

снижают скорость фотоокисления ПА-548 до скорости фотоинициирования, давая на оси ординат рисунка (прямая 2) отсечение $\beta=0,24$. Таким образом, и в ПА-548 ионол действует как антиоксидант.

Несколько менее эффективны добавки нитроксильного радикала, который действует как акцептор алкильных радикалов [1, 8]. Поэтому можно предположить, что константа скорости его взаимодействия с алкильными радикалами недостаточно высока для того, чтобы при исследованных концентрациях подавить реакцию $R+O_2 \rightarrow RO_2$. Добавки пиперидина проявляют слабый защитный эффект. Поскольку исследовали начальные стадии фотоокисления ПА-548, полученный результат согласуется с выводом [8] о том, что фотоокисление каучуков и полипропилена ингибирует не пиперидин, а продукты его превращения, например, нитроксильные радикалы.

В литературе имеется ряд гипотез (их анализ приведен в работе [1]) о механизме защитного действия медьсодержащих стабилизаторов в полиамидах. Как видно из рисунка, в присутствии добавок ацетилацетоната меди скорость фотоокисления становится меньше скорости фотоинициирования. Это показывает, что ацетилацетонат меди действует как акцептор алкильных радикалов с достаточно высокой константой скорости реакции ингибирования.

Полученные в работе результаты позволяют сделать вывод, что фотоокисление полиамидов представляет собой радикально-цепной процесс с квадратичным обрывом цепей. Определены параметры цепного фотоокисления и предпринята попытка оценить длину цепи окисления, с которой протекает фотостарение полиамидов в естественных условиях (~ 6 звеньев). Показано, что используемые для светостабилизации полиамидов соединения действуют по химическому механизму, представляя собой акцепторы либо алкильных, либо перекисных радикалов.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
23 XI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Марголин, И. А. Кабанова, Л. М. Постников, В. Я. Шляпинтох, Высокомолек. соед., Б18, 378, 1976.
2. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», 1965.
3. В. И. Гольденберг, В. Я. Шляпинтох, Л. М. Постников, Г. А. Суханов, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 2232.
4. Дж. Калверт, Дж. Питтс, Фотохимия, «Мир», 1968.
5. А. Л. Марголин, И. А. Кабанова, Л. М. Постников, В. Я. Шляпинтох, Высокомолек. соед., А18, 1094, 1976.
6. Е. Я. Давыдов, А. Л. Марголин, Г. Б. Парийский, Л. М. Постников, Д. Я. Топтыгин, Докл. АН СССР, 243, 131, 1978.
7. Н. И. Павлов, А. И. Кротов, Пласт. массы, 1976, № 2, 56.
8. В. Я. Шляпинтох, В. Б. Иванов, О. М. Хвостач, А. Б. Шапиро, Э. Г. Розанцев, Докл. АН СССР, 225, 1132, 1975.

УДК 541.64:532.72:547.466

СОРБЦИЯ И ДИФФУЗИЯ ПАРОВ ВОДЫ В ПОЛИАМИДЕ НА ОСНОВЕ α -ПИРРОЛИДОНА

Лебедева В.Н., Холоденко Б.В., Андрианова Г.П.

Полиамиды относятся к числу гидрофильных высокомолекулярных соединений и по своим сорбционно-диффузионным свойствам занимают промежуточное положение между полипептидами и полиолефинами. Как известно, многие ценные свойства коллагена обусловлены высокой гидрофильностью полимерной цепи [1]. Среди широкого класса полиамидов

синтетические полимеры на основе α -пирролидона (по сравнению с полимидаами технического назначения) наиболее интересны как вещества, обладающие высокой сорбционной емкостью по отношению к воде вследствие значительного содержания в них амидных групп. Взаимодействие амидных групп с молекулами воды оказывает существенное влияние на сорбционные и диффузионные характеристики полимида материалов, однако особенности взаимодействия указанных полимеров с водой к настоящему времени изучены недостаточно, а в случае ПА-4 практически отсутствуют даже в наиболее содержательной работе [2].

Исходя из вышеизложенного, целью настоящей работы являлось исследование процессов сорбции и диффузии паров воды в полимере на основе α -пирролидона.

Используемый для исследования полимер был получен * анионной полимеризацией α -пирролидона по методу, аналогичному описанному в работе [3], с использованием в качестве катализатора КОН, а в качестве инициатора и сомономера — ϵ -капролактона. ϵ -Капролактон и КОН вводили в состав полимеризуемой смеси в количестве по 5 мол.% по отношению к α -пирролидону. Полимеризацию проводили в течение 24 час. при 50°. Полученный полимер был переосажден в воду из его раствора в концентрированной муравьиной кислоте, отмыт и высушен под вакуумом до постоянного веса.

Полимер имел следующие характеристики: плотность 1,25 г/см³ (определенена гидростатическим методом при 25°; иммерсионная жидкость — ацетон); $\eta_{\text{отн}}=1,31$ (0,5 г полимера в 100 мл 85%-ной муравьиной кислоты, 25°); т. пл. 265°; содержание групп NHCO 42,8 и COO — 6 вес.%.

В работе проводили исследование сорбционных и диффузионных характеристик полученного полимера по отношению к воде в интервале температур 25–60° и активностей паров сорбата $a_1=p/p_s$, 0,10–0,95, где p — парциальное давление пара при температуре эксперимента, p_s — давление насыщенного пара при той же температуре.

Пленки отливали из 30%-ного раствора полимера в концентрированной муравьиной кислоте на стеклянной подложке, сушили на воздухе при обычных условиях, затем кондиционировали, выдерживая их в экскаторе над 98%-ной серной кислотой в течение нескольких суток.

Кинетику сорбции и десорбции паров воды изучали на вакуумной сорбционной установке, используя интервальную и интегральную методики проведения измерений [4]. Экспериментальные данные по кинетике изменения веса образцов представляли в виде зависимостей относительного увеличения (или уменьшения) их веса $\gamma=M_t/M_\infty$ от времени. Здесь M_t — количество вещества, сорбированного (или десорбированного) образцом определенной толщины за время t ; M_∞ — предельное значение M_t при $t \rightarrow \infty$. Коэффициенты диффузии рассчитывали, используя различные известные решения уравнения Фика [5].

Анализ кинетических кривых сорбции паров воды показал, что с увеличением активности паров воды процесс сорбции значительно ускоряется. Кинетические кривые десорбции в координатах $\lg(1-\gamma)-t$ вогнуты к оси времени, что свидетельствует о ярко выраженной зависимости коэффициентов диффузии D от количества сорбированной влаги.

Концентрационные зависимости коэффициентов D воды в полимере, рассчитанные по сорбционным и десорбционным кривым, представлены на рис. 1. Значительное увеличение значения D с ростом концентрации сорбата в системе обусловлено, очевидно, тем, что вода оказывает пластифицирующее действие на исследуемый полимер, разрыхляя его структуру и увеличивая сегментальную подвижность цепей.

Температурная зависимость коэффициентов диффузии показана на рис. 2, на котором видно, что зависимость $\lg D$ от $10^3/T$ несколько отклоняется от линейной в исследованном интервале температур. Следует отметить также, что энергия активации диффузии E_a уменьшается с ростом концентрации сорбированного пара. Так, если E_a для «сухого» полимера составляет 20–22 ккал/моль, то для сорбированного 5% влаги — 12–13 ккал/моль (при температурах ниже температуры α -перехода). Подобное поведение было описано для ряда систем полимер — вода [4, 6] в слу-

* Синтез полимера проводили при участии Н. И. Васильева.

чаях, когда конденсируемый пар пластифицирует полимер так, что процесс диффузии становится зависимым от концентрации.

Изотермы сорбции паров воды при 25—60° представлены на рис. 3. На рисунке видно, что с увеличением активности паров воды сорбционная способность увеличивается при всех температурах, причем при малых активностях паров сорбата изотерма сорбции принимает S-образную форму. При температурах выше 30° в исследованном интервале сорбционная емкость несколько уменьшается. Подобная температурная зависимость

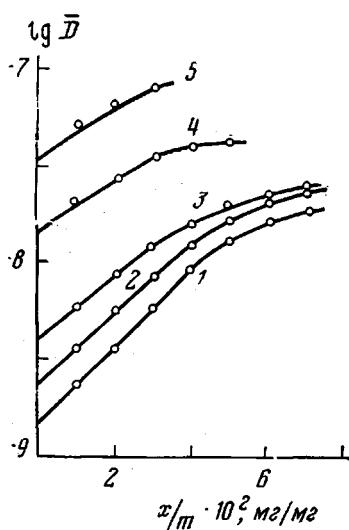


Рис. 1

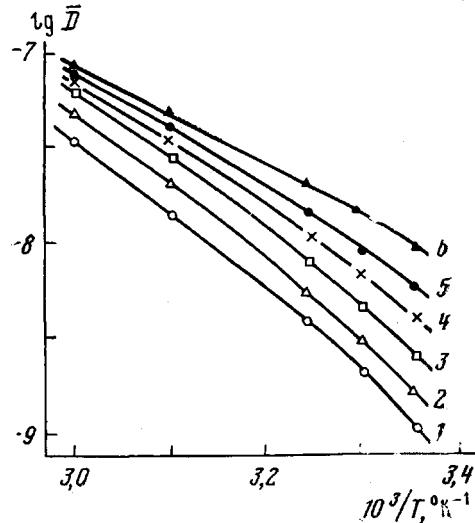


Рис. 2

Рис. 1. Концентрационная зависимость коэффициентов диффузии \bar{D} в полиамиде на основе α -пирролидона

1 — 25; 2 — 30; 3 — 35; 4 — 50; 5 — 60°. Значения \bar{D} рассчитаны по усредненным данным из сорбционных и десорбционных кривых

Рис. 2. Температурная зависимость коэффициентов диффузии \bar{D} при различном содержании сорбированной воды: 1 — 0; 2 — 1; 3 — 2; 4 — 3; 5 — 4; 6 — 5%

сорбционной емкости наблюдается и для других систем, в которых образуются интенсивные водородные связи между молекулами воды и амидными группами полимера [7].

Экспериментально определенные значения сорбционной емкости паров воды в исследуемом полимере на 35—45% ниже, чем предсказывает теоретический расчет по Бан-Кревелену [8] (в интервале p/p_s от 0,5 до 0,9). Очевидно здесь сказывается влияние большого количества водородных связей между цепочками макромолекул, которые не поддаются разрушению в присутствии водяного пара.

Количественный анализ изотерм сорбции провели на основании различных известных моделей. Были использованы представления теорий кластерообразования Цимма — Лундберга [9], растворов Флори — Хаггинса [4] и полимолекулярной адсорбции Брунауэра — Эммета — Теллера [10].

Сопоставление результатов, полученных с использованием различных теорий, позволяет высказать определенные суждения относительно характера взаимодействия воды с ПА-4.

Как видно из рис. 4, a , величина параметра взаимодействия χ не является постоянной, а зависит от содержания воды в системе, особенно в начальный период сорбции. При увеличении концентрации сорбированной воды до 2—2,5% наблюдаются резкие отклонения в значениях χ , что можно объяснить интенсивным энергетическим взаимодействием первых

порций воды с активными группами полиамида. Вода не является растворителем для полиамида, и значения χ должны лежать выше 0,5, что в действительности и наблюдается. Величина параметра взаимодействия, полученная экстраполяцией при нулевом содержании влаги, равна 0,6, но уже незначительные количества сорбированной воды существенно увеличивают χ .

Результаты обработки полученных данных с позиций теории водных кластеров (рис. 4, б) показывают, что в исследованном интервале активностей пара значение концентрации сорбированной воды, при которой начи-

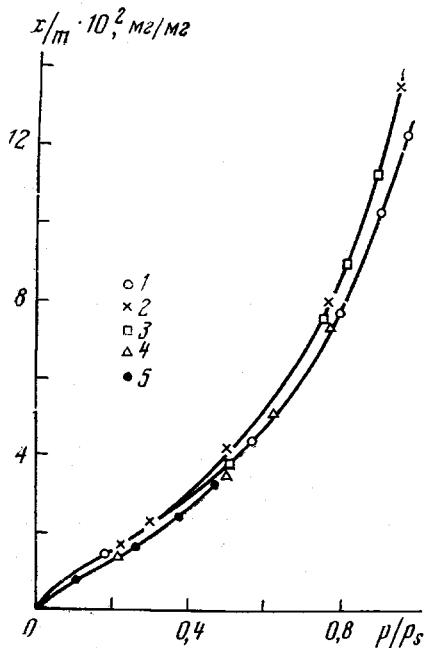


Рис. 3

Рис. 3. Изотермы сорбции паров воды монолитными пленками из полиамида на основе α -пирролидона при различных температурах: 1 – 25; 2 – 30; 3 – 35; 4 – 50; 5 – 60°

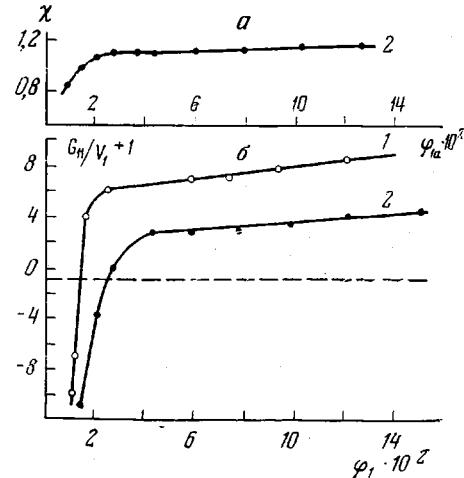


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость параметра взаимодействия χ (а) и функции кластеробразования G_{11}/V_1 (б) от содержания сорбированной воды: 1 – исследуемый полимер, 2 – в пересчете на аморфную фазу

нается процесс кластерообразования, лежит в области $\varphi_1=0,014$ (в пересчете на аморфную фазу $\varphi_{1a}=0,025$), значения функции кластерообразования G_{11}/V_1 малы.

Изменения значений χ и G_{11}/V_1 с изменением концентрации воды согласуются между собой и показывают, что около 2,5% воды сорбируется свободными амидными группами, тогда как сорбция при более высоких значениях влажности приводит к разрыву водородных связей между цепочками макромолекул, возникновению контактов вода – вода и вклиниванию ассоциированной в виде агрегатов воды между цепями с образованием водородных мостиков.

С использованием рассчитанной по теории Брунауэра – Эммета – Теллера величины мономолекулярного слоя сорбированной воды (это эквивалентно образованию первичной гидратной оболочки) было установлено, что лишь одна молекула воды может быть прочно связана с двумя смежными NHCO -группами в доступных для воды областях полимера. Кроме того, еще 1–2 молекулы воды могут дополнительно сорбироваться этим активным центром.

Таким образом, в исследованном полимере можно выделить две формы сорбированной воды: при малой влажности ($\phi_{1a} \leq 0,025$) наиболее предпочтительны контакты полимер — вода и изолированные молекулы воды прочно связываются с амидными группами полимера; при более высоких влажностях взаимодействия полимер — вода становятся менее интенсивными и преимущественно образуются ассоциаты молекул воды, средний размер которых достигает $\sim 2,5$ при давлении, близком к насыщению. Воду, сорбированную при высоких p/p_s , можно классифицировать как слабосвязанную.

Сорбированная вода оказывает большое влияние на свойства полиамида на основе α -пирролидона, пластифицируя его, что наглядно подтверждают значительное увеличение коэффициентов диффузии и понижение энергии активации процесса диффузии E_a при увеличении количества сорбированной влаги.

Результаты настоящего исследования дают количественную оценку сорбционно-диффузионных характеристик полиамида на основе α -пирролидона. Химическая природа и фазовое состояние полимера оказывают существенное влияние на сорбционные и диффузионные свойства при его взаимодействии с водой. На изменение коэффициента диффузии D с изменением состава системы оказывают влияние два конкурирующих процесса, протекающие при поглощении воды полиамидом. Кластеробразование молекул сорбата в матрице полимера приводит к понижению подвижности молекул воды и уменьшению D , а пластификация полимерной матрицы — к его возрастанию. Очевидно, что на исследуемый полиамид превалирующее влияние оказывает его пластификация. Величина сорбционной емкости определяется в основном количеством NHCO-групп в доступных для воды аморфных областях полимера.

Московский технологический
институт легкой промышленности

Поступила в редакцию
30 XI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Райх, Коллаген, «Легкая индустрия», 1969, стр. 170.
2. R. Puffr, J. Sebenda, J. Polymer Sci., C, 16, 79, 1967.
3. Komoto Hiroshi, Makromolek. Chem., 115, 33, 1968.
4. K. Роджерс, В кн. Конструкционные свойства пластмасс, «Химия», 1967, стр. 193.
5. K. Роджерс, В кн. Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений, «Мир», 1968, стр. 229.
6. A. W. Myers, J. A. Meyer, G. E. Rogers, V. Stannett, M. Szwarc, Tappi, 44, 58, 1961.
7. А. М. Михайлов, Коллаген кожного покрова и основы его переработки, «Легкая индустрия», 1971, стр. 50.
8. Д. В. Ван-Кревелен, Свойства и химическое строение полимеров, «Химия», 1976, стр. 302.
9. B. M. Zimm, J. L. Lundberg, J. Phys. Chem., 60, 425, 1956.
10. S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, J. Amer. Chem. Soc., 60, 309, 1938.