

О СВЯЗИ МЕЖДУ КИНЕТИКОЙ ИСПАРЕНИЯ И СТРУКТУРОЙ
РАСТВОРОВ ПОЛИАМИДОВ

Н. Н. Павлов, В. М. Чесунов

При изучении кинетики испарения растворителей из спирто-водных растворов полиамидов было выяснено, что изменение состава пара смеси растворителей (спирт — вода) во времени происходит иначе, чем в случае испарения чистого растворителя со свободной поверхности. Это может быть объяснено различными значениями энергии взаимодействия активных групп полимера с молекулами воды и этанола [1]. Таким образом, изменение в кинетике испарения спирто-водной смеси, в первую очередь, зависит от концентрации активных групп растворенного полимера, способных к сольватации. Это может служить предысылкой для экспериментального определения содержания активных групп полимера в растворе, не насыщенных когезионно и способных к реакциям присоединения, что представляет определенный интерес как при количественном изучении процессов взаимодействия раствора полимера с другими веществами, так и при оценке внутренней структуры полимера. Последнее представляется перспективным как новый метод количественной трактовки существующих концепций о структуре полимеров.

В отношении внутренней структуры полиамида известно, что в ее формировании принимают участие «вторичные образования», состоящие из макромолекул, объединенных в «пачки» [2, 3, 4]. На основании данных рентгеноструктурного анализа было найдено [5], что в пачках макромолекулы расположены в поперечном направлении, зигзагообразно, в строгом порядке, удерживаясь в фиксированном положении за счет когезионно насыщенных полярных групп, не способных к реакциям присоединения. Учитывая, что активные группы в макромолекулах полиамида повторяются через 10—20 Å, а поперечный размер пачки составляет 100—200 Å [3], нетрудно убедиться, что лишь незначительная часть активных* групп полиамида, выходящих на боковую поверхность пачки, свободна от когезионного насыщения. Более того, следует думать [2], что подобные «пачечные» образования не разрушаются в спиртовых растворах полиамида тех концентраций, которые обычно применяются при формировании пленок (10—20%). Поскольку точная количественная интерпретация данных рентгеноструктурного анализа весьма затруднительна, возможно произвести лишь приблизительный подсчет содержания свободных активных групп в пачке макромолекул полиамида. При этом делаются следующие допущения: а) макромолекулы располагаются под прямым углом к боковой поверхности пачки. Это объясняется весьма незначительным поперечным сечением макромолекулы по сравнению с поперечным размером пачки; б) свободные активные группы макромолекул расположены только на боковых поверхностях пачки в то время, как свободная энергия плоскостей пачек, приводящая к их объединению при определенных

* Под активными группами полиамида подразумеваются амидо-, карбокси- и аминогруппы.

условиях в сферолиты, обусловлена лишь действием ван-дер-ваальсовых сил. Это допустимо из тех соображений, что активные группы, находящиеся в плоскостях пачек, взаимно когезионно насыщены. На основании этих допущений с учетом предельных случаев (для поперечных размеров пачек и расстояний между активными группами) содержание свободных активных групп находится в пределах от 5 до 20 % от общего числа активных групп, что в среднем составляет 12,5 %.

Уточнение количественных представлений о содержании свободных активных групп полиамида в его растворах экспериментальным путем дало бы возможность более сознательно проводить ряд физико-химических процессов. Зависимость кинетики испарения смеси растворителей от концентрации свободных активных групп растворенного полимера позволяет использовать это как метод для определения содержания свободных активных групп в растворе полиамида заданной концентрации.

Предварительному решению этой задачи и была посвящена настоящая работа, в которой для изучения указанной зависимости применялись 10%-ные растворы смешанного спирторастворимого полиамида марки АК 60/40 (60% гексаметилендиаминодипината + 40% капролактама) в 80%-ном этаноле.

Содержание свободных активных групп полиамида изменялось путем введения в раствор определенного количества соли трехвалентного хрома, при диссоциации которой образующиеся комплексные ионы Cr(III) взаимодействуют с активными группами полиамида [6]. Это позволяет блокировать определенное число свободных активных групп полиамида известным количеством соли хрома.

Испарение смеси растворителей из приготовленных растворов производилось на установке [7, 8], состоящей из термостатированной кюветы для исследуемого раствора, воздуходувки с силикагелевой колонкой для осушки воздуха и газового хроматографа [9]. Смесь паров растворителей из кюветы током сухого воздуха подавалась на хроматограф, с помощью которого производился анализ состава паро-воздушной смеси. Термостатирование раствора осуществлялось при температуре его поверхности, равной 36°.

На основании полученных хроматограмм, иллюстрирующих изменение состава пара растворителей во времени в процессе испарения, были определены экспериментальные точки, характеризующие зависимость содержания воды и спирта в парах над раствором (W) от времени испарения (t) (рис. 1, а) и зависимость абсолютной концентрации паров спирта над раствором (C) от времени (рис. 1, б).

Как видно из рис. 1, а и б, процесс испарения смеси растворителей из раствора полиамида проходит через два этапа: первый, характеризующийся практически постоянными во времени значениями концентраций паров спирта и воды над поверхностью раствора, определяется промежутком времени от начала процесса до t_0 , заменяющего некоторый интервал времени, с которого концентрация паров спирта начинает заметно уменьшаться (рис. 1, б). Эксперимент показывает, что с этого момента (t_0) наступает изменение и в составе пара над раствором (рис. 1, а). В данном случае t_0 имеет значение ~ 16 мин.

Начиная с t_0 , наступает второй этап процесса испарения, характеризующийся непрерывно меняющимися во времени значениями концентраций паров спирта и воды над поверхностью раствора, что приводит в конечном итоге к удалению растворителя и образованию воздушносухой пленки полимера.

Таким образом, изменение концентраций и состава паров над раствором во времени графически может быть изображено кривой, имеющей на первом этапе прямолинейный участок, параллельный оси времени.

Расположение экспериментальных точек на втором этапе испарения (рис. 1, а) позволяет аппроксимировать их кривыми, описываемыми уравнением

$$W = \frac{1}{0,059 + b\tau},$$

где W — содержание воды в паре над пленкой, в %, τ — время от нача-

ла испарения, в мин.; b — некоторый коэффициент, значение которого определяет скорость изменения состава пара над поверхностью раствора.

Проведенная аппроксимация позволяет качественно характеризовать кинетику испарения раствора в каждом конкретном случае, что в свою очередь позволяет установить количественную зависимость между составом раствора и содержанием свободных активных групп полимера.

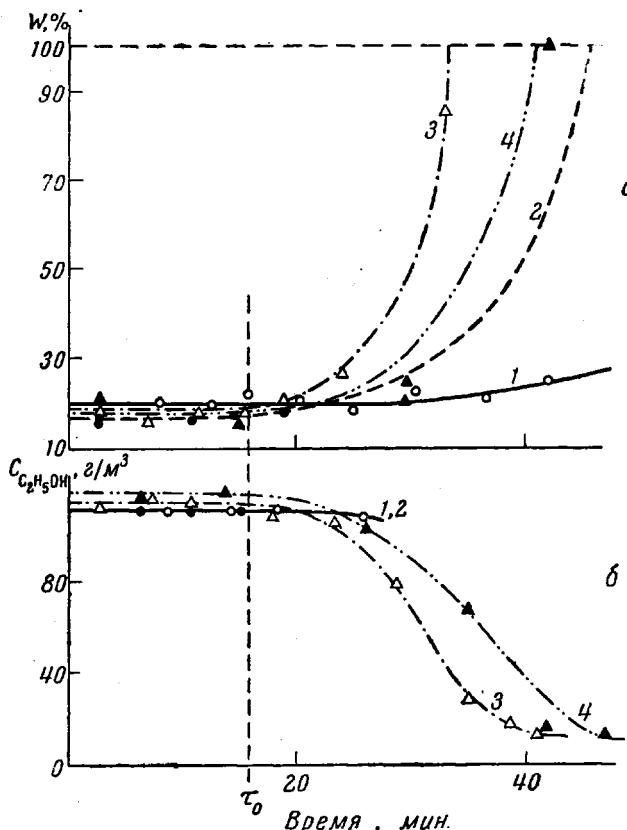


Рис. 1. Кинетика испарения спирто-водных растворов:
а — изменение содержания воды (W) в парах над раствором; б — изменение концентрации паров спирта (C) над раствором. 1 (○) — раствор I; 2 (●) — раствор II; 3 (Δ) — раствор III; 4 (▲) — раствор IV

В работе были исследованы следующие растворы: 80%-ный этанол (без поламида) — раствор I (рис. 1, а, кривая 1); 1%-ный (в пересчете на Cr_2O_3) водно-спиртовой раствор хлорида хрома — раствор II (кривая 2); 10%-ный раствор поламида в 80%-ном этаноле — раствор III (кривая 3); спирто-водный раствор поламида, содержащий 4,5% (по Cr_2O_3) хлорида хрома, — раствор IV (кривая 4).

Обработка экспериментальных данных по приведенному уравнению позволила получить значения коэффициента b для каждого раствора:

Раствор . . .	I	II	III	IV
$- b \cdot 10^3 . . .$	0,615	1,65	2,59	1,73

Раствору I соответствует минимальное значение коэффициента b , так как в данном случае процесс испарения происходит в соответствии с известными положениями, связывающими изменение состава пара с относительными летучестями компонентов раствора [8, 10, 11, 12, 13].

Увеличение b в случае раствора II может быть объяснено большими значениями энергии связи комплексов хрома с молекулами этанола, нежели комплексов хрома с молекулами воды, что повышает эффективную летучесть воды и увеличивает скорость изменения состава паров.

Подобным избирательным (по отношению к молекулам этанола по сравнению с молекулами воды) действием со стороны активных групп полиамида объясняется, по-видимому, и увеличение b в случае раствора III. Очевидно, в этом взаимодействии могут участвовать лишь свободные функциональные группы полиамида.

Уменьшение b по сравнению с предыдущим при рассмотрении раствора IV, вероятно, происходит вследствие связывания свободными активными группами полиамида комплексов хрома, что приводит к уменьшению общего числа активных центров (по отношению к молекулам этанола). Это в свою очередь повышает эффективную летучесть этанола, уменьшая скорость изменения состава пара*.

Вышесказанным определяется связь между содержанием свободных активных групп полиамида и скоростью изменения состава пара над раствором, которую характеризует коэффициент b . Таким образом, с помощью последнего можно установить приближенное содержание свободных активных групп в растворе полиамида определенной концентрации. Разница между значениями коэффициента b для растворов III и IV (2,59 и 1,73) может быть объяснена изменением числа свободных активных групп полиамида за счет введения в раствор соли хрома. Учитывая, что при диссоциации хлорида хрома образуются монохромовые комплексы,

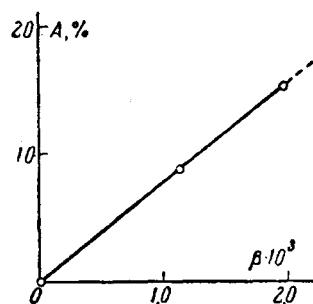


Рис. 2. Зависимость коэффициента β от содержания свободных функциональных групп полиамида (A) в его спирто-водных растворах

каждый из которых способен блокировать лишь одну функциональную группу полиамида, можно найти число активных групп полимера, присоединивших ионы хрома. При введении 4,5% (в пересчете на Cr_2O_3) соединения хрома в полиамид марки АК 60/40 (в котором на одну функциональную группу приходится вес звена, равный 113 к. е.) на 1 моль функциональных групп приходится 3,48 г или 0,067 г-атома хрома. В этом случае из 100 активных групп хромом будет блокировано 6,7 (а). Обозначив содержание свободных активных групп в растворе полиамида через A , можно, следовательно, записать: для раствора III — $A_3 = 100 - X$, для раствора IV — $A_4 = 100 - X - a$, где X — содержание когезионно насыщенных активных групп в растворе исходного полиамида.

Очевидно, в случае чистого растворителя значение A можно принять равным нулю (A_1), что соответствует коэффициенту $b_1 = -0,615 \cdot 10^{-3}$, тогда значение A_3 будет соответствовать величине $-(2,59 \cdot 10^{-3} - 0,615 \cdot 10^{-3})$, обозначаемой через β_3 , и A_4 — величине $-(1,73 \cdot 10^{-3} - 0,615 \cdot 10^{-3}) = \beta_4$. На основании этого можно записать: $A_3 : A_4 = \beta_3 : \beta_4$, откуда находим $X = 84,5\%$ — содержание когезионно насыщенных активных групп в 10%-ном растворе полиамида АК 60/40 в 80%-ном этаноле, т. е. в таком растворе изучаемый полимер имеет структуру, при которой 15,5% его функциональных групп свободны от когезионного насыщения. Полученная величина хорошо совпадает с количеством свободных активных групп в полиамиде (12,5%), рассчитанном на основании представлений о «пачечной» структуре этого полимера.

Зависимость (A) от величины коэффициента β , изображенная графически на рис. 2, дает возможность определить содержание свободных

* Во всех случаях подразумевается образование комплексных сольватационных оболочек, в которых преобладают молекулы этанола.

групп полiamида по экспериментальным данным, получаемым при изучении кинетики испарения растворителя из растворов полiamида.

Выводы

1. Показана зависимость кинетики испарения растворителей из спирто-водных растворов полiamида от содержания в них свободных, когезионно ненасыщенных функциональных групп, способных к сольватации.

Для исследования кинетических закономерностей процесса испарения смеси растворителей из растворов полiamида применен метод газо-жидкостной хроматографии.

2. На основании полученных хроматограмм построены кривые кинетики испарения из различных спирто-водных растворов, приближенный анализ которых показал, что содержание свободных когезионно ненасыщенных функциональных групп в 10%-ном растворе полiamида (АК 60—40) в 80%-ном этаноле составляет 15,5% от всех функциональных групп.

Московский технологический
институт легкой промышленности

Поступила в редакцию
29 VI 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Чесунов, С. С. Васильев, Сборник трудов МТИЛП, 21, 160, 1961.
2. А. Keller, J. Polymer Sci., 17, 291, 1955.
3. А. Келлер, Химия и технол. полимеров, 7, 15, 1959.
4. М. Herbst, Z. Elektrochem., 54, 318, 1950.
5. G. F. Schmidt, H. A. Stuart, Zeitschrift für Naturforschung, B. 13a, März 1958, Heft 3, 222.
6. Н. Н. Павлов, Г. А. Арбузов. Изв. ВУЗов, Технол. легк. пром-сти, 6, 55, 1960.
7. В. М. Чесунов, С. С. Васильев, Сборник трудов МТИЛП, 18, 156, 1960.
8. В. М. Чесунов, С. С. Васильев, Сборник трудов МТИЛП, 20, 71, 1961.
9. В. М. Чесунов, Изв. ВУЗов, Технол. легк. пром-сти, 2, 31, 1959.
10. М. Баранаев, Успехи химии, 7, 1231, 1938.
11. G. Nietschmann, J. Walde, Plaste und Kautschuk, 6, 92, 1959.
12. G. Marwedel, Farbe und Lack, 59, 8, 1953.
13. P. Mauret, Vorsanger Jean.— Jacques c. r. Acad. Sci., 248, 12, 1808, 1959.

RELATION BETWEEN THE EVAPORATION KINETICS AND STRUCTURE OF POLYAMIDE SOLUTIONS

N. N. Pavlov, V. M. Chesunov

Summary

A definite relationship exists between the evaporation kinetics of polyamide solutions and their content of free cohesion-unsaturated functional groups of the polymer, capable of solvation. The kinetics of the evaporation process of the polyamide solutions were studied by gas-liquid chromatography. On the basis of the chromatograms, curves for the kinetics of evaporation of the various aqueous alcohol solutions were plotted, an approximate analysis of which showed that the free group content of a 10% polyamide (AK 60—40) solution in 80% ethanol amounts to 15,5% of the total functional groups.