

УДК 541.64:546.171

## ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ НА ИХ СОРБЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ К АММИАКУ

*Беляков В. К., Караваев В. Г., Семенова С. И.,  
Смирнов С. И., Кособуцкий В. А., Болдузев А. И.*

Исследовано влияние химического строения ароматических полиамидов, различающихся электронными характеристиками (полифениленами-дов, полиамидов с различными электроноакцепторными и электронодонорными мостиковыми группами), на их сорбционную способность к аммиаку. Сорбционная способность полиамидов к аммиаку возрастает с увеличением суммарного положительного  $\pi$ -электронного заряда амидной группы  $Z_{NC^+}$ . Наблюдается линейность зависимости парциальных мольных термодинамических функций сорбированного аммиака от  $Z_{NC^+}$  амидной группы. Проанализированы возможные механизмы взаимодействия аммиака с амидными центрами.

**Установление связи химического строения полимеров с различными (в том числе сорбционными) их свойствами, а также прогнозирование этих свойств — важнейшая задача химии полимеров.**

Данная работа посвящена исследованию влияния химического строения ароматических полиамидов на их сорбционную способность к аммиаку. Результаты такого исследования могут быть весьма полезны, например, при создании высокоселективных мембран для выделения аммиака из газовых смесей.

Исследованы ароматические полиамиды различного химического строения без мостиковых групп, с электроноакцепторными и электронодонорными мостиковыми группами. Методы получения и свойства исследованных полиамидов описаны в работе [1]. Растворимость аммиака в ароматических полиамидах определяли гравиметрическим методом на модифицированных весах Мак-Бена при различных температурах и парциальных давлениях аммиака (до давления насыщенного пара  $p^o = 8,5$  атм при  $20^\circ$ ). Относительная погрешность определения коэффициента сорбции составляла 5 %. Исследовали рентгеноаморфные образцы полимера. Электронные характеристики полимерных молекул рассчитывали по методу Паризера — Парра — Попла [2]. ИК-спектры записывали на спектрометре ИКС-29. Для исследования ИК-спектров полиамидов в среде аммиака при различных давлениях была сконструирована специальная ячейка, работающая при давлениях до 8,5 атм.

**Ароматические полиамиды без мостиковых групп.** Результаты исследования сорбционной способности ароматических полиамидов и некоторые электронные характеристики амидной группы представлены в табл. 1. Из этих данных следует, что ароматизация аминного компонента приводит к увеличению, а ароматизация кислотного компонента — к уменьшению сорбционной способности полимера. Эта закономерность сохраняется как для *мета*-, так и для *пара*-изомеров. Сорбционная способность ароматических полифениленамидов при изменении изомерии как в аминном, так и кислотном компонентах возрастает в ряду *мета*->*пара*->*ортого*- . Однако изменение изомерии замещения в аминном компоненте приводит к существенному, а в кислотном компоненте к едва заметному изменению сорбционной способности полиамидов. Попытаемся связать наблюдаемые закономерности с электронными характеристиками полиамидов.

Как известно, электронное строение ароматических полиамидов имеет особенности: наличие больших эффективных зарядов на атомах амидной группы  $N^{+4}, C^{+6}, O^{-6}$ ; наличие двуположительной связи  $N^+-C^+$ . При этом наблюдается сильная зависимость электронного строения амидной группы от изомерии аминного и кислотного фрагментов, наличия мостиковых групп и заместителей [1, 2].

Таблица 1

Сорбция аммиака полиамидаами без мостиковых групп ( $P_{\text{NH}_3} = 1 \text{ атм}$ ) и некоторые электронные характеристики полiamидов

Образец, №	Строение элементарного звена	$n$ , моль/моль	Амидная группа, $\bar{e}$				$Q_a, \frac{e}{e}$	$Q_K, \frac{e}{e}$	$I, \text{ эВ}$	$W, \text{ эВ}$	$M, D$
			$z^+N$	$z^+C$	$z^+N+z^+C$	$z^-O$					
1		1,21	0,317	0,234	0,551	-0,463	-0,176	-	-9,49	-1,46	4,27
2		1,11	0,317	0,230	0,547	-0,465	-0,168	-	-9,20	-1,57	4,28
3		0,90	0,315	0,213	0,528	-0,483	-0,170	0,081	-9,25	-2,21	4,36
4		0,74	0,315	0,212	0,527	-0,478	-0,170	0,096	-9,20	-2,46	4,34
5		0,63	0,314	0,210	0,524	-0,484	-0,160	0,079	-8,82	-2,27	4,37
6		0,62	0,312	0,210	0,522	-0,481	-0,160	0,075	-8,91	-2,53	4,34
7		0,46	0,300	0,208	0,508	-0,473	-0,148	0,074	-9,14	-2,66	4,74
8		0,35	0,254	0,235	0,489	-0,489	-	-	-10,75	-0,12	4,01
9		0,27	0,248	0,219	0,467	-0,503	-	0,076	-10,38	-1,99	4,11
10		0,22	0,245	0,219	0,464	-0,500	-	0,072	-10,34	-2,34	4,08

Примечание.  $z^+N$ ,  $z^+C$ ,  $z^-O$ ,  $Q_a$ ,  $Q_K$  — эффективные заряды на атомах амидной группы и ядрах аминного и кислотного компонентов,  $I$ ,  $W$  — потенциалы ионизации и энергии сродства к электрону,  $M$  — дипольные моменты амидной группы.

Сопоставление сорбционной способности ароматических полиамидов к аммиаку с различными их электронными характеристиками (табл. 1) позволяет заключить, что порядок расположения соединений по увеличению двуположительности амидной группы. В то же время не наблюдается корреляция сорбционной способности от прочих электронных характеристик полиамидов: зарядов атомов амидной группы, потенциала ионизации и энергии сродства к электрону, дипольного момента амидной группы.

Математическая обработка экспериментальных результатов по сорбции аммиака полиамидами позволила выявить линейную корреляцию логарифма коэффициента сорбции, экстраполированного к нулевому давлению

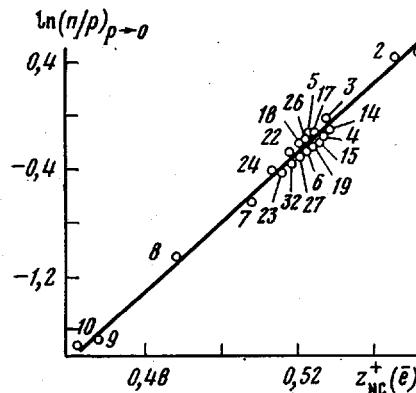


Рис. 1

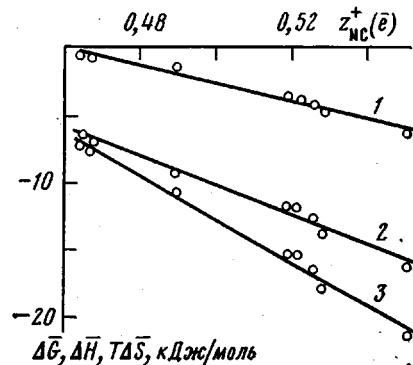


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость экстраполированного к  $p=0$  логарифма коэффициента сорбции аммиака ароматическим полиамидом, от двуположительности амидной группы (номера точек на прямой соответствуют порядковым номерам полимеров в табл. 1–3).

Рис. 2. Зависимость парциальных мольных термодинамических функций  $\Delta G$  (1),  $T\Delta S$  (2) и  $\Delta H$  (3) растворенного в полиамидах аммиака от двуположительности амидной группы (концентрация  $NH_3$  в полимерах  $n=1,0$  моль/моль элементарного звена; 293 К)

аммиака  $(n/p)_{p \rightarrow 0}$  с суммарным положительным зарядом атомов N и C амидной группы (рис. 1).

Отметим, что аналогичная корреляция от двуположительности амидной группы наблюдалась для логарифма константы скорости гидролиза полиамидов [3, 4].

**Ароматические полиамиды с мостиковыми группами.** Электронные характеристики полиамидов можно варьировать не только путем изменения изомерии компонентов, но и путем введения электроноакцепторных и электронодонорных мостиковых групп.

Известно, что при введении электроноакцепторной мостиковой группы в аминный фрагмент наблюдается стягивание электронной плотности с соседних ароматических колец и с амидной группой [2]. В случае введения электроноакцепторной группы в дифениленовый фрагмент кислотного компонента эта группа является акцептором электронов по отношению к фенильным ядрам кислотного компонента, однако фрагмент с электроноакцепторным мостиком в целом по отношению к амидной группе оказывается нейтральным. Эта «нейтральность» при наличии довольно сильных электроноакцепторных мостиков ( $-\text{C}(=\text{O})-\text{SO}_2-$ ,  $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ ,  $-\text{N}=\text{N}-$ )



следствие ослабления влияния электронного строения кислотного компонента на характеристики амидной группы [1, 2].

Такое изменение электронной плотности полиамидов сказывается на сорбции аммиака. Введение электроноакцепторных групп в аминный фрагмент вызывает большее влияние на изменение сорбцион-

Таблица 2

Сорбция аммиака полiamидами с мостиковыми группами ( $P_{NH_3} = 1$  атм) и эффективные заряды на атомах амидной и мостиковой групп, а также ядрах аминного  $Q_a$  и кислотного  $Q_k$  компонентов

1922

Образец, №	Структурное звено полимера	$\frac{n}{\text{МОЛЬ}}$	Амидная группа, $\bar{e}$				Мостиковая группа		$Q_a, \frac{e}{\bar{e}}$	$Q_k, \frac{e}{\bar{e}}$	
			$z^+N$	$z^+C$	$z^+N + z^+C$	$z^-O$	$z+, \bar{e}$	$z-, \bar{e}$			
11		0,76	0,307	0,218	0,525	-0,477	-	-	-0,083 } -0,083 }	0,074	
12		0,75	0,314	0,211	0,525	-0,479	-	-	-0,084 } -0,084 }	0,080	
13		0,69	0,310	0,211	0,521	-0,482	-	-	-0,162 } 0,042 }	0,042 }	
Полидифениленбензофенонамиды											
14		0,92	0,313	0,215	0,528	-0,475	I 0,271 II 0,273 }	-0,403 } -0,386 }	-0,024 } -0,029 }	0,095 } 0,094 }	
15		0,79	0,312	0,214	0,526	-0,471	0,271	-0,404	-0,028 } -0,030 }	0,076	
16		0,78	0,311	0,215	0,526	-0,476	0,271	-0,404	-0,027 } -0,030 }	0,081	
17		0,73	0,310	0,215	0,525	-0,483	0,278	-0,404	-0,026 } -0,024 }	0,082	
18		0,69	0,312	0,210	0,522	-0,479	0,275	-0,390	-0,160 } 0,094 }	0,094 }	
Полидифениленоксидамиды											
19		0,75	0,312	0,212	0,524	-0,483	0,212	-	-0,173 } -0,057 }	-0,056 }	
20		0,69	0,313	0,209	0,522	-0,483	0,204	-	-0,179 } -0,180 }	0,079	

Продолжение

ной способности полиамидов, чем при введении в кислотный фрагмент (табл. 2). Порядок расположения соединений по увеличению их сорбционной способности совпадает с порядком по увеличению двуположительности амидной группы.

По силе воздействия на сорбционную способность полиамидов электроноакцепторные группы располагаются в ряд (табл. 3)

$$\text{—SO}_2\text{—} > \text{—N=N—} > \text{—C=O—}$$

Введение электронодонорной мостиковой группы в аминный или кислотный компоненты полимера приводит к увеличению электронной плотности амидной группы [2] и, очевидно, должно привести к снижению сорбционной способности полимера.

Действительно, из табл. 2 видно, что, как и для всех рассмотренных выше систем, порядок расположения соединений в ряду по увеличению их сорбционной способности совпадает с порядком в ряду по увеличению

Таблица 3

**Сорбция аммиака полиамидами с различными электроноакцепторными мостиковыми группами ( $P_{\text{NH}_3} = 1 \text{ атм}$ )**

Образец, №	Структурное звено полимера	$n$ , моль/моль
1		0,85
2		0,80
3		0,72
4		0,69

электрофильности амидной группы и отсутствует корреляция с зарядом мостика. Из табл. 2 также следует, что введение электронодонорного мостика в кислотный компонент в меньшей степени снижает сорбционную способность полиамида, чем введение в аминный компонент. Совместное же введение электронодонорного мостика как в аминный, так и в кислотный компоненты, как и следовало ожидать, приводит к существенному уменьшению сорбционной способности полиамидов.

Электронодонорный эффект мостиковых групп уменьшается в ряду  $\text{—CH}_2\text{—} > \text{—O—} > \text{—S—}$ .

Введение мостиковых групп в макромолекулы полиамида не только изменяет электронные характеристики амидной группы, но и приводит к появлению дополнительных функциональных групп, возможное взаимодействие которых с аммиаком следовало бы учитывать. Однако, как показывают исследования, наличие электронодонорных и электроноакцепторных групп не приводит к значительным отклонениям от установленной корреляционной зависимости  $\ln (n/p)_{p \rightarrow 0} — z_{\text{NC}^+}$ ; это свидетельствует о том, что сорбционная способность амидных групп имеет определяющее значение.

Кроме рассмотренных механизмов сорбции аммиака возможна также сорбция, обусловленная процессом молекулярного смешения аммиака

с полимером. Однако вклад этого процесса в общую растворимость аммиака пренебрежимо мал. Это видно, например, из данных по сорбции аммиака в каучуках, где  $\sigma_{\text{NH}_3} \approx 7 \text{ см}^3/(\text{см}^3 \cdot \text{атм})$  [5]. В жесткоцепных полимерах вклад молекулярного смешения в растворимость, очевидно, должен быть еще ниже, а как известно, полиамиды — весьма жесткоцепные полимеры [6–8]. Сегмент Куна поли-*n*-бензамида, например,  $A=1960 \text{ \AA}$  при числе молекулярных звеньев в сегменте  $s=300$  и ММ термодинамического сегмента  $M^*=36000$  [6]; у поли-*n*-фенилентерефталамида  $A=600 \text{ \AA}$ ,  $s=150$ ,  $M^*=35700$  [6, 8]; у поли-4,4'-дифениленсульфонтерефталамида  $A=70 \text{ \AA}$ ,  $s=5$ ;  $M^*=1900$  [7]; у поли-*m*-фениленизофталамида — наиболее гибкоцепного полиамида  $A=50 \text{ \AA}$ ,  $s=8,4$ ,  $M^*=2000$  [6, 8] (сегмент Куна поливинилена 18,3  $\text{\AA}$ ). Приведенные данные о величинах  $M^*$  полиамидов позволяют оценить растворимость аммиака, обусловленную процессом молекулярного смешения [9]:  $\sigma_{\text{NH}_3}^* < 1,5 \text{ см}^3/(\text{см}^3 \cdot \text{атм})$ , что подтверждается экспериментальными данными по сорбции аммиака в полифенилене, где  $\sigma \approx 1 \text{ см}^3/(\text{см}^3 \cdot \text{атм})$ .

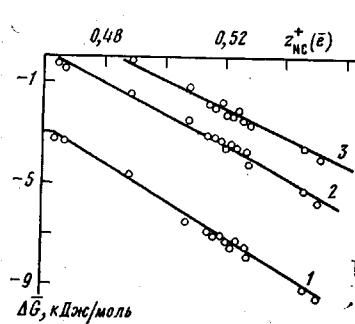


Рис. 3

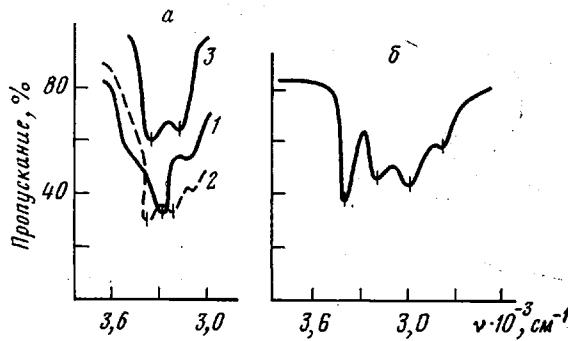


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость парциальной мольной свободной энергии растворенного в ароматическом полиамиде аммиака от двуположительности амидной группы при концентрациях  $\text{NH}_3$  в полимерах 0,5 (1), 1,0 (2) и 1,5 моль/моль (3)

Рис. 4. ИК-спектры поли-*m*-фениленфталамида (пленка толщиной  $\delta=7 \text{ мк}$ ) (1), поли-*m*-фениленфталамида, находящегося в сорбиционном равновесии с аммиаком (пленка  $\delta=7 \text{ мк}$ ,  $P_{\text{NH}_3}=7 \text{ атм}$ ) (2), жидкого аммиака (3) (а) и аммиака, сорбированного поли-*m*-фениленфталамидом (б) (спектр получен по дифференциальному методу)

Следует отметить, что величина термодинамического сегмента  $M^*$  с увеличением концентрации аммиака в полимере, очевидно, убывает особенно существенно при переходе полимера в высокоэластическое состояние вследствие пластификации сорбируемым аммиаком. Но даже в этом случае сорбция аммиака по амидным центрам значительно превышает вклад в растворимость, обусловленный процессом молекулярного смешения.

**Термодинамические корреляции и механизм сорбции аммиака.** Установление наиболее общих закономерностей процесса сорбции  $\text{NH}_3$  полиамида-ми и исследование механизма взаимодействия  $\text{NH}_3$  с амидными центрами требует проведения корреляций между термодинамическими функциями растворенного  $\text{NH}_3$  и двуположительностью амидной группы.

Для парциальных мольных термодинамических функций сорбции аммиака в полиамидах (свободной энергии, энталпии) в широком диапазоне концентраций наблюдаются линейные корреляции с двуположительностью амидной группы (рис. 2), что и следовало ожидать в соответствии с обнаруженной ранее линейной корреляцией  $\ln(n/p)_{p \rightarrow 0}$  от  $z_{\text{NC}}^+$  (рис. 1). Отметим, что с повышением концентрации аммиака от 0 до 2 моль/моль угол наклона зависимости  $\Delta\bar{G}(z_{\text{NC}}^+)$  закономерно снижается (рис. 3), в то время как зависимость  $\Delta\bar{H}(z_{\text{NC}}^+)$  остается практически неизменной.

Таблица 4

Сорбция аммиака N-замещенными полiamидами различного химического строения ( $P_{NH_3} = 1$  атм)

Структурное звено полимера	$n$ , моль/моль
<chem>-HN-C(=O)c1ccc(C)c(C)c1-Nc2ccc(cc2)Cc3ccc(C)c(C)c3</chem>	0,59
<chem>-N(C2H5)-C(=O)c1ccc(C)c(C)c1-Nc2ccc(cc2)Cc3ccc(C)c(C)c3</chem>	0,43
<chem>-HN-C(=O)c1ccc(C)c(C)c1-Nc2ccc(cc2)Cc3ccc(C)c(C)c3</chem>	0,44
<chem>-N(C2H5)-C(=O)c1ccc(C)c(C)c1-Nc2ccc(cc2)Cc3ccc(C)c(C)c3</chem>	0,34
<chem>-HN-C(=O)C(C=CH-C=O)c1ccc(C)c(C)c1-Nc2ccc(cc2)Cc3ccc(C)c(C)c3</chem>	0,87
<chem>-N(C2H5)-C(=O)C(C=CH-C=O)c1ccc(C)c(C)c1-Nc2ccc(cc2)Cc3ccc(C)c(C)c3</chem>	0,57
<chem>-N(C2H5)-C(=O)C(C=CH-C=O)c1ccc(C)c(C)c1-Nc2ccc(cc2)Cc3ccc(C)c(C)c3</chem>	0,49
<chem>-N(CH3)-C(=O)C(C=CH-C=O)c1ccc(C)c(C)c1-Nc2ccc(cc2)Cc3ccc(C)c(C)c3</chem>	0,34
<chem>-HN-C(=O)NH-(CH2)6-NH-C(=O)c1ccc(C)c(C)c1-Nc2ccc(cc2)Cc3ccc(C)c(C)c3</chem>	0,40
<chem>-N(C2H5)-C(=O)NH-(CH2)6-NH-C(=O)c1ccc(C)c(C)c1-Nc2ccc(cc2)Cc3ccc(C)c(C)c3</chem>	0,22
<chem>-N(CH3)-C(=O)NH-(CH2)6-NH-C(=O)c1ccc(C)c(C)c1-Nc2ccc(cc2)Cc3ccc(C)c(C)c3</chem>	0,19
<chem>-N(CH3)-C(=O)NH-(CH2)6-NH-C(=O)c1ccc(C)c(C)c1-Nc2ccc(cc2)Cc3ccc(C)c(C)c3</chem>	0,17

Из установленного ряда корреляций  $\Delta\bar{G}/n(z_{NC^+})$  можно рассчитать коэффициент сорбции NH<sub>3</sub> по известному уравнению

$$\Delta\bar{G}=RT \ln K,$$

где  $K$  — константа взаимодействия NH<sub>3</sub> с амидным центром.

При концентрациях аммиака  $n > 2$  моль/моль корректный расчет коэффициентов сорбции вызывает затруднение вследствие сложности строгого описания процесса образования полислоев аммиака.

Для сорбции аммиака в полiamидах с различными значениями  $z_{NC^+}$  наблюдается линейное соотношение между энタルпийной и энтропийной

составляющими свободной энергии (рис. 2), что характерно для донорно-акцепторного взаимодействия [10, 11].

Представляет интерес обсуждение возможного механизма взаимодействия амиака с амидной группой. Высокие значения парциальной мольной энталпии растворения амиака в полиамидах (рис. 2) позволяют полагать, что такой эффект не может быть обусловлен диполь-дипольными взаимодействиями. Маловероятно также взаимодействие по механизму протон  $\text{NH}_3$  — атом кислорода карбонила амидной группы, что обусловлено очень низкой протонодонорной способностью амиака ( $pK_{\text{кисл}}$  36 [12]) и подтверждается отсутствием сдвига валентных колебаний карбонила в ИК-спектрах полиамидов, находящихся в сорбционном равновесии с амиаком (в том числе для N-замещенных полиамидов, где отсутствует водородное связывание). Представляется также маловероятным взаимодействие амиака по механизму протон  $\text{NH}_3$  — атом азота амидной группы, поскольку известно, что в полиамидах протонирование происходит в первую очередь по атому кислорода карбонильной группы [13].

Очевидно, что амиак в процессе сорбции проявляет электронодонорную способность и взаимодействие  $\text{NH}_3$  — ( $\text{NHCO}$ ) осуществляется по неподеленной паре электронов атома азота амиака. При этом возможны два варианта механизма взаимодействия подобного типа: образование водородной связи по протону амидной группы и донорно-акцепторное взаимодействие по двуположительно заряженному  $\text{N}^+ - \text{C}^+$  центру. Установленные корреляции  $\ln(p/p_{\text{p} \rightarrow 0})$  и термодинамических функций  $\text{NH}_3$  от  $z_{\text{NC}}^+$  соответствуют последнему предположению о механизме сорбции.

О таком механизме сорбции свидетельствуют также данные ИК-спектроскопических исследований системы полиамид — амиак. В ИК-спектрах полиамидов, находящихся в сорбционном равновесии с  $\text{NH}_3$ , обнаруживается значительное увеличение поглощения в области 3300—2500  $\text{cm}^{-1}$ . Из ИК-спектров, выполненных по дифференциальному методу, аналогичному описанному в работе [14], видно (рис. 4), что это обусловлено поглощением сорбированного амиака, для которого наряду с полосами 3380 и 3220  $\text{cm}^{-1}$  (соответствуют валентным антисимметричным и симметричным колебаниям жидкого амиака [15]) наблюдаются сильные полосы с максимумами в области 2970 и 2820  $\text{cm}^{-1}$ . Существенно, что при N-замещении полиамидов полосы 2970 и 2820  $\text{cm}^{-1}$  сохраняются, при этом не наблюдается также значительного снижения коэффициента сорбции  $\text{NH}_3$  (табл. 4). Эти результаты позволяют полагать, что высокая сорбция  $\text{NH}_3$  по амидным центрам обусловлена преимущественно образованием донорно-акцепторного комплекса неподеленной пары электронов атома азота  $\text{NH}_3$  с мало-заселенной π-орбиталью связи  $\text{N}-\text{C}$ . В этом случае смещение полос сорбированного амиака, очевидно, обусловлено эффектом координации [16], осложненным участием сорбированного амиака в H-связывании. Сдвиг NH-валентных колебаний амидных групп полимеров (рис. 4), по всей вероятности, обусловлен снижением стерических затруднений к образованию межмолекулярных водородных связей, что отмечалось ранее [17].

## ЛИТЕРАТУРА

- Соколов Л. Б., Герасимов В. Д., Савинов В. М., Беляков В. К. Термостойкие ароматические полиамиды. М.: Химия, 1975. 252 с.
- Кособуцкий В. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ростов: Ростовск.-гос. ун-т, 1974. 180 с.
- Беляков В. К., Кособуцкий В. А., Каган Г. И., Кособуцкая А. А., Соколов Л. Б. Высокомолек. соед. Б., 1973, т. 15, № 4, с. 243.
- Пьюльман Б., Пьюльман А. Квантовая биохимия. М.: Мир, 1965. 534 с.
- Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976. 292 с.
- Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 10, с. 2171; Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 9, с. 2066; Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 11, с. 2606.
- Прозорова Г. Е., Павлова А. В., Шегинина А. М., Иовлева М. М., Папков С. П. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 10, с. 750.
- Степаньян А. Б., Краснов Е. П., Лукашова Н. В., Халатур П. Г. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 2, с. 355.
- Тагер А. А., Дульцева Л. Д. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 4, с. 853.

10. Риче К. Д., Сэджер У. Ф. В кн.: Современные проблемы физической органической химии/Под ред. Вольпина М. Е. М.: Мир, 1967, с. 521.
11. Гурьянова Е. П., Гольдштейн И. П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973, с. 380.
12. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.-Л.: Химия, 1964. 179 с.
13. Кленкова Н. И. Структура и реакционная способность целлюлозы. Л.: Наука, 1976. 229 с.
14. Калуцкая Э. П., Гусев С. С. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 3, с. 497.
15. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966, с. 123.
16. Кленкова Н. И. Структура и реакционная способность целлюлозы. Л.: Наука, 1976, с. 151.
17. Беляев А. А., Краснов Е. А., Степаньян А. Е. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 2, с. 386.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
12.V.1982

## INFLUENCE OF CHEMICAL STRUCTURE OF AROMATIC POLYAMIDES ON THEIR SORPTIONAL CAPACITY TO AMMONIA

*Belyakov V. K., Karachevtsev V. G., Semenova S. I.,  
Smirnov S. I., Kosobutskii V. A., Bolduzev A. V.*

### Summary

The influence of chemical structure of aromatic polyamides with various electronic characteristics (polyphenylene amides, polyamides with various electron-acceptor and electron-donor linkage groups) on their sorptional capacity towards ammonia has been studied. Sorptional capacity of polyamides is increased with increasing of total positive  $\pi$ -electron charge of amide group  $z_{NC^+}$ . The linear dependence of partial molar thermodynamic functions of sorbed ammonia on  $z_{NC^+}$  of amide group is observed. The possible mechanisms of interaction of ammonia with amide centres are analysed.