

УДК 541.64:532.72

## ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТОВ СРЕДЫ НА ПРОЦЕСС ИХ СОРБЦИИ ПОЛИАМИДАМИ

*Разумовский Л. П., Маркин В. С., Заиков Г. Е.*

На примере системы полиамид – хлористый водород – вода было изучено взаимное влияние компонентов среды на процесс их сорбции полимерами. Найдено, что присутствие в поликарбонате предварительно сорбированной кислоты способствует увеличению растворимости и скорости диффузии воды в матрице. Анализ экспериментальных результатов показал, что наблюдаемые явления связаны с пластифицирующим действием кислоты и разрушением кластеров за счет образования гидратов типа  $(\text{HCl}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$  между молекулами кислоты и воды.

Для прогнозирования химической стойкости полимерных изделий в агрессивных средах необходимо знать сорбционные свойства компонентов агрессивной среды. Эти свойства изменяются в довольно широких пределах в зависимости от химической природы и строения молекул полимера и сорбата, температуры и концентрации.

Влиянию указанных факторов на диффузию индивидуальных веществ посвящено значительное число работ, поэтому основное внимание было уделено изучению взаимного влияния компонентов среды на процесс сорбции, в частности тому, как отразится на сорбции молекул воды присутствие в полимере предварительно сорбированных молекул кислоты.

Изучение последовательной сорбции компонентов среды представляет практический интерес, так как промышленные полимеры обычно содержат следы кислоты, используемой в качестве катализатора при синтезе.

Исследовали систему полиамид – хлористый водород – вода. Эксперименты проводили на поликарбонатной пленке ПК-4 (вес образца 40–50 мг;  $l=60$  мкм), предварительно обработанной по методике работы [1]. Цель обработки состояла в удалении низкомолекулярных продуктов, составляющих до 5% от веса образца. Пленки ПК-4 с различным содержанием кислоты получали следующим способом: при 25° на весах Мак-Бена проводили сорбцию образцом сухого хлористого водорода при давлении газа 399–9310 Па в течение 2–50 ч<sup>1</sup>; затем колонну вакуумировали (1,33 Па) до установления постоянного веса образца, при этом только часть кислоты, первоначально сорбированной пленкой, десорбировалась. Количество кислоты, оставшейся в образце, зависело от давления HCl при сорбции. На подготовленной таким образом пленке изучали сорбцию воды и определяли растворимость и коэффициенты диффузии.

Коэффициенты диффузии воды  $D_{\text{H}_2\text{O}}$  рассчитывали по уравнению [2]

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

где  $M_t$  и  $M_\infty$  – соответственно количество вещества, сорбированное (десорбированное) образцом за время  $t$  и при  $t \rightarrow \infty$ ;  $l$  – толщина образца.

Содержание кислоты, оставшейся в пленке<sup>2</sup> после окончания сорбционных измерений, регистрировали pH-метрически. Для этого пленку извлекали из колонны и помещали в бюкс с дистиллированной водой. Через ~48 ч между содержанием кислоты в полимере и во внешнем растворе устанавливалось сорбционное равновесие. Зная равновесное pH раствора, можно найти общее количество кислоты [3]. Результаты pH-метрических измерений свидетельствуют о том, что во всех случаях содержание кислоты в полимере в ходе экспериментов не изменялось (с точностью ±20%).

Доступность поликарбоната компонентам агрессивной среды определяли методом изотопного H-D-обмена [4].

<sup>1</sup> Сорбционное равновесие в экспериментах не достигалось.

<sup>2</sup> Среднечисленная молекулярная масса образцов ( $\bar{M}_n=9000$ ) во время экспериментов не изменялась.

Таблица 1

Значения  $D_{25}^{C=O}$  и  $E_a^{C=O}$  при сорбции воды поликарбонатом

$D_{25}^{C=O} \cdot 10^{-9}$ , см <sup>2</sup> /с	$E_a^{C=O}$ , кДж/моль	Лит. данные	$D_{25}^{C=O} \cdot 10^{-9}$ , см <sup>2</sup> /с	$E_a^{C=O}$ , кДж/моль	Лит. данные
1,0	63	[5]	—	102	[8]
0,97	27	[6]	2,0	144	[9]
—	84	[7]			

Приводимые в работах [5–8] значения  $D_{25}^{C=O}$  и  $E_a^{C=O}$  различаются между собой (табл. 1). Эти различия, по-видимому, связаны со способом получения полимера и его степенью кристалличности. Поэтому, прежде чем перейти к изучению влияния кислоты на сорбцию воды, нами была изучена диффузия воды в пленку ПК-4, не содержащую кислоту. Увеличение содержания воды в образце от 0 до 7% по весу сопровождается увеличением коэффициента диффузии более чем в 10 раз (рис. 1 и 2).

Наблюдаемую зависимость коэффициента диффузии от концентрации  $D(c)$  можно аппроксимировать выражением

$$D(c) = D_0(1+bc^2), \quad (2)$$

где  $D_0 = 7,0 \cdot 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с;  $b = 2,3 \cdot 10^5$  см<sup>6</sup>/моль<sup>2</sup>.

Для определения энергии активации диффузии использовали значения  $D_{n,o}$  при различных температурах, но одинаковом относительном давлении пара (рис. 3). Найденная энергия активации составила  $E_a = (59 \pm 8)$  кДж/моль во всем изученном диапазоне активностей пара ( $p/p_0 = 0 - 0,7$ ).

Среди особенностей изменения коэффициента диффузии с температурой отметим отсутствие заметного излома на зависимости  $\lg D$  от  $1/T$  при переходе системы через температуру стеклования и независимость энергии активации процесса от относительного давления паров воды.

Теперь рассмотрим влияние хлористого водорода на сорбцию полимером воды.

Изотермы сорбции воды пленками ПК-4, содержащими различное количество кислоты, представлены на рис. 4. Из рисунка видно, что во всех случаях характер изотерм сорбции одинаков, но растворимость возрастает по мере увеличения содержания кислоты в полимере.

Увеличение растворимости воды может быть связано как с изменением доступности полимера<sup>3</sup> за счет разрушения молекулами кислоты кристаллической структуры образца, так и за счет образования гидратов типа  $(HCl) \cdot (H_2O)_n$  внутри матрицы. Зависимость растворимости сорбата от степени кристалличности образца наблюдали, например в работе [10], а возможность существования гидратов  $(HCl) \cdot (H_2O)_n$  в ряде полимеров рассмотрена в работе [11].

Чтобы установить, связано ли увеличение растворимости воды в поликарбонате с изменением доступности полимера, необходимо рассчитать концентрацию воды в реальном объеме образца. Однако измерить доступность пленки ПК-4 в диапазоне относительных давлений пара от 0 до 0,7 методически трудно из-за больших времен дейтериевания. Поэтому нами было сделано допущение, что изменение доступности с увеличением  $p/p_0$  происходит для пленок ПК-4 так же, как и для тонких поликарбонатных пленок [12]: в отсутствие кислоты доступность возрастает с увеличением  $p/p_0$ , достигая своего предельного при заданной температуре значения при  $p/p_0 = 1$ , а в присутствии кислоты (0,4 моль/л полимера) это значение достигается при  $p/p_0 = 0,5$ .

Данные о растворимости воды в пленках ПК-4, рассчитанные при  $p/p_0 = 0,7$ , представлены в табл. 2. Видно, что за исключением образца 5 концентрация воды в полимере приблизительно одинаковая (5–6 моль/л).

<sup>3</sup> Под доступностью полимера мы понимаем долю амидных групп полимера, способных обменять водород на дейтерий под действием дейтерирующего агента ( $D_2O$ ) [12].

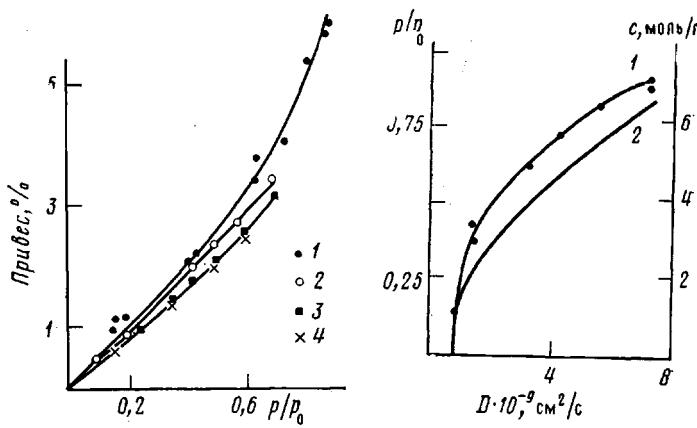
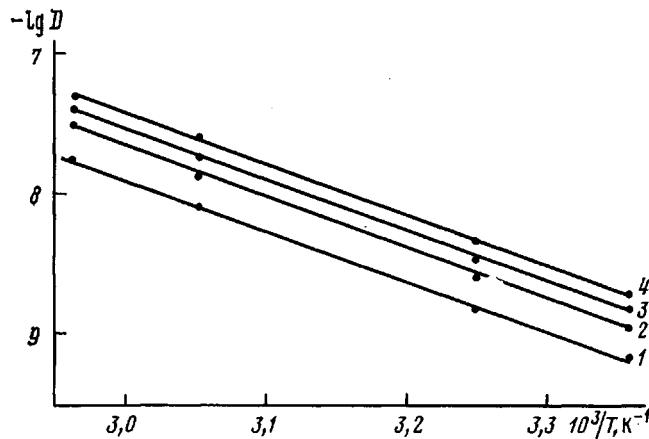


Рис. 1

Рис. 1. Изотермы сорбции поликарбамидом при 25 (1), 35 (2), 55 (3) и 65° (4)  
Рис. 2. Зависимость коэффициента диффузии от относительного давления пара (1)  
и концентрации воды в полимере (2) при 25°

Рис. 2

Рис. 3. Зависимость  $\lg D$  [см<sup>2</sup>/с] от  $1/T$  при относительных давлениях пара 0 (1); 0,25 (2); 0,5 (3) и 0,6 (4)

Что касается резкого увеличения растворимости при концентрации кислоты 2,1 моль/л полимера, то оно могло быть вызвано разрушением кислотой недоступной части полимера. Однако вычисления показали, что даже при полной доступности полимерной матрицы молекулам воды влагопоглощение будет составлять 7,6 моль/л (различие сохраняется). По-видимому, при сорбции воды происходит образование гидратов. С учетом полной доступности образца 5 на каждую молекулу кислоты приходится одна дополнительно сорбированная молекула воды.

Наряду с изменением сорбционной емкости полимера на образцах, содержащих молекулы кислоты, наблюдали увеличение коэффициента диффузии воды в поликарбамид. Сопоставление значений для исходной пленки и пленки, содержащей 0,57 моль/л полимера кислоты, проведено на рис. 4. Видно, что во всем измеряемом диапазоне относительных давлений пара коэффициент диффузии воды в пленку, обработанную HCl, выше, чем в исходную. Большой интерес представляло бы исследование изменений  $D_{H_2O}$  в широком диапазоне концентраций кислоты в полимерной матрице, но это сопряжено с рядом экспериментальных трудностей: во-первых, сорбционное равновесие по воде при относительно высоких концентрациях кислоты устанавливается очень быстро (в течение нескольких минут); во-вторых, увеличение содержания воды в матрице приводит к десорбции имеющейся в образце кислоты во внешний объем, что создает

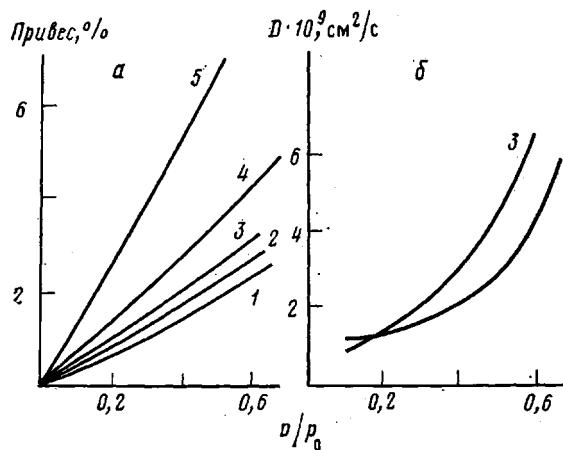


Рис. 4. Изменение растворимости (а) и  $D_{\text{H}_2\text{O}}$  (б) в поликарбоамиде с увеличением содержания кислоты в полимерной матрице ( $T=25^\circ$ ). Количество  $\text{HCl}$ , моли: 1 - 0, 2 -  $6,2 \cdot 10^{-6}$ , 3 -  $2 \cdot 10^{-5}$ , 4 -  $3,8 \cdot 10^{-5}$ , 5 -  $10^{-4}$

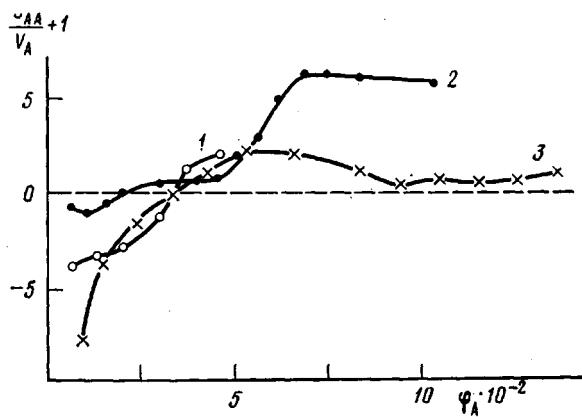


Рис. 5. Зависимость функции кластерообразования от объемной доли сорбированной полиамидом воды. Здесь и на рис. 6:  $T=55$  (1) и  $25^\circ$  (2, 3); концентрация кислоты в полимере 0 (1, 2) и 0,57 моль/л (3)

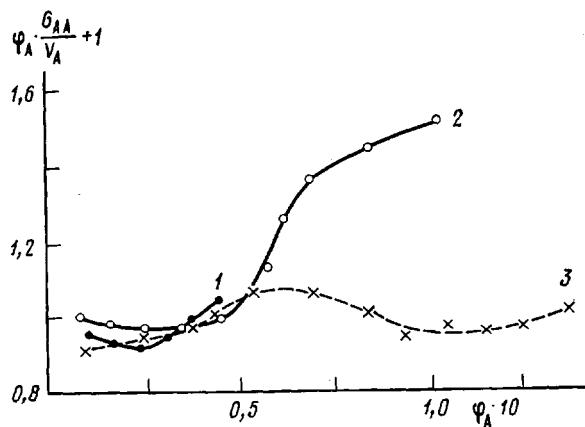


Рис. 6. Зависимость среднего размера кластеров от объемной доли сорбированной полиамидом воды

Таблица 2

**Зависимость сорбционной емкости полимера от содержания кислоты при  $p/p_0 = 0,7$**   
 (Доступность 0,6; 25°)

Образец, %	Вес полимера, мг	Привес по воде, %	Общее количество HCl, сорбированной пленкой $Q_{\text{общ}} \cdot 10^{-5}$ , моли	Количество (концентрация) HCl в пленке при сорбции воды $Q \cdot 10^{-5}$ , моли (моль/л)	Концентрация воды в доступном объеме, моль/л	Количество воды, сорбированной пленкой из-за сродства к HCl $Q' \cdot 10^{-5}$ , моли
1	46,9	3,4	—	—	4,9 **	—
2	48,2 *	3,7	1,7	0,62 (0,15)	—	—
3	40,5	4,7	3,2	2,0 (0,57)	5,1	0,37
4	49,6	5,8	5,5	3,8 (0,89)	6,2	3,4
5	58,5	11,8	14,7	10,5 (2,08)	12,7 (7,6) ***	(13,8)

\* Значение доступности оценено не было.

\*\* Значение доступности принимали равным 0,4.

\*\*\* Концентрация воды в расчете на полную доступность полимера.

погрешность в измерении привеса образца. В результате этого однозначно рассчитать значения коэффициента диффузии воды не представляется возможным.

Возрастание коэффициентов диффузии воды в образцах, содержащих кислоту, свидетельствует о том, что при сорбции полимерной матрицей молекул кислоты происходят значительные структурные изменения, приводящие к увеличению сегментальной подвижности макромолекул.

Разрушение кластеров молекулами кислоты за счет образования гидратов также будет содействовать увеличению скорости диффузии воды.

Для оценки размеров кластеров нами был проведен анализ экспериментальных данных на основании теории Цимма — Лундберга [13, 14]. При расчете функции кластеризации  $G_{AA}/V_A$  и значения  $\varphi_A \cdot \frac{G_{AA}}{V_A}$ , являющегося мерой среднего количества молекул в кластере, использовали уравнения

$$\frac{G_{AA}}{V_A} = -(1 - \varphi_A) \left[ \frac{\partial(a_A/\varphi_A)}{\partial a_A} \right]_{p,t} - 1 \quad (3)$$

$$\varphi_A \cdot \frac{G_{AA}}{V_A} = (1 - \varphi_A) \left( \frac{\partial \ln \varphi_A}{\partial \ln a_A} \right)_{p,t} - 1, \quad (4)$$

где  $V_A$  и  $a_A$  — соответственно парциальный мольный объем и активность воды в поликапроамиде;  $\varphi_A$  — объемная доля воды, сорбированной полимером.

Функция кластеризации характеризует интенсивность агрегирования молекул сорбата и, как следует из уравнения (3), для идеальных растворов  $G_{AA}/V_A = -1$ . Значения  $(G_{AA}/V_A) > -1$  свидетельствуют о том, что для молекул сорбата имеется тенденция к образованию кластеров.

Из данных, представленных на рис. 5, видно, что если в отсутствие кислоты кластерообразование начинается с  $\varphi_A = 2,2 \cdot 10^{-2}$ , то в присутствии 0,57 моль/л<sub>мол</sub> HCl кластерообразование начинается при  $\varphi_A = 3,6 \cdot 10^{-2}$ . Кроме того, присутствие кислоты в полимере приводит к тому, что размеры кластеров уменьшаются, о чем судят по величине  $\varphi_A(G_{AA}/V_A)$  (рис. 6). Вследствие этого скорость диффузии воды в поликапроамидные пленки, содержащие кислоту, возрастает.

Аналогичный эффект наблюдали при повышении температуры с 25 до 55° (кластерообразование начинается при  $\varphi_A = 3,6 \cdot 10^{-2}$ ) (рис. 5).

Таким образом, изучение диффузии в системе поликапроамид — хлористый водород — вода позволило установить, что молекулы кислоты оказывают пластифицирующее действие на полимерную матрицу и способству-

ют разрушению кластеров за счет образования гидратов с молекулами воды. В результате этого растворимость и скорость диффузии воды в полимерную матрицу увеличиваются.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Разумовский Л. П., Родригес Б. Х., Маркин В. С., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 8, с. 1732.
2. Kokes R. J., Long F. A., Hoard J. L. J. Chem. Phys., 1952, v. 20, № 11, p. 1711.
3. Разумовский Л. П., Родригес Б. Х., Маркин В. С., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 6, с. 1357.
4. Разумовский Л. П., Маркин В. С., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 7, с. 1671.
5. Crank E. J., Park G. S. Diffusion in Polymers. L.—N. Y.: Academic Press, 1968, p. 274.
6. Asada T., Onogi S. J. Colloid Sci., 1968, v. 18, № 8, p. 784.
7. Андрианова Г. П., Чалых А. Е., Лебедева В. И. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 19, № 5, с. 386.
8. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974, с. 28.
9. Možisek M. Kautchuk Gummi Kunststoffe, 1976, B, 629, № 6, S. 329.
10. Rodgers C. E., Stannett V., Szwarc M. J. Phys. Chem., 1959, v. 63, p. 1406.
11. Штерензон А. Л., Рейтлингер С. А., Топина Л. П. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 4, с. 887.
12. Маркин В. С. Автореф. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1974.
13. Zimm B. H., Lundberg J. J. Phys. Chem., 1956, v. 60, p. 425.
14. Starkweather H. W. J. Polymer Sci. B, 1963, v. 1, № 3, p. 133.

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
6.V.1981

#### MUTUAL INFLUENCE OF MEDIUM COMPONENTS ON THE PROCESS OF THEIR SORPTION BY POLYAMIDES

Razumovskii L. P., Markin V. S., Zaikov G. Ye.

#### Summary

The mutual influence of medium components on the process of their sorption by polymers has been studied for the polyamide — hydrogen chloride — water system. The presence of preliminary sorbed acid in polycaproamide was found to promote an increase of the solubility and the rate of diffusion of water in the matrix. The analysis of experimental results showed the relation of phenomena observed with the plasticizing action of the acid and with the fracture of clusters as a result of the formation of  $(\text{HCl}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$  hydrates between acid and water molecules.