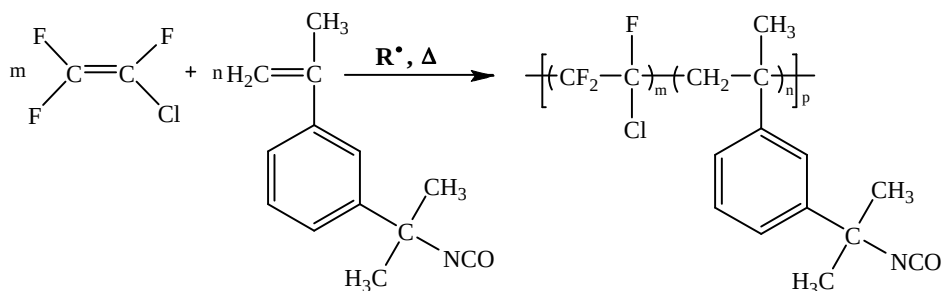


Схема 4.III.B.1 Свободна радикалова съполимеризация на СТФЕ с m-TMI

Таблица 4.III.B.1. Експериментални условия и резултати от радикаловата съполимеризация на хлортрифлуороетилен (СТФЕ) с 3-изопропенил- α,α' -диметилбензил изоцианат (m-TMI)

Означение на съполимера	Изходно съотношение ^a CTFE/m-TMI	Външна характеристика	Добив	Разтворимост	Наличие на ¹⁹ F атоми ^c	ГПХ анализ	
	[мол. %]		[тегл. %]	Разтворител ⁶		Mw	PD
СТМ – 90	90/10	Черно оцветен прах	25.0	■ □ ○ ● ▲	да	2 700	2.01
СТМ – 70 I	70/30	Тъмнокафява вискозна течност	74.4	■ □ ○ ● ▲	да	1 700	1.25
СТМ – 70 I´		Тъмнокафяв прах	19.7	■ □ ○ ● ▲	да	8 200	1.87
СТМ – 50 I	50/50	Тъмножълт прах	14.7	■ □ ○ ● ▲	да	1 700	1.24
СТМ – 50 II		Светложълта течност	7.3	● ▲	не	1 350	1.10
СТМ – 30 I	30/70	Жълт прах	14.0	■ □ ○ ● ▲	да	1 500	1.19
СТМ – 30 II		Бял прах	12.0	● ▲	не	1 300	1.10
СТМ – 10 I	10/90	Жълт прах	8.8	■ □ ○ ● ▲	да	1 600	1.20
СТМ – 10 II		Бял прах	10.9	● ▲	не	1 300	1.10
СТМ – 0	0/100	Бял прах	12.4	● ▲	не	1 300	1.10

^a Радикалова съполимеризация инициирана от 2,5-бис(терт-бутилперокси)-2,5-диметилхексан (15 часа при 130 °C),

[In]₀ / ([CTFE]₀ + [m-TMI]₀) = 3 мол./мол. %

⁶ Разтворители: ■ – ацетон (C₃H₆O); □ – хлороформ CHCl₃; ○ – тетраhydroфуран (C₄H₈O); ● – диметил сулфоксид [(CH₃)₂SO]; ▲ – диметил формамид [HCON(CH₃)₂];

^c Определено чрез ¹⁹F ЯМР спектроскопски анализ.

В зависимост от изходните съотношения на мономерите m-TMI и СТФЕ получените съполимери показват различни свойства и отнасяния. Изследванията ни показаха, че увеличаването на количеството

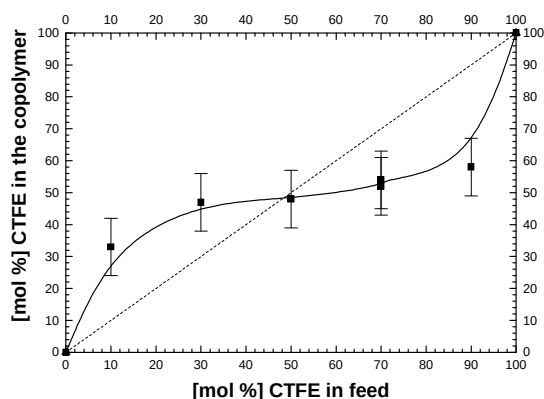
m-TMI в изходната съмономерна смес, води до получаването на две фракции, като бе установено, че едната фракция, означена като **II** в *таблица 4.III.B.1*, е нежелан страничен продукт. Тези **II** продукти са разтворими само в силно полярни разтворители като диметил формамид (DMF) и диметил сулфоксид (DMSO). Техните молекулни маси са около 1300 g/mol, а средната им полидисперсност е $\overline{PD} = 1.25$. Направеният ^{19}F ЯМР анализ разкри, че тези продукти не съдържат F-атоми. Което предполага, че в тези условия на съполимеризация, мономерът m-TMI претърпява някакви нежелани реакции, които са различни от радикаловата съполимеризация на винилови мономери с CTFE.^{272,274} Поради тази причина бе направен опит за хомополимеризация на m-TMI при същите условия, въпреки че в научната литература²⁹⁵⁻²⁹⁷ е ясно посочено, че m-TMI не хомополимеризира при радикалово инициране. След хомополимеризационната реакция на m-TMI се получи продукта СТМ-0, който има същата нискомолекулна маса, както всички останали странични продукти **II** (*Таблица 4.III.B.1*).

От друга страна, всички други продукти (обозначени като **I** в *таблица 4.III.B.1*) са флуорсъдържащи фракции, което показва, че те са именно очакваните съполимери от радикаловата съполимеризация на m-TMI с CTFE. Тези продукти показват разлика в техните процентни добиви (вариращи от 8.8 до 74.4 тегл.%), молекулни маса (които се изменят в диапазона 1500 ÷ 8200 g/mol според направения анализ с гел-проникваща хроматография (GPC) и полиметилметакрилатен стандарт) и полидисперсност (изменяща се в диапазона от 01.19 ÷ 02.01). За разлика от другите експерименти, СТМ-70 бе получен като две отделни флуорсъдържащи фракции (СТМ-70 **I** и СТМ-70 **I'**), различаващи се по молекулно маса, добив и физично състояние.

III.1.2 Определяне съполимерния състав на CTFE-co-m-TMI, [СТМ] полимерите и оценка константите на съполимеризация на съмономерите CTFE и m-TMI

Определянето на съполимерните константи в настоящия дисертационен труд се отнася за всички флуорсъдържащи съполимери, маркирани като СТМ-**I** (включително СТМ-**I'**) и СТМ-90 (*Таблица 4.III.B.1*). Съполимерния състав бе определен чрез данните получени от направения елементен анализ. Във *фигура 4.III.B.1* са представени данните за изменението на молните фракции на CTFE в съполимерите спрямо молното му количество в изходната съмономерна смес.

За да се изследва разпределението на мономерните единици в полимерните вериги, бяха определени константите на съполимеризация чрез методите на Fineman-Ross (FR), обърнат метод на Finemann-Рос (IFR), Kelen-Tüdös (КТ) и чрез разширения метод на Kelen-Tüdös (ЕКТ). Методите Fineman-Ross (FR) и Kelen-Tüdös (ЕКТ) бяха използвани за определяне съполимеризационните константи на съполимерите с ниски степени на превръщане. Чрез КТ метода бяха определени $r_{\text{CTFE}} = 0.094 \pm 0.024$ и $r_{\text{m-TMI}} = 0.060 \pm 0.027$ при 130°C. Докато, r – стойностите, изчислени чрез разширения метод на Kelen-Tüdös (ЕКТ) на съполимери с високи степени на превръщане са съответно: $r_{\text{CTFE}} = 0.048 \pm 0.004$ и $r_{\text{m-TMI}} = 0.037 \pm 0.004$ при 130°C.



Фигура 4.III.B.1 Зависимост на състава на съполимерите CTFE/m-TMI, [CTM] от състава на изходната мономерна смес

Стойностите на константите на съполимеризация, получени чрез прилагането на различните графични методи са посочени в *таблица 4.III.B.3*. Разликата в стойностите на съполимеризационните константи на CTFE и m-TM е приемлива, като се има предвид присъщите ограничения на използваните графични методи. Средните r – стойности, определени чрез методите FR, KT (за ниски степени на превръщане) и разширения KT метод (за високи конверсии), бяха използвани за определяне средните константи на съполимеризация - $\bar{r}_{CTFE} = 0.076 \pm 0.021$ и $\bar{r}_{m-TMI} = 0.034 \pm 0.028$ при 130 °C. Освен кривата на съполимерния състав (*фигура 4.III.B.1*), която показва, че получените съполимери имат тенденция за алтерниране (особено в областта, варираща от 30 до 75 мол. % CTFE в изходната мономерна смес), тази тенденция се потвърждава и от произведението $r_{CTFE} \times r_{m-TMI}$, което клони към нула.

Таблица 4.III.B.3. Съполимеризационни константи изчислени чрез методите на Fineman - Ross (FR), инвентиран Fineman-Ross (IFR), Kelen Tüdös (KT) и разширен Kelen Tüdös (EKT. Alfrey - Price Q и e параметри на m-TMI определени при свободна радикалова съполимеризация на хлортифлуороетилен (CTFE) с 3-изопропенил- α,α' -диметилбензил изоцианат (m-TMI, $T=130^\circ\text{C}$)

Метод	Константи на съполимеризация			Alfrey – Price параметри	
	r_{CTFE}	r_{mTMI}	$r_{CTFE} \times r_{m-TMI}$	Q_{m-TMI}	e_{m-TMI}
FR	0.087 ± 0.034	0.005 ± 0.053	0.0004	0.004	- 1.24
IFR	0.140 ± 0.078	0.008 ± 0.003	0.0011	0.003	- 1.05
KT	0.094 ± 0.024	0.060 ± 0.027	0.0056	0.008	- 0.72
Ext. KT	0.048 ± 0.004	0.037 ± 0.004	0.0018	0.012	- 0.95

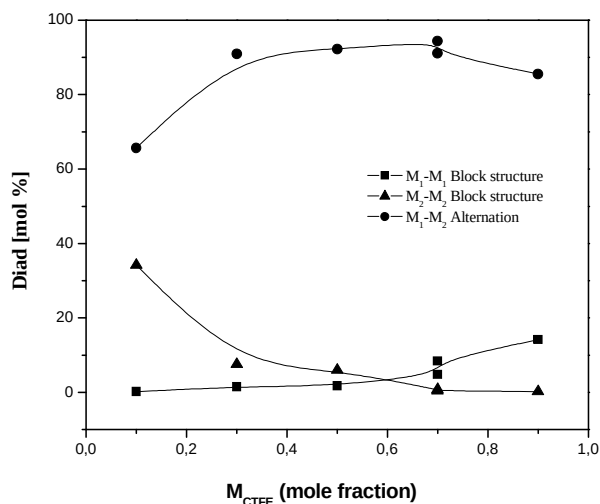
Определяне стойностите на Q и e параметрите

Изчислените, чрез различни методи, стойности на съполимеризационните константи позволиха да се определят Q и e параметрите на m-TMI мономера, използвайки Q,e схемата на Alfrey – Price^{127,128}. Резултатите са представени в *таблица 4.III.B.3*. Получените средни стойности на Alfrey – Price параметрите са $\bar{Q}_{m-TMI} = 0.007$ и $\bar{e}_{m-TMI} = -0.99$. Всички стойности получени за e_{m-TMI} са отрицателни,

което показва че m-TMI е електронодонорен мономер, който може да съполимеризира с електроноакцепторни мономерни каквито са флуороолефините. Получените резултати са в добра корелация с теоретичната концепция за "донор-акцептор" съполимеризацията, според която се получават алтерниращи съполимери.

Микроструктура

Определянето на съполимерната микроструктурата може да бъде от голяма полза при прогнозиране на техните свойства. Статистическото разпределение на мономерните диади ($M_{CTFE}-M_{CTFE}$, $M_{m-TMI}-M_{m-TMI}$ и $M_{CTFE}-M_{m-TMI}$) може да бъде изчислена по метода на Игараши.³⁰⁷ Този метод изчислява фракциите на олиго(CTFE) или олиго(m-TMI) микроблоковете и последователността на мономерните звена в съполимера спрямо съполимеризационните константи на мономерите и съполимерния състав. Данните за получените СТМ съполимери са представени в *таблица 4.ІІІ.Б.5* и *фигура 4.ІІІ.Б.2*.



Фигура 4.ІІІ.Б.2. Разпределение на фракциите на мономерните диади спрямо молните фракции на CTFE в поли(CTFE-alt-m-TMI), СТМ съполимерите

Таблица 4.ІІІ.Б.5. Структурни данни за поли(CTFE/m-TMI), СТМ съполимерите

Съполимер	Съполимерен състав (мол.%) ^a		Блок структури (мол.%) ^b		Алтерниран <i>e</i> (мол.%) ^b	Средна дължина на звената		ρ ^c	R ^d
	m_{CTFE}	m_{m-TMI}	$M_{CTFE}-M_{m-TMI}$	$M_{m-TMI}-M_{m-TMI}$	$M_{m-TMI}-M_{CTFE}$	P_{CTFE}	P_{m-TMI}		
СТМ-90	57.00	43.00	14.22	0.23	85.55	1.43	1.00	0.52	72
СТМ-70 I	54.00	46.00	8.44	0.44	91.12	1.11	1.02	0.51	91
СТМ-70 I'	52.00	48.00	4.82	0.82	94.38	1.11	1.02	0.51	91
СТМ-50 I	48.00	52.00	1.79	5.99	92.21	1.09	1.06	0.54	93
СТМ-30 I	47.00	53.00	1.54	7.54	90.92	1.04	1.14	0.57	97
СТМ-10 I	33.00	67.00	0.18	34.18	65.64	1.01	1.88	0.77	99

^a Изчислени чрез елементарен анализ;

^b Статистически изчислени чрез съполимеризационните константи (определени с метода Kelen-Tüdös (КТ за ниски превръщания и разширения метод на Kelen-Tüdös (ЕКТ) за високи степени на мономерни превръщания);

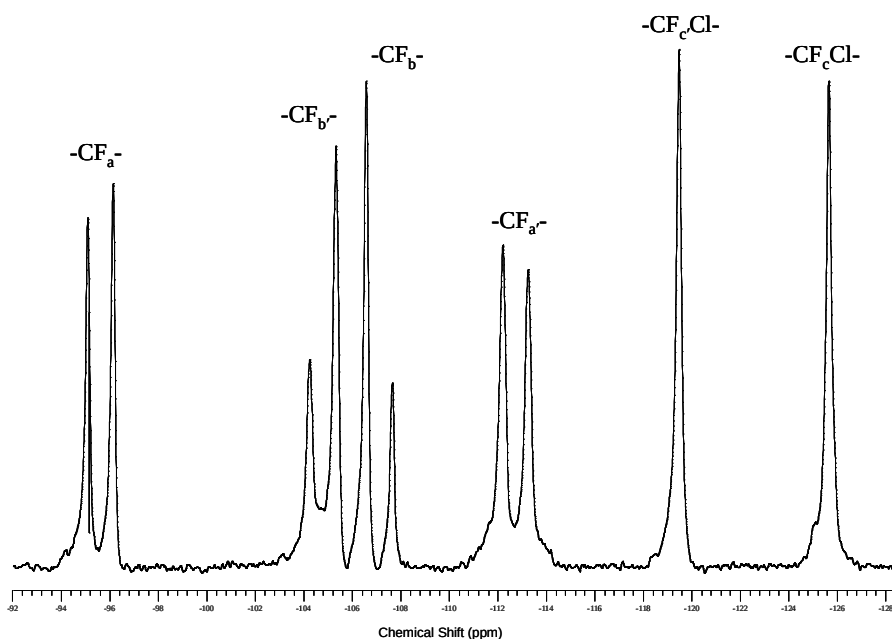
^c Persistence ratio – коефициент на протекание;

^d Run number - Серийно (поредица, редица) число.

В настоящото изследване, резултатите ясно показват, че съполимерите, получени при радикаловата съполимеризация на CTFE с m-TMI имат висока склонност към алтерниране, като съполимерът STM–70 I' се отличава с най-високата степен на алтерниране т.е. $(M_{\text{CTFE}}-M_{\text{m-TMI}})_n$, (Таблица 4.III.B.5).

III.2.2 ^{19}F ЯМР на получените поли(CTFE-alt-m-TMI), [CTM] съполимери

Структурата на получените поли(CTFE-alt-m-TMI) съполимери бе изследвана чрез ^{19}F ЯМР спектроскопия. Анализът на снетите спектри в случая е по-сложен поради наличието на асиметрични въглеродни атома и в двата съмономера, което е посочено и от редица други автори.^{200,283} На *фигура 4.III.B.3* е показан снетия ^{19}F ЯМР спектър на съполимера STM–70 I, за който приехме вече, че има алтернираща структура.



Фигура 4.III.B.3. Типичен ^{19}F ЯМР спектър на алтерниращи поли(CTFE-alt-m-TMI) съполимери, (STM–70 I съполимер в CDCl_3-d)

Показаният ^{19}F ЯМР спектър е идентичен с получените спектри на съполимерите STM–70 I', STM–50 I, STM–30 I и STM–10 I. Спектърът съдържа четири ясно изразени дублета и два остри синглета. Дублетите, които се намират в по-ниското магнитно поле съответстват на $-\text{CF}_2-$ групите във веригата, докато двата синглета при по-високото магнитно поле съответстват на $-\text{CFCl}-$ звената. Спектърът, посочен във *фигура 4.III.B.3* показва т. нар. АБ-тип система, разположена при $\delta = -106$ ppm. Тази система е описана в редица научни публикации.^{169,170,185,197,200,281-284} Установено е, че поради наличието на съседен асиметричен въглероден атом ($-\text{CFCl}-$) двете флуорни ядра в $-\text{CF}_2-$ групата не са еквивалентни помежду си, дори ефектът от трети съседни атоми да е незначителен. Интензитетите на тези резонанси и основните характеристики на STM–70 I спектъра са посочени в *таблица 4.III.B.6*: От данните се вижда, че разстоянието между двата пика в АБ-тип системата, наблюдавана при ок. -95.6 ppm, е почти равно на разстоянието между двата пика на четвъртия дублет, центриран при ок. -112.75 ppm. Ето защо бе

направено допускането, че тези резонанси принадлежат към едно флуорно ядро, първоначално маркирано като $-\text{CF}_a-$ сигнали.

Таблица 4.III.B.6. ^{19}F ЯМР характеристики на алтерниращ поли(CTFE-alt-m-TMI) съполимер (CTM-70 I)

Сигнал	Вид на сигнала	Химично отместване δ (ppm)	Константи на спин-спиново взаимодействие J_{FFgem} (Hz)	Разделение на сигналите*	Относителни интензитети I
$-\text{CF}_a-$	дублет	ок. -95.63	197.1	-1.049	1.9
$-\text{CF}_b-$	дублет	ок. -104.79	202.2	-1.082	2.1
$-\text{CF}_b-$	дублет	ок. -107.13	200.9	-1.074	1.6
$-\text{CF}_a-$	дублет	ок. -112.75	195.8	-1.041	2.2
$-\text{CF}_c\text{Cl}-$	синглет	-119.49	-	-	1.7
$-\text{CF}_c\text{Cl}-$	синглет	-125.66	-	-	1.7

* Изчислено разстояние между върховете на дублетите, изразено в ppm

Същата зависимост се наблюдава между втория дублет (при ок. -105 ppm) и третия дублет, намиращ се при ок. -107.13 ppm. Това показва, че тези два резонанса принадлежат към друго флуорно ядро (първоначално маркирани като $-\text{CF}_b-$ сигнали). За да потвърдим това предположение бяха измерени константите на спин-синово взаимодействие между тези дублети. В научната литература^{198,309} е докладвано, че J_{FFvic} има приблизителна стойност от 3 до 5 Hz. Прави впечатление, че вторият и четвъртият дублет имат почти идентични интензитети (съответно 2.1 и 2.2), както и другите два дублета (1.9 и 1.6). Докато двата синглета, означени като $-\text{CF}_c\text{Cl}-$ и $-\text{CF}_c\text{Cl}-$ резонанси не могат да бъдат разграничени чрез техните относителни интензитети (Таблица 4.III.B.6).

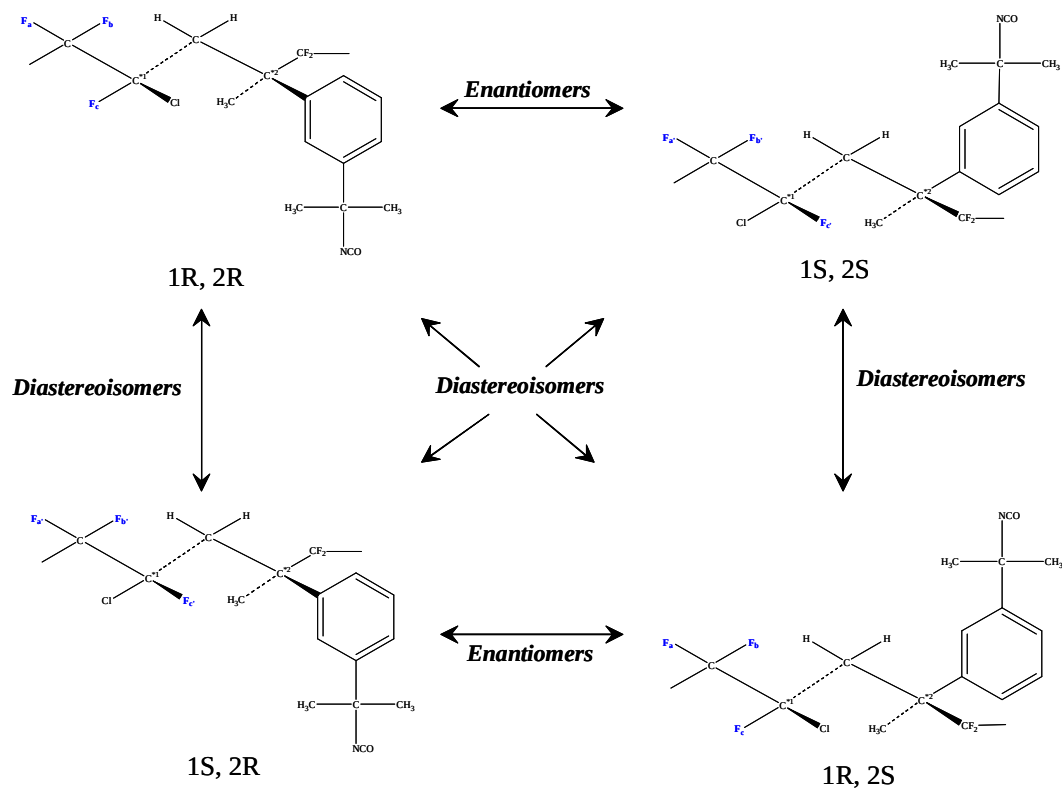


Схема 4.III.B.4 Възможни конфигурационни изомери на съполимера CTM-70 I

Имайки предвид тези данни и основните характеристики на алтерниращия СТМ–70 I съполимер (Таблица 4.ІІІ.Б.6), може да се заключи, че разцепването на $-\text{CF}_2-$ сигналите произтича от разлики в конфигурацията на съполимерните звена, тъй като използвания СТМ–70 I съполимер е силно алтерниращ и не показва други сигнали дължащи се на отклонение от редуващата (алтернираща) структура. Добре известно е, че съединения с два асиметрични въглеродни атома имат четири възможни изомерни конфигурации (т.е. два диастереоизомера).²⁸² Ето защо, бе предположено, че изследваните съполимери *поли*(СТFE-*alt*-m-TMI) имат четири стереоизомера, посочени в *схема 4.ІІІ.Б.4*. При тези конфигурационни изомери бе прието, че $-\text{CF}_c\text{Cl}-$ дава (R) стереоизомера, докато $-\text{CF}_e\text{Cl}-$ дава (S). По този начин ясно се разграничават възможните конфигурационни изомери на съполимера СТМ–70 I, които включват две двойки енантиомери (две рацемични смеси) и четири двойки оптически активни диастереоизомери. В допълнение, част от структурата на изследвания съполимер, е представена като формула и триизмерна структура в *схема 4.ІІІ.Б.5*.

За да потвърдим изказаните по-горе твърдения, ^{19}F ЯМР спектър на същия СТМ–70 I съполимер бе снет чрез по-мощен 400 MHz ЯМР инструмент. Също така бе използван и т. нар. Composite pulse decoupling (CPD) анализ. Получените спектри са посочени във *фигура 4.ІІІ.Б.4*. Спектърът с по-висока резолюция на СТМ–70 I съполимера (*Фигура 4.ІІІ.Б.4*) разкрива, че флуорните атоми имат много по-сложни сигнали от тези илюстрирани във *фигура 4.ІІІ.Б.3*.

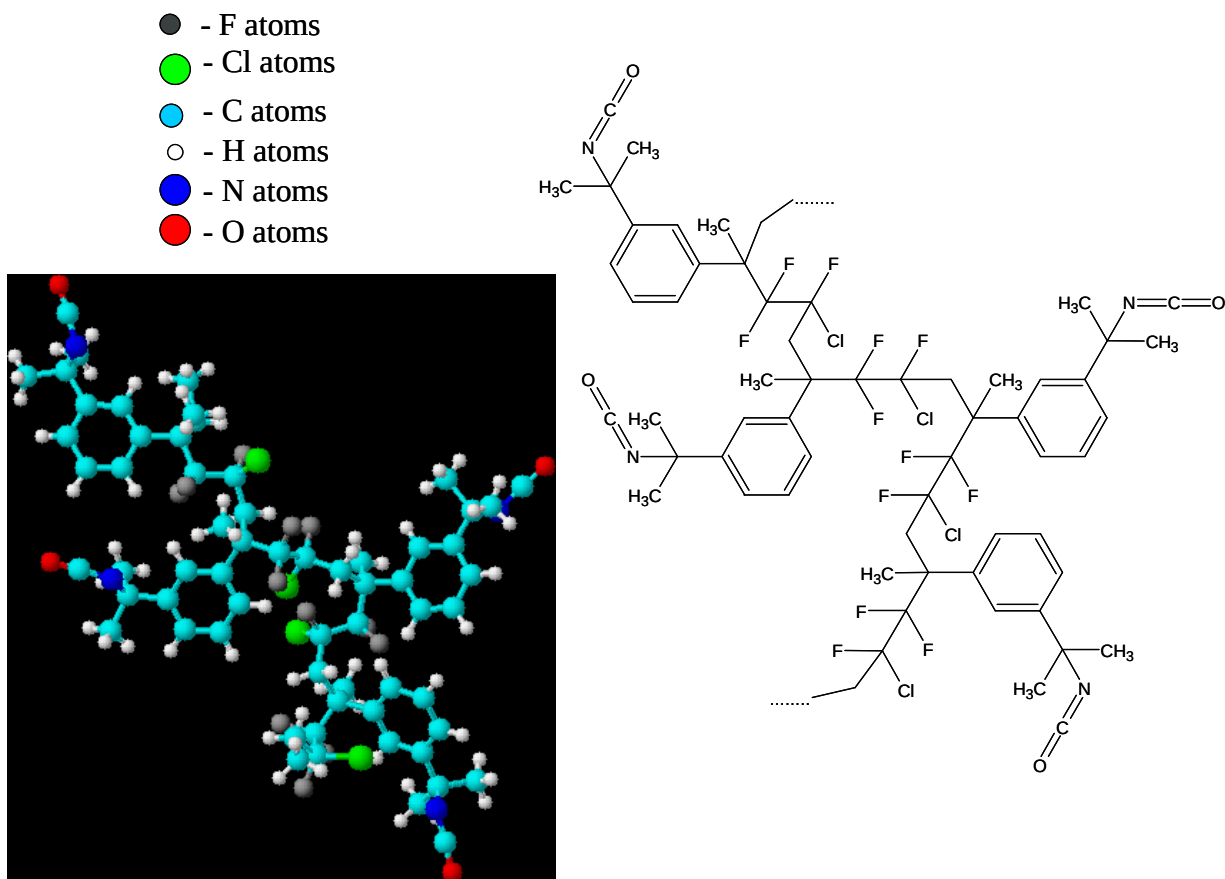
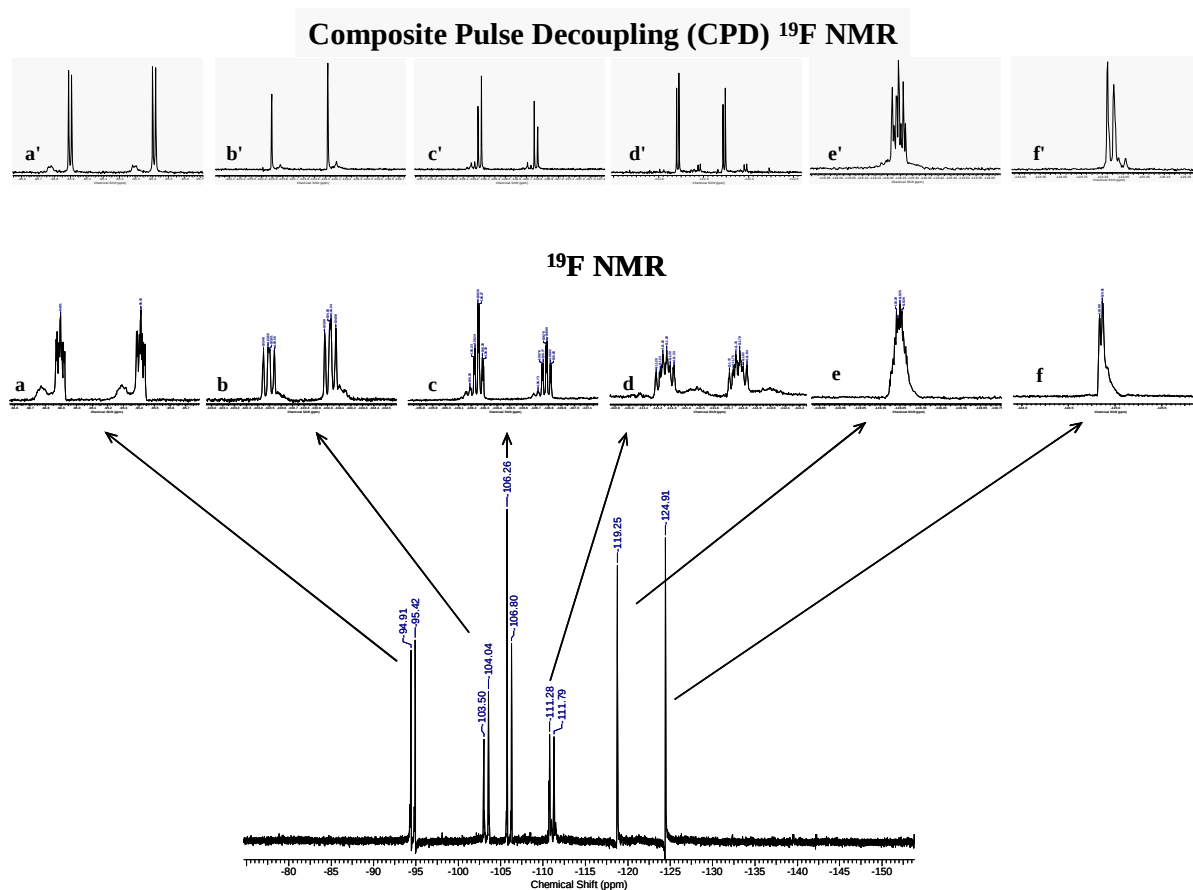


Схема 4.ІІІ.Б.5

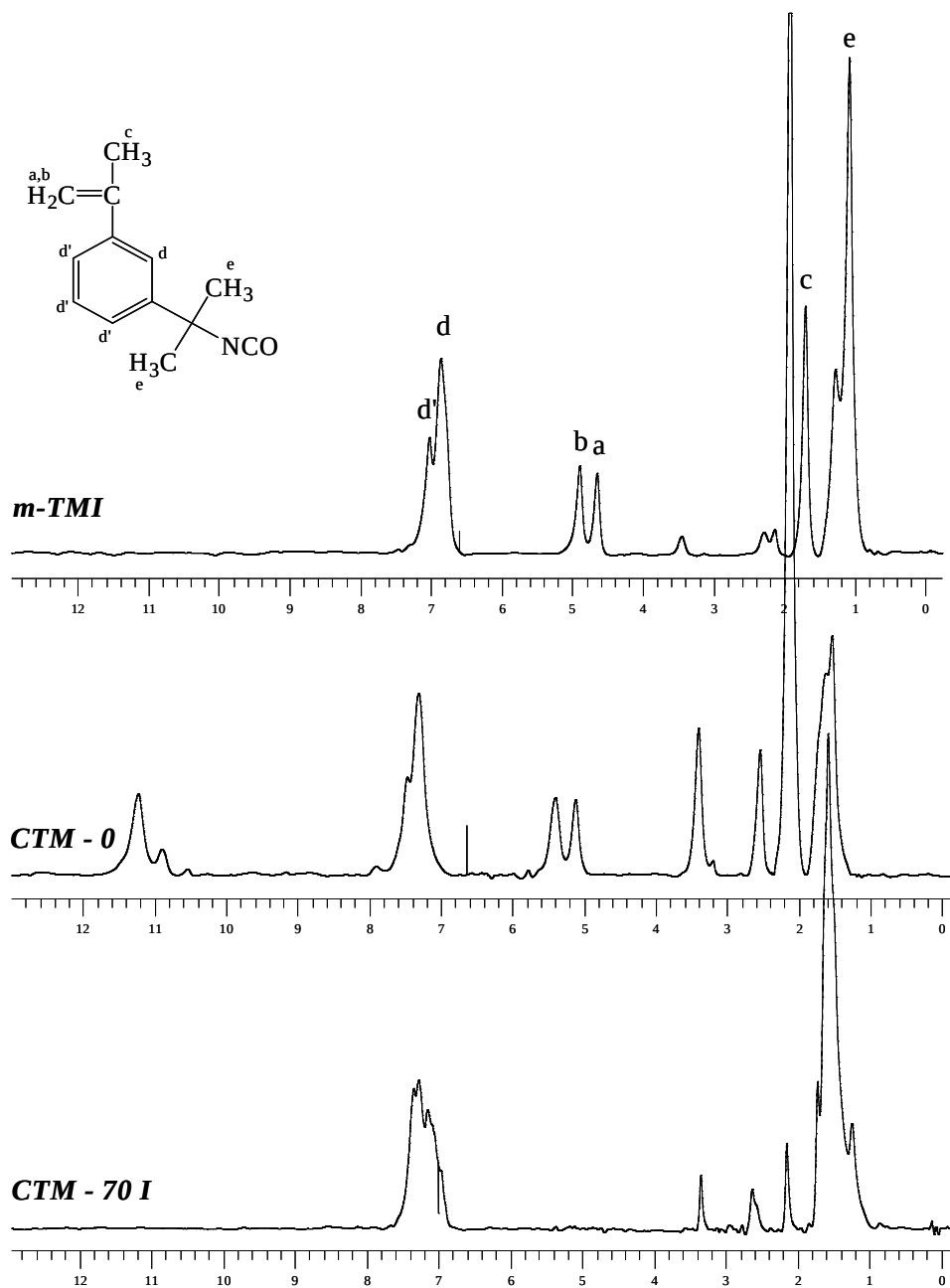


Фигура 4.III.B.4. ^{19}F ЯМР (400 MHz) и Composite Pulse Decoupling (CPD) ^{19}F ЯМР на алтерниращи поли(CTFE-alt-m-TMI) съполимери, (CTM-70 I в DMSO- d_6)

Установено бе също, че този ^{19}F ЯМР спектър е идентичен със снетите спектри на останалите поли(CTM/m-TMI) съполимери.

III.2.3. ^1H ЯМР на получените поли(CTFE-alt-m-TMI), [CTM] съполимери

Използването на ^1H ЯМР анализ при охарактеризирането на поли(CTFE-alt-m-TMI) съполимерите може да ни покаже само m-TMI звената в тях, тъй като мономера CTFE не съдържа протони. Получените протонни ЯМР спектри на m-TMI мономера и някои основни продукти от радикаловата съполиметризация на CTFE с m-TMI са представени на *фигура 4.III.B.6*. Вижда се, че получените съполимери съдържат характерните химични отмествания на мономера m-TMI: бензенев пръстен (**d**, **d'** - 7.36 - 3H *m*; 7.52 - 1H *m*), изопропенилна двойна връзка (**a**, **b** - 5.14 - 1H *s*, 5.39 - 1H *s*), метилова група (**c** - 1.7 - 3H *s*), както и α,α - диметил група (**e** - 1.15 - 6H *s*).

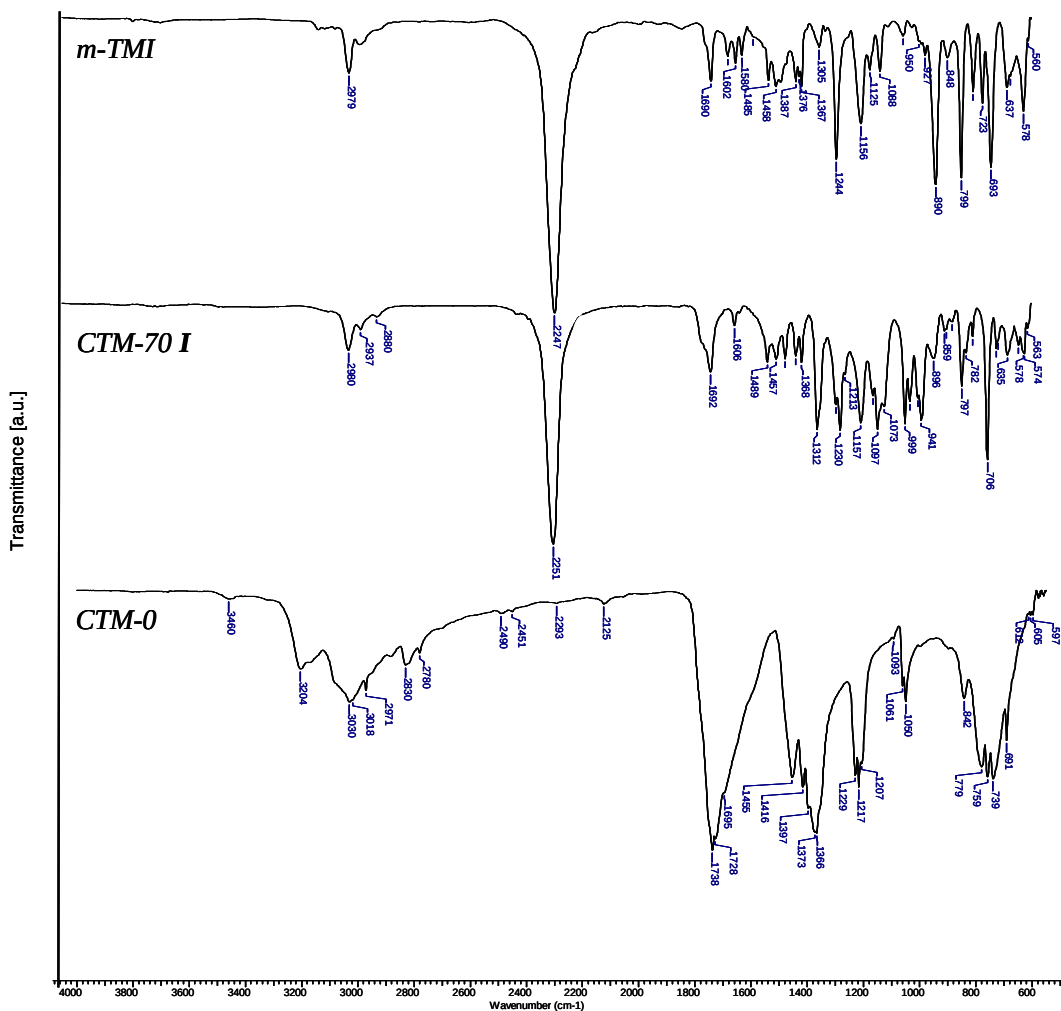


Фигура 4.3.6.6 ^1H ЯМР спектри на 3-изопропенил- α,α' -диметилбензил изоцианат (*m*-TMI) in CDCl_3 и основните CTM продукти (CTM – 70 I в CDCl_3 и CTM – 0 в $\text{DMSO}-d_6$)

Спектърът на CTM–70 I, който е идентичен на спектрите на основни продукти CTM, маркирани като I (включително и I'), показват липса на сигналите, характерни за изопропенилната двойна връзка. Това показва, че в тези случаи, реакцията на радикалова съполимеризация на CTFE с *m*-TMI има превес над страничните реакции на *m*-TMI мономера и води до желаните и очаквани съполимери *поли*(CTFE-*alt*-*m*-TMI). Освен това, в спектъра на CTM–70 I се вижда, че сигналите, произтичащи от нееквивалентните ядра в $-\text{CH}_2-$ групите, са изместени в региона 2.6 – 3.6 ppm в следствие на съполимеризационния процес.²⁸²

III.2.4. ИЧ анализ на получените поли(CTFE-alt-m-TMI), [CTM] съполимери

ИЧ спектърът на мономера m-TMI съдържа ивици при 693 cm^{-1} и 799 cm^{-1} обозначаващи метазаместените ароматни ядра (фигура 4.III.B.7). Всички ИЧ спектри на получените основни продукти I (включително и I') са идентични на CTM-70 I спектъра (Фигура 4.III.B.7).



Фигура 4.III.B.7 ИЧ спектри на основните продукти CTM, получени чрез свободна радикалова съполимеризация на хлоротрифлуороетилен (CTFE) и 3-изопропенил- α,α' -диметилбензил изоцианат (m-TMI)

Характеристичните ивици в ИЧ спектрите на всички синтезирани основни продукти CTM, маркирани като I (включително и I', таблица 4.III.B.1), ясно потвърждават получаването на поли(CTFE-alt-m-TMI) съполимерите.

III.2.5. ТГА анализ на получените поли(CTFE-alt-m-TMI), [CTM] съполимери

Изучаването на свободната радикалова съполимеризация на хлоротрифлуороетилен с 3-изопропенил- α,α' -диметилбензил изоцианат показва, че и двата мономера реагират помежду си, при което се получават главно два продукта (Таблица 4.III.B.1). Установено бе, че CTM – I и I' са желаните поли(CTFE-alt-m-TMI) съполимери. Докато CTM – II съединенията са странични продукти, получени в резултат на някои

нежелани реакции, включващи мономера m-TMI. Въпреки това, всички продукти от радикаловата съполимеризация на CTFE с m-TMI, бяха изследвани чрез термогравиметричен анализ. Термограмите на получените съполимери бяха регистрирани под азот. Данните, получени за техните процентни тегловни загуби и температури на деструкция са посочени в *таблица 4.III.Б.7*:

Таблица 4.III.Б.7. Термични отнасяния на получените продукти от свободната радикалова съполимеризация на хлортрифлуоретилен (CTFE) с 3-изопропенил- α,α' -диметилбензил изоцианат (m-TMI)

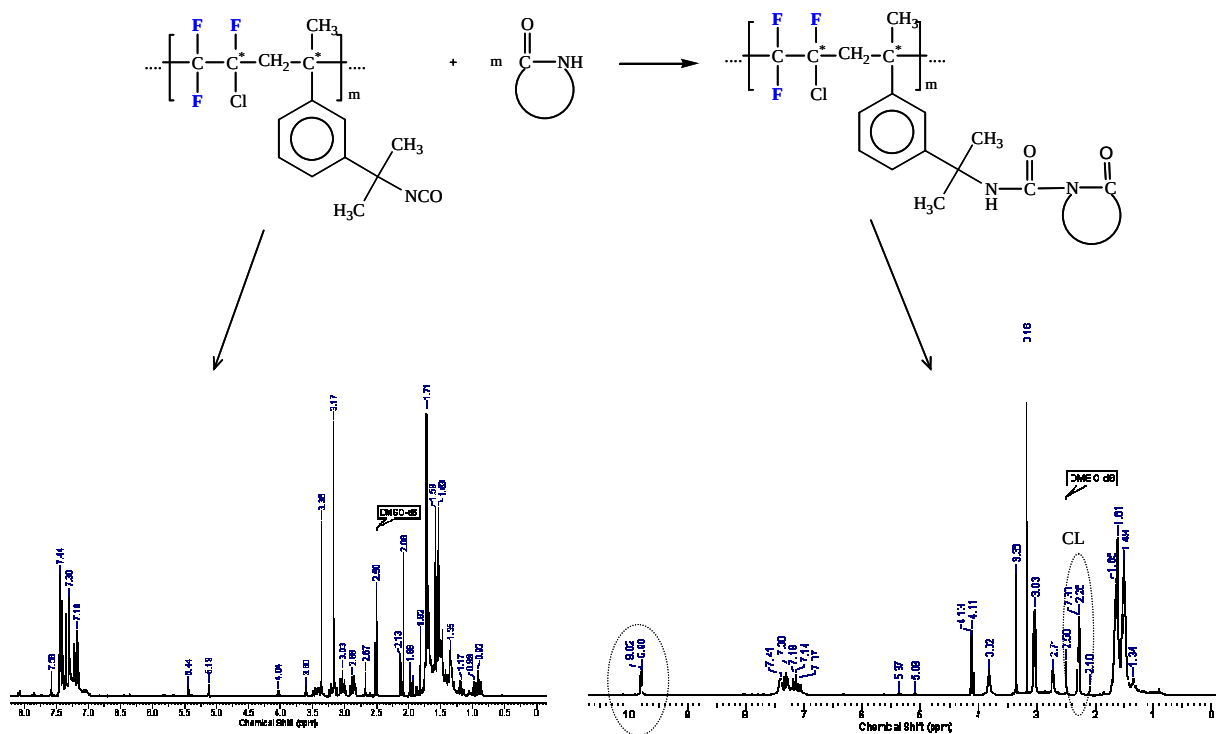
Съполимер	IDT *	$T_d^{\max}$ **	Температури при различни процентни тегловни загуби [%]				Остатък [%], при 250 °C
			[°C]				
	[°C]	[°C]	10	30	50	70	
Основни продукти							
СТМ-90	88	242	223	272	386	-	78
СТМ-70 I	117	246	200	242	262	359	60
СТМ-70 I'	70	218	167	205	230	257	35
СТМ-50 I	75	239	202	239	255	295	58
СТМ-30 I	66	239	189	229	244	275	44
СТМ-10 I	110	239	198	231	246	275	46
Странични продукти							
СТМ-50 II	322	364.	223	331	350	364	87
СТМ-30 II	78 и 219	146 и 316	126	148	329	354	62
СТМ-10 II	74	370	213	317	348	366	83
СТМ-0	213	392	332	361	378	390	99

* Първоначална температура на деструкция;

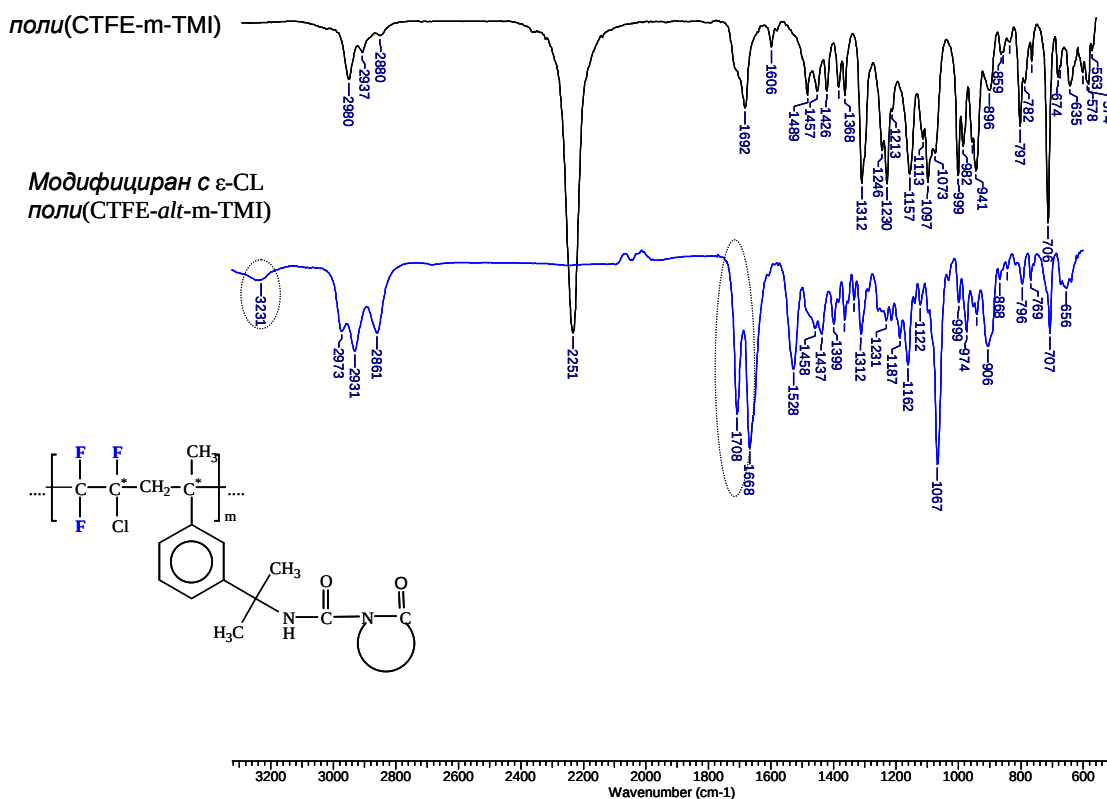
** Максимална температура на деструкция.

Данните, получени при термичния анализ на основните СТМ продукти [*фигура 4.III.Б.8 (А), таблица 4.III.Б.7*] показват, че първоначалните температури на деструкция (IDT) варират в областта 70 ÷ 117 °C. Докато максималните температури на деструкция са в интервала 218 ÷ 246 °C. Направеният термичен анализ показва, че основните продукти - съполимерите *поли*(CTFE-*alt*-m-TMI) имат сравнително добра термична стабилност, въпреки относително ниските им молекулни маси [*фигура 4.IV.Б.8 (А), таблица 4.III.Б.1*]. ТГА анализа показва също, че повечето странични продукти [*фигура 4.IV.Б.8 (В)*], получени при радикаловата съполимеризация на CTFE с m-TMI, показват добра термична стабилност, но като бе дискутирано вече, тези продукти са много сложни съединения с неизвестен структура. Може да се предположи, че тяхната по-висока термична стабилност вероятно се дължи на формирането на омержени структури, произтичащи може би от кондензацията на изоцианатните групи с влага, реакции от формирани изоцианатни радикали или формиране на карбодиимидни структури.

Модификация на поли(CTFE-m-TMI) [CTM – 70 I] с ε-CL (¹H NMR)



Модификация на поли(CTFE-m-TMI) [CTM – 70 I] с ε-CL (FT-IR)



$$\left[\text{C}(\text{F})(\text{Cl})\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NHCO}_2\text{N}) \right]_m + n \text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NHCO}_2\text{N} \longrightarrow \left[\text{C}(\text{F})(\text{Cl})\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NHCO}_2\text{N}) \right]_m + n \text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NHCO}_2\text{N}$$


5% CTM-70I

10% CTM-70I

2% CTM-70I

5% CTM-70I

10% CTM-70I

2% CTM-70I

5% CTM-70I

10% CTM-70I

ИЗВОДИ

1. Синтезирани са ефективни макроактиватори за полимеризация на ϵ -CL на базата на карбамоилни производни на хидрокси-завършени полиетерни блок съполимери (Pluronic[®]) и флуорсъдържащ диол, функционализирани с TDI и *in situ* завършени с капролактама. Доказано бе, че бифункционалните предполимери, съдържащи реактивоспособни –NCO крайни групи, действат като ефективни макроактиватори (МА) при съполимеризацията на ϵ -CL и успешно се вграждат като съмономер в макроверигите на *поли*(ϵ -CL);
2. Доказана е химичната структура както на флуорсъдържащия, така и на полиетерния прекурсор, както и структурата на получените чрез тях съполимери *поли*[ϵ -CL-co-Pluronic_{TDI}] и *поли*[ϵ -CL-co-Rf_{TDI}] чрез ¹H, ¹⁹F ЯМР и ИЧ спектрални анализи;
3. Чрез ТГА, ДСК и ШЪРР анализи на синтезираните съполимерите е установено, че:
 - Новосинтезираните съполимери притежават задоволителна термична стабилност варираща за съполимерите: *поли*[ϵ -CL-co-Pluronic_{TDI}] от 260 до 380°C. За по-ниско молекулните флуорсъдържащи *поли*[ϵ -CL-co-Rf_{TDI}] съполимери тя се изменя в границите от 350 до 390°C. Всички съполимери получени с MAPLF_{68TDI} на база Pluronic[®] F68 имат малко по-ниска термоустойчивост от тези, получени с MARf_{TDI} на база флуорсъдържащото съединение Rf;
 - Съгласно ДСК и ШЪРД изследванията степента на кристалност на *поли*[ϵ -CL-co-Pluronic_{TDI}] съполимерите е по-ниска от тази на хомополимера поликапролактама. Това се дължи на успешното вграждане на полиетерните сегменти в основната верига на поли- ϵ -капролактама;
 - При флуорсъдържащите *поли*[ϵ -CL-co-Rf_{TDI}] съполимери е налице по-висока степен на кристалност от тази на хомополимера поликапролактама ($\alpha_{DSC} = 30.3\%$).
 - Температурата на топене на флуорсъдържащите *поли*[ϵ -CL-co-Rf_{TDI}] съполимери нараства линейно с увеличаване съдържанието на флуорсъдържащия МА. Установен е един единствен пик на температурата на встъпяване на аморфната фаза при синтезираните съполимери, което доказва, че няма микроразслояване и получените съполимери са хомогенни;
4. Използването на полиетерени и флуорсъдържащи МА-и и вграждането им като еластични и твърди сегменти (в концентрации от 2 до 10 тегл.%) в полиамидната верига, по време на анионната съполимеризация на ϵ -CL е ефективен начин за изменение на физико-химичните свойства на *поли*(ϵ -капролактама). Вграждането на гъвкави полиетерни Pluronic[®] сегменти води до намаляване степента на кристалност на получените съполимери и до тяхното еластифициране, докато въвеждането на твърди флуорсъдържащи сегменти повишава степента на кристалност и води до по-висока термоустойчивост на полиамидните съполимери;
5. Чрез прилагането на моделни реакции бе изследвано също получаването на съполимерите *поли*[ϵ -CL-co-Rf_{CBC}] с новополучените МА вследствие модифицирането на хидрокси-завършения, флуорсъдържащ диол с карбонил бискапролактама [CBC, Allinco[®]]. Синтезирания бифункционален предполимер, съдържа реактивоспособни карбамоиллактамни крайни групи, действа като ефективен макроактиватор (МА) при съполимеризацията на ϵ -CL и се вгражда успешно като съмономер в макроверигите на *поли*(ϵ -CL);
6. Доказана е химичната структура на флуорсъдържащия предполимер, получен с модификатора карбонил бискапролактама [CBC, Allinco[®]], както и структурата на получените съполимери *поли*[ϵ -CL-co-Rf_{CBC}] чрез ¹H, ¹⁹F ЯМР и ИЧ спектрални анализи;

7. Чрез ТГА, ДСК и ШЪРР анализи на синтезираните съполимерите е установено, че:
- получените флуорсъдържащи съполимери *поли*[ϵ -CL-co-Rf_{CBC}] притежават добра термична устойчивост - в границите от 360 до 400°C;
 - Според данните от ДСК и ШЪРД анализите флуорсъдържащите *поли*[ϵ -CL-co-Rf_{CBC}] съполимери, получени чрез използване на модифицирания с CBC МА, имат по-висока степен на кристалност от тази на хомополимера поликапролактam ($\alpha_{DSC} = 30.3\%$), и съизмерима със степента на кристалност на *поли*[ϵ -CL-co-Rf_{TDI}] съполимерите;
8. Използването на карбонил бискапролактam (CBC) като модификатор на флуорсъдържащи съединения е елегантен и ефективен начин за получаване на съполимери на *поли*(ϵ -капролактam) с предварително зададени физико-химични свойства;
9. Синтезирани са, чрез свободна радикалова съполимеризация, нови флуорсъдържащи съполимери на база хлортрифлуороетилен (CTFE) с 3-изопропенил- α, α' -диметилбензил изоцианат (m-TMI), съдържащи крайни, странични на основната верига -NCO групи. Тяхната химична структура бе еднозначно доказана чрез ^1H , ^{19}F ЯМР и ИЧ спектроскопия;
- Определени са константите на съполимеризация на двата мономера по методите на Fineman-Ross, Kelen-Tüdös (за ниски степени) и чрез разширения метод на Kelen-Tüdös за високи степени на превръщане на мономерите в съполимери;
 - На тяхна база са изчислени средните стойности на съполимеризационните константи, r_{CTFE} и r_{m-TMI} - съответно 0,076 и 0,034 при 130°C;
 - От снетите ^{19}F ЯМР спектри бе доказано, че съполимерите на база хлортрифлуороетилен (CTFE) и 3-изопропенил- α, α' -диметилбензил изоцианат (m-TMI) имат висока склонност към алтерниране, която е оптимална при 70 мол.% CTFE в изходната мономерна смес.

СПИСЪК

на научните съобщения, включени в дисертационния труд

Публикации:

1. Kyulavska, M., Kostov, G., Ameduri, B. and Mateva, R., "Unexpected alternating radical copolymerization of chlorotrifluoroethylene with 3-isopropenyl- α,α' -dimethylbenzyl isocyanate." *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 48: 2681–2697, (2010). doi: 10.1002/pola.24052
2. Mariya Kyulavska, R. Bryaskova, D. Bozukova, R. Mateva, "Synthesis, Structure and Behavior of the new poly[CL-co-PEO/PPO/PEO] polymers in the presence of macroactivators derived from Pluronic block copolymers", (готова за публикация)

Участия в научни постерни сесии

- Първи награди на:

1. "Radical copolymerization of chlorotrifluoroethylene (CTFE) with 3 – isopropenyl - α,α' - dimethylbenzyl isocyanate (m-TMI)", M. Kyulavska, B. Ameduri, R. Mateva, G. Kostov, Scientific poster session 19 May 2006, University of Chemical Technology and Metallurgy – Sofia, Bulgaria
2. "Synthesis and characterization of novel polyamide – 6 triblock copolymers containing Pluronics® flexible segments" M. Kyulavska, R. Mateva, VI - Scientific poster session 26 May 2009, University of Chemical Technology and Metallurgy – Sofia, Bulgaria

Отзиви:

„Medical News Article on Polymer Science“ (<http://www.newsrx.com/health-articles/2058315.html>) докладва, че публикацията ни *Unexpected alternating radical copolymerization of chlorotrifluoroethylene with 3-isopropenyl- α,α' -dimethylbenzyl isocyanate*. Kyulavska, M., Kostov, G., Ameduri, B. and Mateva, R. (2010), *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 48: 2681–2697. doi: 10.1002/pola.24052, допълва разбиранията на полимерната наука - „Study data from M. Kyulavska and colleagues update understanding of polymer science“.