

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1964

УДК 678.01:53+678.675

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ СПИРТОВ В ПОЛИАМИДЕ

Н. В. Чернова, Р. М. Васенин

Скорость диффузии низкомолекулярных веществ в полимерах зависит от ряда факторов. На коэффициент диффузии значительное влияние оказывает размер и форма диффундирующих молекул. С этой точки зрения исследован ряд систем [1—8]. Установлены более сильное влияние размера диффундирующих молекул, по сравнению с диффузией в жидкостях растворах [1, 2, 4], и высокая чувствительность коэффициента диффузии к структуре диффундирующих молекул [3]. В данной работе изучена диффузия воды и спиртов в полиамиде.

Объектом исследования служил смешанный полиамид марки АК 60/40 (60% гексаметилендиаминацапропионата и 40% капролактама). Пленки полиамида получали испарением 10—15% раствора полиамида в муравьиной кислоте на стеклянной поверхности при 70°. Полученные пленки в течение недели отмывали дистиллированной водой сушили при 70° около 7 час. и помещали в экскатор над хлористым кальцием. Для опытов использовали пленки, пролежавшие в экскаторе не менее недели. В качестве диффундирующих веществ были использованы: вода, метanol, этанол, *n*- и изо-пропанол, *n*- и изо-бутианол и пентанол. Все реактивы, за исключением воды, были марки ч.д.а. и дополнительной очистке не подвергались. Ввиду очень малой величины коэффициентов диффузии исследуемых веществ и значительного влияния релаксационных явлений на кинетику сорбции паров, для определения коэффициента диффузии был использован десорбционный метод. Измерения проводили на вакуумной установке, принципиальная схема которой не отличалась от ранее описанных [3, 5]. Аппарат снабжен воздушным терmostатом, позволявшим вести исследования при различных температурах.

Пленку полиамида известного веса и площади, толщиной $\sim 10^{-2}$ мм, подвешивали на кварцевую спираль чувствительностью 1 мг/мм и откачивали систему в течение нескольких часов. Затем в нее вводили пары низкомолекулярного вещества. При равновесном давлении паров, соответствующем 20°, пленку выдерживали в течение суток. Предварительными опытами было установлено, что этого времени достаточно для установления сорбционного равновесия. После этого систему отключали от источника паров и быстро откачивали. За изменением веса пленки в результате десорбции, контролируемой диффузией вещества, следили по изменению растяжения спирали при помощи катетометра. Поскольку равновесное давление паров бутанола и пентанола при 20° невелики, пленку полиамида предварительно погружали в жидкий спирт и выдерживали в нем до насыщения. После этого пленку отжимали фильтровальной бумагой и, быстро взвесив, подвешивали на спираль установки. Дальнейшая процедура измерений была подобна вышеописанной. Для того чтобы установить влияние метода насыщения на диффузионные характеристики, аналогичные опыты были проведены со всеми спиртами. Опыты показали, что в пределах погрешности измерений данные, полученные этими методами, совпадают.

Решение дифференциального диффузионного уравнения для пластины толщиной l с постоянной концентрацией внутри пластины и нулевой концентрацией на ее поверхности позволяет получить приближенное выражение для количества пронизавшего вещества M за время t

$$\frac{M}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp \left[-\frac{\pi^2 D t}{l^2} \right], \quad (1)$$

где M_∞ — равновесное количество вещества в пластине.

Из этого уравнения следует, что в координатах $\lg((M_\infty - M) / M_\infty) - t$ за исключением начального периода получается прямая, угловой коэффициент которой равен $-\pi^2 D / 2,3l^2$. Это заключение справедливо в том случае, если коэффициент диффузии не зависит от концентрации. Экспериментальные данные в этих координатах представляют собой плавные кривые (рис. 1). Время измерения исчислялось 24 часами и более, тем не менее линейных участков на этих кривых не обнаружено. Это указы-

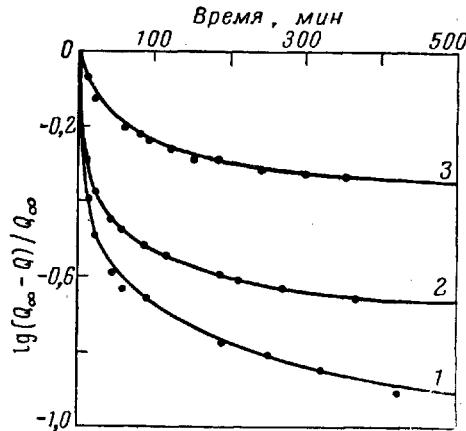


Рис. 1

Рис. 1. Десорбционные кривые:
1 — CH_3OH ; 2 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 3 — $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$

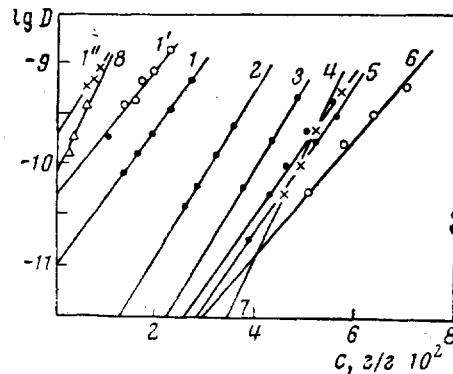


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость коэффициента диффузии от концентрации при 20°:
1 — CH_3OH , 2 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 3 — $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$, 4 — $\text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, 5 — $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$, 6 — $\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$,
7 — $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$, 8 — H_2O ; 1' — CH_3OH при 30°; 1'' — CH_3OH при 40°

вает на явно выраженную зависимость коэффициента диффузии от концентрации. Для расчета концентрационной зависимости коэффициента диффузии был использован следующий метод. Предположим, что при некоторой концентрации c_i , легко определяемой по количеству оставшегося в пленке вещества, устанавливается постоянный коэффициент диффузии \bar{D}_i . Тогда, начиная с момента времени t_i , соответствующего концентрации c_i , кривая перейдет в прямую, угол наклона которой определяется величиной \bar{D}_i . Проведя к точке кривой, соответствующей этой концентрации, касательную, можно рассчитать коэффициент диффузии \bar{D}_i . Этот коэффициент является интегральным коэффициентом диффузии и соответствует интервалу концентраций от c_i до 0 или средней концентрации $c_i / 2$. Таким образом, проведя касательные к нескольким точкам с различными концентрациями, можно из одной десорбционной кривой получить концентрационную зависимость коэффициента диффузии. Рассчитанные таким образом коэффициенты диффузии при различных средних концентрациях $c = c_i / 2$ представлены на рис. 2. В координатах $\lg \bar{D} — c$ данные удовлетворительно укладываются на прямые, за исключением бутанола и пентанола, расположение точек для которых указывает на нелинейный характер кривых. Следовательно, в узком интервале концентраций зависимость коэффициента диффузии от концентрации приближенно описывается уравнением

$$\bar{D} = \bar{D}_{c=0} e^{\alpha c}, \quad (2)$$

которое неоднократно использовалось для описания этой зависимости [2—4]. Используя экспериментальные данные, можно легко определить параметры уравнения (2) для всех исследованных веществ. Результаты

Коэффициенты диффузии воды и спиртов в полиамиде при 20°

Диффундирующее вещество	$t, ^\circ\text{C}$	$\bar{D}_c = 0, \text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$	$\alpha \cdot 10^3, \text{г/г}$	$D_{\text{расч.}} \text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$
H_2O	20	$6 \cdot 10^{-11}$	1,75	
	20	10^{-11}	0,7	10^{-11}
	30	$55 \cdot 10^{-11}$	0,7	
	40	$2,5 \cdot 10^{-10}$	0,7	
CH_3OH	20	$2,5 \cdot 10^{-13}$	0,9	$2,5 \cdot 10^{-13}$
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	20	$7 \cdot 10^{-14}$	0,8	$5 \cdot 10^{-14}$
$изо\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	20	$2 \cdot 10^{-14}$	0,8	10^{-14}
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	20	10^{-14}	0,8	$8 \cdot 10^{-15}$
$изо\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	20	$8 \cdot 10^{-15}$	0,7	$7 \cdot 10^{-15}$
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	20	10^{-15}	0,9	$1,5 \cdot 10^{-15}$

обработки данных по уравнению (2) приведены в таблице. Величина α практически одинакова для всех изученных спиртов и лишь для воды имеет большее значение. Коэффициент диффузии $D_{c=0}$, экстраполированный к нулевой концентрации, резко уменьшается с увеличением размера молекул. Он является наиболее характерной величиной и позволяет сравнивать диффузионную способность различных веществ в одинаковых условиях.

Коэффициенты диффузии n - и $изо$ -спиртов близки друг к другу, что указывает на небольшое влияние структуры молекулы спирта на ее диффузионную способность.

В предыдущих работах [9, 10] одного из авторов было выдвинуто предположение о том, что сопротивление движению молекулы в полимерной среде слагается из бокового и лобового сопротивлений. Используя эту идею, удалось установить закономерности изменения коэффициента диффузии парафинов в каучуке, полизобутилене и полиэтилене в зависимости от длины и формы молекул. В жестких полимерах с высоким межцепным взаимодействием, в каждом элементарном акте диффузии образующаяся микрополость соизмерима по величине с размером диффундирующей молекулы и последняя перемещается на расстояние, равное ее длине.

Рис. 3. Зависимость коэффициента диффузии от числа кинетических единиц в молекуле спирта:

1 — H_2O , 2 — n -спирты,
3 — $изо$ -спирты

В таких условиях можно получить приближенное уравнение, связывающее коэффициент диффузии с размером и строением диффундирующих молекул

$$D = \frac{D_1}{\sigma^\gamma (n+1-p)^\gamma (n+1)}, \quad (3)$$

где D_1 и γ — постоянные, σ — относительное увеличение поперечного сечения молекулы при изменении ее структуры, n — количество $\text{CH}_2(\text{CH}_3)$ -групп в молекуле и p — количество разветвлений в молекуле. В координатах $\lg D - \lg (n+1)$ для n -спиртов ($p=0$) должна получаться прямая, угловой коэффициент которой будет равен $(\gamma + 1)$. На рис. 3 опытные данные представлены в этих координатах. Из общей линейной зависимости выпадают данные только для воды. Коэффициент γ имеет значение, равное 7,4. Рассчитанные по уравнению (3) коэффициенты диффузии приведены в последнем столбце таблицы. Для расчета было принято $D_1 = 2 \cdot 10^{-9}$, $\gamma = 7,4$ и $\sigma = 1,5$. Рассчитанные величины находятся в удовлетворительном согласии с опытом. Следует отметить слабое влияние изомерности молекулы спирта на величину его коэффициента диффузии в

полиамиде. Аналогичное влияние этого фактора было обнаружено ранее для системы поливинилацетат — спирты [10].

Диффузия метанола исследована при 20, 30 и 40°, это позволило определить коэффициенты диффузии метанола при трех температурах и рассчитать энергию активации процесса. Последняя оказалась равной 30 ккал · моль⁻¹. Высокое значение энергии активации диффузии метанола в полиамиде объясняется сильным межмолекулярным взаимодействием цепей полимера.

Выводы

1. Исследована диффузия спиртов в полиамиде десорбционным методом при 20°.

2. Установлено, что в узком интервале концентраций коэффициент диффузии экспоненциально возрастает с увеличением содержания спирта.

3. Найдено, что коэффициенты диффузии, экстраполированные к нулевой концентрации, имеют чрезвычайно малые значения (10^{-11} — 10^{-15} см² · сек⁻¹) и резко изменяются с увеличением размера молекул, подчиняясь уравнению (3), с коэффициентом γ, равным 7,4.

4. Обнаружено экспериментально и подтверждено расчетом слабое влияние изомерности молекулы спирта на ее коэффициент диффузии в полярных полимерах.

5. Вследствие сильного межцепного взаимодействия энергия активации при диффузии метанола в полиамиде имеет довольно высокое значение — 30 ккал · моль⁻¹.

Московский технологический
институт легкой промышленности

Поступила в редакцию
22 XI 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Сг юн. Experientia, 3, 490, 1947.
2. G. S. Park. Trans. Faraday Soc., 46, 684, 1550; 47, 1007, 1951.
3. S. Prager, F. A. Long, J. Amer. Chem. Soc., 73, 4072, 1951; 75, 1255, 1953.
4. R. J. Kokes, F. A. Long, J. Amer. Chem. Soc., 75, 6142, 1953.
5. С. П. Журков, Г. Я. Рыскин. Ж. техн. физ., 24, 797, 1954.
6. R. M. Waggeг, J. A. Barrie, J. Polymer Sci., 27, 177, 1958; 28, 377, 1958.
7. D. W. McCall, W. P. Slichter, J. Amer. Chem. Soc., 80, 1861, 1958.
8. I. Auerbach, J. Polymer Sci., 28, 129, 1958.
9. P. M. Васенин, Высокомолек. соед., 2, 858, 1960.
10. P. M. Васенин, Высокомолек. соед., 3, 1220, 1961.

DIFFUSION OF ALCOHOLS IN POLYAMIDE

I. V. Chernova, R. M. Vasenin

Summary

The diffusion of water and alcohols in polyamide at 20° has been investigated. The diffusion coefficients in the concentration range studied are exponential functions of the concentration. Extrapolated to zero concentration the diffusion coefficients have the very small value of 10^{-11} — 10^{-15} cm² sec⁻¹. The position of the hydroxyl group in the alcohol molecule has only a very small effect on the diffusion coefficient of alcohol in polyamide. Strong interaction in the polyamide gives rise to a high activation energy of diffusion of methanol equal to 30 kcal/mole.