УДК 541.64:532.72

КИНЕТИКА СОРБЦИИ И ДИФФУЗИЯ ВОДЫ В ПОЛИАМИДАХ

Андрианова Г. П., Чалых А. Е., Лебедева В. Н.

Полиамиды относятся к числу гидрофильных высокомолекулярных соединений [1, 2]. Принято считать, что по своим сорбционно-диффузионным свойствам они занимают промежуточное положение между полипептидами и полиолефинами [2, 3]. Однако широко распространенные в настоящее время качественные суждения о гидрофильности полиамидов и связанные с ними представления о возможных сферах применения в технологии искусственных кож, защитных покрытий, оболочек, медицине и т. п. настоятельно требуют детального всестороннего анализа и изучения процессов взаимодействия воды с полимерами этого класса. Цель данной работы — систематическое исследование сорбционных и диффузионных характеристик полиамидов различного строения по отношению к воде в широком интервале температур и активностей паров сорбата.

В качестве объектов исследования были использованы: поли-ε-капроамид (ПА-6), поли-ω-додеканамид (ПА-12), сополимер ε-капролактама 44% и солей АГ — 37% и СГ — 19% (ПА-548). Все исследования проводили на пленках толщиной 80 и 120 *мкм*. Пленки ПА-6 и ПА-12 получали из расплавов при 215 и 175° и давлении 50 и 70 *атм* соответственно. Образцы охлаждали в прессе при том же давлении до комнатной температуры. Пленки ПА-548 получали методом формования из 20%-ного раствора полиакриламида в 80%-ном водном растворе этанола на горячую стеклянную подложку. После удаления растворителя пленки сушили при 80° в течение 1 часа. Все образцы кондиционировали, выдерживая их в эксикаторе с 98%-ной H_2SO_4 при комнатной температуре. Остаточное содержание воды в образцах полиамидов не превышало 0,02%. Характеристики исследованных полиамидов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики образцов полиамидов

Полимер	Плотность, *г/см*³, 20°	Степень кристалличности, %	$T_{пл}$, °С	Температура перехода, °С	Доля групп NH—CO, вес.%
ПА-6	1,161	56	225	57	38,0
ПА-548	1,117	18	155	55	36,5
ПА-12	1,020	24	178	47	21,8

Кинетику сорбции и десорбции паров воды изучали на вакуумных весах Мак-Бена с кварцевой спиралью чувствительности 0,7–1,0 *мг/мм*. Измерения проводили в интервале активностей паров воды от 0,08 до 0,97 ($a_1=p/p_s$, где p и p_s — парциальное давление пара в среде, окружающей образец, и давление насыщенного пара при температуре эксперимента) в диапазоне температур от 20 до 60°. Использовали интервальную и интегральную методики проведения измерений [4–6].

Экспериментальные данные по кинетике изменения массы образцов представляли в виде зависимостей относительного привеса (убыли веса) $\gamma=M_t/M_\infty$ от времени. Здесь M_t — количество вещества, сорбированное (десорбированное) образцом толщиной l за время t; M_∞ — предельное значение M_t при $t\to\infty$. За M_∞ принимали величину M_t, которая соответствовала сорбционному равновесию в системе при данных условиях a_1 и T. Коэффициенты диффузии D рассчитывали, используя в случае $\gamma<0{,}6$ больцмановское решение уравнения Фика

$$\gamma=\frac{4}{\pi^{1/2}}\left(\frac{Dt}{l^2}\right)^{1/2}, \qquad (1)$$

в случае $\gamma>0{,}5$ — уравнение

$$\ln(1-\gamma)=\ln\frac{8}{\pi^2}-\frac{D\pi^2 t}{l^2} \qquad (2)$$

В первом случае экспериментальные данные для расчетов представляли в координатах $\gamma - t^{1/2}$, во втором $-\ln(1-\gamma)-t$. В работе использованы средние значения коэффициентов диффузии $D=(D_s+D_d)/2$, где D_s и D_d коэффициенты диффузии, рассчитанные по кривым сорбции и десорбции соответственно.

Типичные кинетические кривые сорбции паров воды полиамидами представлены на рис. 1. Для всех полиамидов в исследованном интервале a_1 имеет место фиковская сорбция — десорбция: зависимость $\gamma-t$, представленная в координатах уравнений (1) и (2), линейна; D, рассчитанные при разных степенях заполнения образцов парами сорбата, равны между собой. Несовпадение сорбционных и десорбционных кривых свидетельствует о концентрационной зависимости D. При этом, если для ПА-6, ПА-548 и ПА-12 при $a_1<0{,}6$ наблюдается замедленная десорбция, то для ПА-12 при $a_1>0{,}6$ сорбционная и десорбционная кривые меняются местами. Этот эффект, как показано в [4], обусловлен различным характером концентрационной зависимости D: для ПА-6 и ПА-548 — возрастанием D с увеличением a_1, для ПА-12 при $a_1>0{,}6$ — уменьшением.

Концентрационные зависимости коэффициентов диффузии воды и значения $D_{c=0}$ экстраполированные к $\varphi_1\to 0$ по уравнению $D=D_{c=0}e^{\alpha\varphi_1}$, где φ_1 — объемная доля сорбата, α — постоянная, из области $\varphi_1<0{,}02$, представлены на рис.2 и в табл. 2.

Таблица 2

Коэффициенты диффузии $D_{c=0}$ воды в полиамидах

Полимер	T, °C	$D_{c=0}\cdot 10^9$, см²/сек	E, ккал/моль	
			$T<T_c$	$T>T_c$
ПА-548	25	1,0	15,1	27,5
	60	18,0		
ПА-6	25	0,38	20,0	—
	60	11,0		
ПА-12	25	2,7	14,0	17,0
	60	48,0		

Можно видеть, что химическая природа полиамидов и их кристаллическая структура оказывают определяющее влияние на характер концентрационной зависимости коэффициентов диффузии воды. Наиболее слабо она выражена для наименее гидрофильного и кристаллического ПА-12. Следует отметить, что D в ПА-12 несколько уменьшается с увеличением содержания воды. В случае ПА-6 имеет место существенное увеличение D с ростом концентрации сорбата. Заметим, что для этой системы $D_{c=0}\ll D_{c=0}$ для ПА-12, но уже при небольшом содержании воды значения D для ПА-6 оказываются более высокими, чем для ПА-12. Для ПА-548 коэффициент диффузии воды также существенно возрастает с увеличением концентрации сорбата в системе. Однако характер зависимости иной — в полулогарифмических координатах (рис. 2, *в*) концентрационная зависимость принимает вид двух ломаных прямых с разными углами наклона $\alpha_1=0{,}37$ и $\alpha_2=1{,}7$ при $c_1<3{,}3$ *г*/100 *г* полиамида и $c_1>3{,}3$ *г*/100 *г* полиамида для 30°. Точка пересечения прямых соответствует положению α-перехода в системе, и при повышении температуры ее положение смещается в сторону меньших концентраций сорбата.

Определяющую роль в диффузионных и сорбционных характеристиках полиамидов играет содержание NH—CO-групп в макромолекулах. Действительно, чем больше содержание амидных групп, тем ниже значения D (рис. 3). Интересно отметить, что между $D_{c=0}$ и концентрацией групп NH—CO в первом приближении имеет место линейная зависимость в координатах уравнения

$$D_{c=0}=D_0\exp(-\beta c), \qquad (3)$$

где D_0 — коэффициент диффузии воды в полиэтилене, β — постоянная, равная 0,6 при 25°. Очевидным объяснением этого эффекта является возрастание кинетической жесткости цепей полимера по мере увеличения содержания групп NH—CO, поскольку их присутствие приводит к интенсивному образованию межмолекулярных водородных связей. Сетка этих связей тем плотнее, а вызванное ею ограничение молекулярной подвижности тем

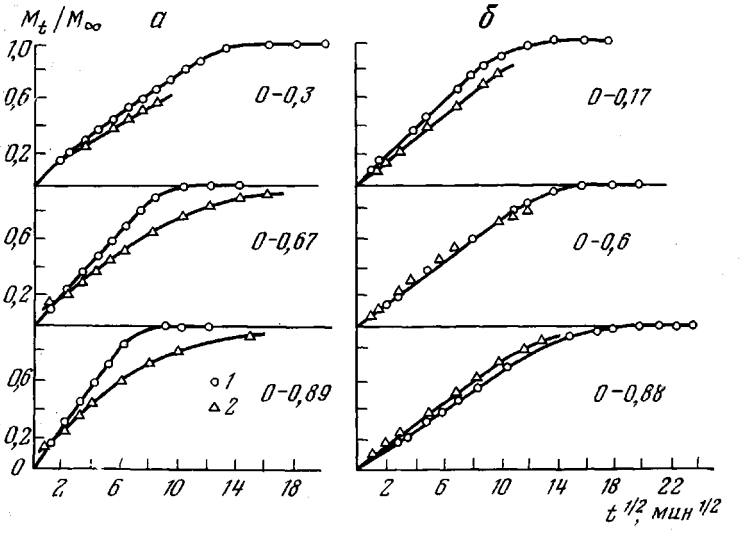

Рис. 1. Кинетические кривые интегральной сорбции (1) и десорбции (2) паров воды полиамидами: *а* — ПА-548, *б* — ПА-12 при 25°. На рисунке указаны интервалы изменения относительного давления пара

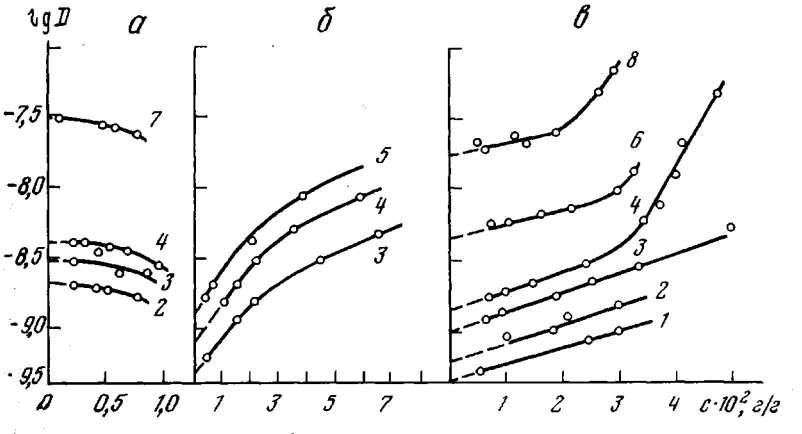

Рис. 2. Зависимости D (см²/сек) от концентрации сорбированной воды в полиамидах:

а — ПА-12, *б* — ПА-6, *в* — ПА-548. Температура процессов: *1* — 15, *2* — 20, *3* — 25, *4* — 30, *5* — 35, *6* — 45, *7* — 55, *8* — 60°

сильнее, чем больше относительное содержание амидных групп в цепи. Разброс значений $D_{c=0}$ связан, по-видимому, с различной степенью кристалличности сравниваемых полимерных матриц (табл. 1).

Температурная зависимость D в полиамидах при различном содержании сорбата представлена на рис. 4. Поскольку в работах [7, 8] имеются данные по изменению D с T для ПА-6 и ПА-12, в целом совпадающие с полученными нами, основное внимание было уделено температурной зависимости D ранее не исследовавшегося ПА-548. Можно видеть, что если для ПА-12 сорбированная влага не оказывает сколько-нибудь значительного влияния на характер зависимости D от T, то для ПА-548 это влияние

велико. Как правило, для пластифицированного водой ПА-548 температурная зависимость D в координатах уравнения Аррениуса представляет собой две взаимно пересекающиеся прямые, каждая из которых характеризуется своим значением энергии активации E. Точка пересечения прямых соответствует положению α-перехода в системе и сдвигается в сторону более низких температур при увеличении содержания влаги в полимере. Для всех исследованных образцов E при $T<T_c$ меньше, чем при $T>T_c$. Такое поведение E (табл. 2) представляется не вполне тривиальным эффектом. Видимо, он может быть связан с тем, что в области температур

Рис. 3. Зависимость $D_{c=0}$ от содержания амидных групп в макромолекулах полиамидов при 25°

Рис. 4. Температурная зависимость коэффициентов диффузии воды в ПА-12 (*а*) и ПА-548 (*б*)

Содержание сорбата: *а*: *1* — 0; *2* — 0,5; *3* ~1%; *б* — *1* — 0; *2* — 1; *3* — 2; *4* — 3; *5* — 4; *6* — 5%

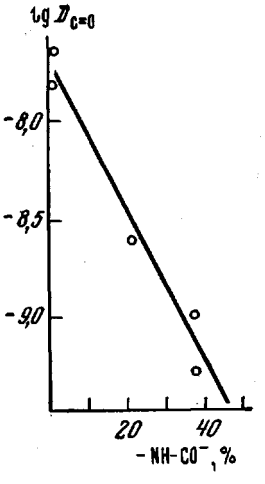

Рис. 3

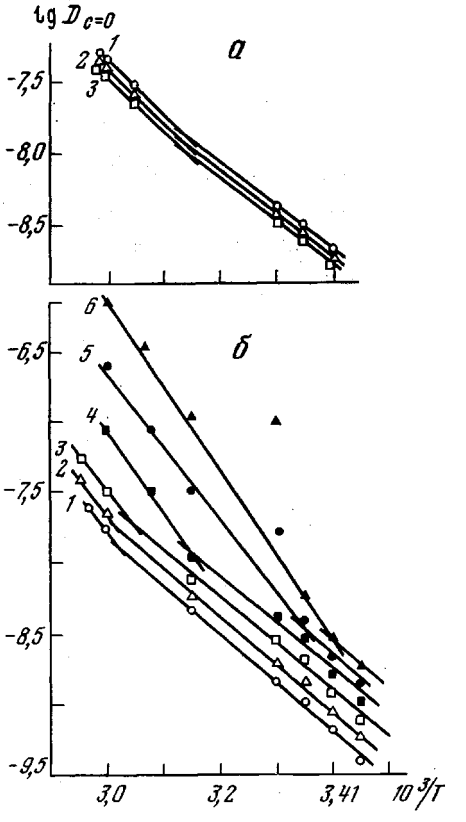

Рис. 4

выше α-перехода в осуществлении элементарного диффузионного акта участвуют отрезки цепи большей длины, освобожденные от ограничений, наложенных существованием водородных связей.

Изотермы сорбции воды полиамидами представлены на рис. 5. Как и следовало ожидать, полиамиды по своей сорбционной емкости занимают промежуточное положение между коллагеном [8] и полиэтиленом [9]. При этом наименьшей сорбционной емкостью характеризуется ПА-12. По соотношению гидрофильных участков в мономерном звене ПА-6 оказывается немного более гидрофильным, чем ПА-548 (табл. 1), однако сорбционная емкость последнего существенно выше. Этот факт объясняется гораздо более низкой степенью кристалличности ПА-548.

При рассмотрении изотерм сорбции воды полиамидами различного строения основной интерес представляет вопрос о механизме поглощения влаги и ее распределения в матрице. С этой целью проведен анализ экспериментальных данных на основе теории Цимма — Лундберга. Функцию кластеризации G_{11}/V_1 и размеры кластеров $\varphi_1 G_{11}/V_1+1$ рассчитывали по

уравнениям [10]

$$G_{11}/V_1 = -(1-\varphi_1)\,[\partial(a_1/\varphi_1)/\partial a_1]_{P,T} - 1 \qquad (4)$$

$$\varphi_1(G_{11}/V_1)+1 = (1-\varphi_1)\,(\partial \ln \varphi_1/\partial \ln a_1)_{P,T}, \qquad (5)$$

где V_1 — парциальный объем воды в полиамидах. Согласно теории величина G_{11}/V_1 характеризует интенсивность агрегирования молекул сорбата, начало которого соответствует значению $G_{11}/V_1=-1$. Дальнейшее возрастание $G_{11}/V_1>-1$ свидетельствует о преимущественном взаимодействии сорбированных молекул и росте размеров кластеров, о величине которых в первом приближении судят по параметру $\varphi_1(G_{11}/V_1)+1$.

Из представленных на рис. 6 данных видно, что начало процесса кластерообразования молекул воды лежит соответственно при $\varphi_1\cdot 10^2=0{,}75$, 1,9

Рис. 5. Изотермы сорбции паров воды полиамидами: *1* — коллаген [2]; *2* — ПА-548, *3* — ПА-6, *4* — ПА-12, *5* — полиэтилен [9] при 25°

Рис. 6. Зависимость функции кластерообразования (*а*) и среднего размера кластеров (*б*) от объемной доли сорбированной воды полиамидами: *1* — полиэтилен [9], *2* — ПА-12, *3* — ПА-6, *4* — ПА-548 при 25°

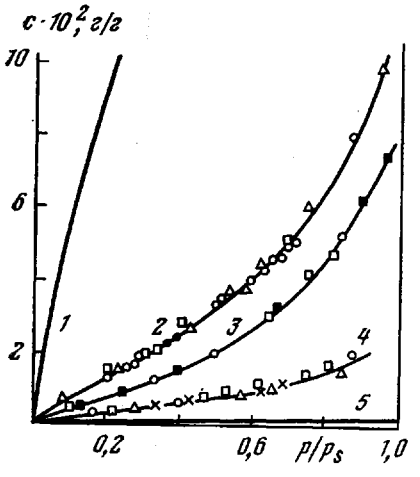

Рис. 5

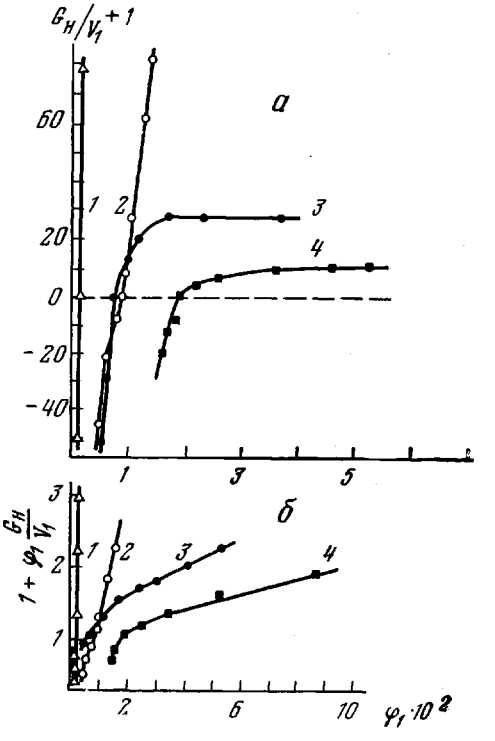

Рис. 6

и 0,83 для ПА-6, ПА-548, ПА-12. Для сравнения на том же рисунке приведены зависимости G_{11}/V_1 и $\varphi_1 G_{11}/V_1$ от φ_1 для полиэтилена. В случае полиэтилена кластерообразование начинается уже при $\varphi_1=1{,}1\cdot 10^{-3}$ ($a_1=0{,}7$). Для ПА-12 функция G_{11}/V_1 при $a_1\geqslant 0{,}56$ достигает достаточно больших величин $G_{11}/V_1\cong 200$, что характеризует значительную интенсивность кластерообразования. Заметим, что в этой области составов системы начинается уменьшение коэффициента диффузии с содержанием сорбата. Тенденция воды к кластерообразованию в ПА-6 и ПА-548 ниже, чем в ПА-12 и полиэтилене даже в области высоких активностей паров. Начало кластерообразования в ПА-6 при малых φ_1 связано, по-видимому, с более высокой кристалличностью этого полимера. Рост размера кластеров (рис. 6, *б*) наиболее ярко выражен для полиэтилена и ПА-12 и снижается по мере повышения гидрофильности полимеров.

Таким образом, результаты настоящего исследования убедительно показывают различие в диффузионно-сорбционных характеристиках поли-

амидов различного строения и позволяют дать количественную оценку этим различиям, которое в конечном счете сказывается обусловленным относительным содержанием амидных групп в цепи и эффектом кристаллизации регулярно построенных полиамидов.

Институт физической химии АН СССР
Московский технологический институт
легкой промышленности

Поступила в редакцию
5 IX 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе,* Синтетические гетероцепные полиамиды, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 519.
2. *А. М. Михайлов,* Коллаген кожного покрова и основы его переработки, «Легкая индустрия», 1971, стр. 549.
3. *К. Роджерс,* В сб. Проблемы физики и химии твердого состояния органических веществ, «Мир», 1968, стр. 229.
4. Diffusion in polymer, Ed. J. Crank, G. S. Park, London, New York, 1968.
5. *H. Fudjita, A. Kishimoto, K. Matsuto,* Trans. Faraday Soc., *56*, 424, 1960.
6. *С. А. Рейтлингер,* Проницаемость полимерных материалов, «Химия», 1974, стр. 17.
7. *M. Mozisec,* Kautschuk und Gummi, Kunststoffe, *6*, 329, 1976.
8. *T. Asada, K. Inoye, S. Onogi,* Polymer J., *8*, 21, 1976.
9. *А. Э. Крейтус, А. Я. Метра, И. П. Брандс, М. П. Бриеде,* Сб. Модифицирование полимерных материалов, Рига, 1975, вып. 5, стр. 16.
10. *B. H. Zimm, J. Lundberg,* J. Phys. Chem., *60*, 425, 1956.

УДК 541.64:547(569+462)

О ПРОДУКТАХ РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПОЛИПРИСОЕДИНЕНИЯ ДИТИОФЕНОЛОВ С *бис*-МАЛЕИНИМИДАМИ

Сергеев В. А., Неделькин В. И., Арустамян С. С.

В последние годы интенсивно развиваются исследования в области серосодержащих полиариленов, в том числе содержащих концевые тиольные группы [1]. Также значительное внимание уделяется полимерам, получаемым миграционной полимеризацией *бис*-малеинимидов с различными нуклеофильными агентами, например гликолями, диаминами, алифатическими дитиолами и т. п. [2]. Однако в литературе нет сведений о реакции ароматических дитиофенолов с *бис*-малеинимидами. В этой связи нам казалось целесообразным исследовать реакцию *бис*-малеинимидов с дитиофенолами различного строения с целью получения новых серосодержащих полиариленов с имидными блоками в основной цепи.

С целью изучения особенностей реакции нуклеофильного присоединения тиольной группы, связанной с ароматическим ядром, к двойной связи малеинимида была выбрана реакция тиофенола с N-фенилмалеинимидом, осуществленная ранее в расплаве исходных компонентов [3]. Исследование этой реакции показало, что она легко протекает при комнатной температуре в растворе полярных органических растворителей, таких, как трикрезол и ДМФ. При проведении реакции в растворе трикрезола при температуре 20° в течение 2 час. выход образующегося тиофенил-N-фенилсукцинимида составляет 85,0% от теоретич. Трикрезол, являясь протонодонорным растворителем, препятствует анионной полимеризации двойных связей малеинимида, инициируемой карбанионом, образующимся при присоединении тиольной группы к ненасыщенной связи имида [4]. При проведении же реакции в растворе в ДМФ роль донора протонов выполняет специально вводимая для этой цели уксусная кислота в количестве 10 вес.% от ДМФ.

В найденных таким образом оптимальных условиях была проведена не описанная ранее реакция присоединения тиофенола к N,N′-(4,4′-ди-