

для ПМФС-Ti (5 мин полимеризации) (рис. 2)

$$[\eta]_0 = 0,41 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,822}$$

Увеличение значения  $a > 0,5$  в 0-растворителе (отмеченное для линейных макромолекул конечной длины) говорит о полупроницаемости молекул полимера для растворителя ввиду сравнительно малой величины ММ ПМФС-Ti.

Полимеризация I и III в течение 10 мин приводит к получению разветвленных макромолекул. Значение индекса полидисперсности в этом случае растет до 4,5, а уравнение Марка — Куна — Хаувинка в толуоле при 25° имеет вид

$$[\eta] = 3,9 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,64}$$

Таким образом, при анионной полимеризации I в течение 3 и 5 мин в присутствии переносчика цепи III и инициатора реакции триметилсиалюята калия образуется звездообразный ПМФС невысокой ММ, молекулы которого ведут себя в растворе как полупроницаемые клубки. Полимеризация в течение 10 мин приводит к образованию разветвленных макромолекул.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Твердохлебова И. И., Сипягина М. А., Степанова Е. Е., Голубь А. С., Ларина Т. А., Павлова С.-С. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 6, с. 1410.
2. Андрианов К. А., Темняковский В. А., Хананашвили Л. М., Ляпина Н. А. Докл. АН СССР, 1969, т. 189, № 2, с. 311.
3. Zimm B., Kilb R. J. Polymer Sci., 1959, v. 37, № 131, p. 19.
4. Андрианов К. А., Павлова С.-С. А., Твердохлебова И. И., Темняковский В. А., Перцовская Н. В. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 8, с. 1816.

Институт элементоорганических  
соединений им. А. Н. Несмеянова  
АН СССР

Поступила в редакцию:  
11.IX.1982

УДК 541.64:532.72

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ ПРИ ОПИСАНИИ ГИДРОЛИЗА ПОЛИАМИДОВ В ГЕТЕРОГЕННЫХ УСЛОВИЯХ

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

Изучение кинетики деструкции блочных полимеров в жидкых агрессивных средах сопряжено со значительными трудностями. Помимо определения констант скорости реакций деструкции возникает необходимость изучения зависимостей растворимости  $S$  и коэффициентов диффузии  $D$  компонент агрессивной среды от температуры, концентрации, структуры образца. Так как экспериментальное определение  $D$  и  $S$  часто оказывается сложным, для описания кинетики деструкции используют постоянные эффективные коэффициенты диффузии  $D_{\text{эфф}}$ , что упрощает математическую обработку результатов. В силу приближенного характера  $D_{\text{эфф}}$  всегда возникает вопрос: насколько правомерно использование эффективных коэффициентов диффузии вместо точных зависимостей  $D(c)$  и к каким погрешностям в обработке кинетических данных приводит такая замена? Систематических сведений такого характера в литературе мало, поэтому в настоящей работе проведено исследование особенностей использования эффективных коэффициентов диффузии компонент агрессивной среды

для описания гидролитической деструкции твердого полимера на примере системы поликарбонат — соляная кислота.

Использовали промышленную поликарбонатную пленку ПК-4 ( $M_n=8000$ ) толщиной 60 мкм, предварительно обработанную, как описано в [1], и поликарбонатные блоки цилиндрической формы ( $M_n=10000$ ,  $r=5$  мм,  $l=20-30$  мм). Долю доступной части полимера определяли по методу изотопного H-D-обмена [2]. Эффективный коэффициент диффузии соляной кислоты в поликарбонате вычисляли из сорбционно-десорбционных измерений. Для этого полимерные пленки весом 0,1 г помещали

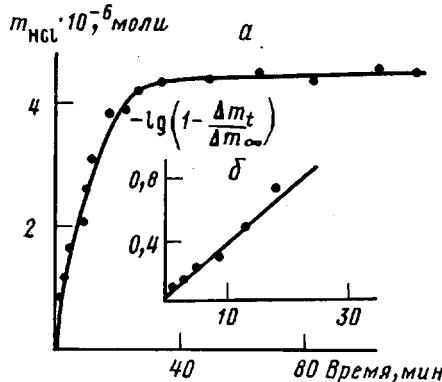


Рис. 1

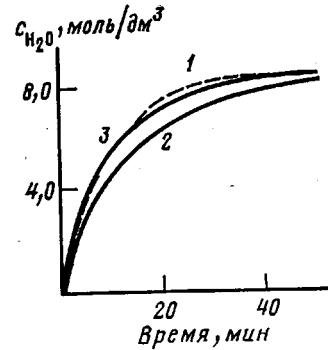


Рис. 2

Рис. 1. Кинетическая кривая сорбции кислоты поликарбонатом (a) и зависимость  $\lg\left(1 - \frac{\Delta m_t}{\Delta m_\infty}\right)$  от времени (б) (3,6% HCl, навеска 46 мг, 25°)

Рис. 2. Кривые сорбции воды в поликарбонатную пленку, рассчитанные с использованием значений  $D(c)$  (1),  $D_{H2O}$  (2) и  $D_{eff}$  (3)

в бюкс с соляной кислотой известной концентрации. Через определенные промежутки времени образцы извлекали из раствора, подсушивали фильтровальной бумагой и опускали в бюкс с дистиллированной водой для десорбции. Зная количество кислоты, десорбированной из пленки и оставшейся в образце (связанной концевыми аминными группами NH<sub>2</sub>) [1], можно определить полное количество кислоты, сорбированное полимером к определенному моменту времени. Для вычисления коэффициента диффузии кислоты использовали уравнение диффузии для пленки (большие времена сорбции) [3]

$$\frac{\Delta m_t}{\Delta m_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D_{eff}^{HCl} t}{l^2}\right), \quad (1)$$

где  $\Delta m_t$  и  $\Delta m_\infty$  — соответственно текущее и равновесное содержание кислоты в полимере,  $l$  — толщина пленки,  $t$  — время. Экспериментальные данные в соответствующих координатах представлены на рис. 1. Найденные таким образом значения  $D_{eff}^{HCl}$  были применены для расчета распределений кислоты внутри полимерного блока для различных времен диффузии. Экспериментальные значения концентрации кислоты в блоке получали методом срезов. Для определения зависимости коэффициента диффузии воды от концентрации на весах Мак-Бена была изучена сорбция паров воды интервальным методом при 25° [4]. Найденную зависимость  $D(c)$  можно представить аналитическим выражением

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

где  $D_0 = 7 \cdot 10^{-14}$  м<sup>2</sup>/с,  $b = 2,3 \cdot 10^{-7}$  м<sup>6</sup>/моль<sup>2</sup>.

Знание функции  $D(c)$  позволяет вычислить интегральный коэффициент диффузии  $D$  [5]

$$D = \frac{\int_0^{c_0} D(c) dc}{c_0} \quad (3)$$

В результате интегрирования уравнения (3) получаем

$$D = D_0 \left( 1 + \frac{bc_0^2}{3} \right), \quad (4)$$

где  $c_0$  — растворимость воды в поликарбонате при давлении насыщенных паров. Значение  $c_0$  (8,5 моль/дм<sup>3</sup>) определили экстраполяцией зависимости  $c=f(p/p_0)$  к значению  $p/p_0=1$ . При  $c_0=8,5$  моль/дм<sup>3</sup> интегральный коэффициент диффузии  $D$  оказался равным  $4,8 \cdot 10^{-13}$  м<sup>2</sup>/с.

Решая на ЭВМ уравнение диффузии для одномерного случая

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D(c) \frac{\partial c}{\partial x} \right] \quad (5)$$

и сравнивая это решение с решением уравнения

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (6)$$

можно определить погрешность замены функции  $D(c)$  интегральным коэффициентом  $D$ .

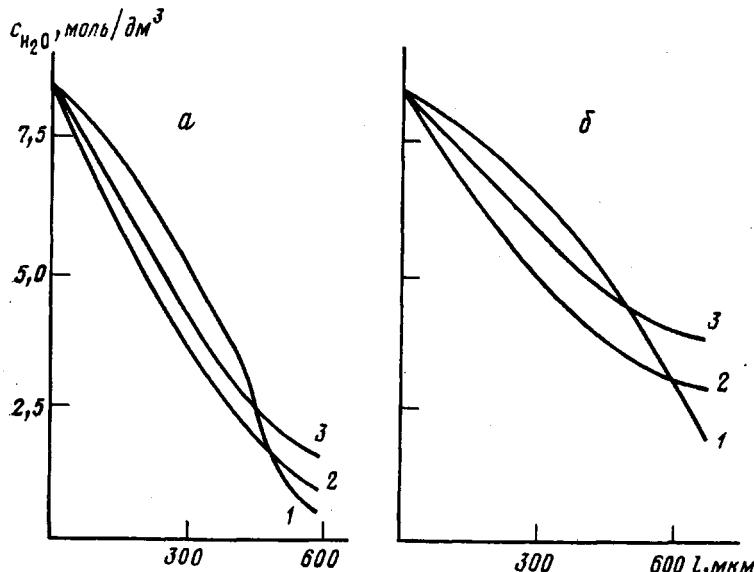


Рис. 3. Распределения воды в поликарбонатном блоке по координате диффузии, рассчитанные с использованием значений  $D(c)$  (1),  $D_{H_2O}$  (2) и  $D_{af}$  (3) для 40 (а) и 80 ч (б)

Сравнение сорбционных кривых (рис. 2), рассчитанных с помощью функции  $D(c)$  (кривая 1) и  $D$  (кривая 2), при диффузии воды в поликарбонатную пленку ПК-4 показывает, что они различаются между собой. Причем кривая сорбции 1, начиная с нескольких десятков секунд лежит выше кривой сорбции 2.

При описании химических реакций, протекающих в диффузионно-кинетическом режиме, важно точно рассчитать концентрацию  $c_{H_2O}$  на конечных стадиях сорбции, когда химическая реакция идет с наибольшей скоростью. С этой целью и вводится методом подбора эффективный коэффициент диффузии, наилучшим образом описывающий кривую сорбции на конечных стадиях. Если коэффициент диффузии зависит от концентрации, то  $D$  и  $D_{af}$  заведомо не совпадают между собой.

Кривые 1–3 на рис. 3 показывают расчетные распределения концентрации воды в поликарбонатном блоке в случае применения в диффузионном уравнении значений  $D(c)$ ,  $D$  и  $D_{af}$ . Из рис. 3 видно, что исполь-

зование  $D_{\text{eff}}$  или  $\bar{D}$  вместо функции  $D(c)$  приводит к различным расчетным распределениям сорбата внутри полимера по координате диффузии.

Когда одновременно с диффузией протекает химическая реакция, проверить правомерность использования  $D_{\text{eff}}$  для описания деструкции можно послойным определением концентраций всех реагентов по координате диффузии.

На рис. 4 представлены опытные данные и результаты расчета распределения кислоты вдоль координаты диффузии. Из рисунка видно, что  $D_{\text{eff}}$  хорошо описывает экспериментальные данные для различных моментов сорбции.

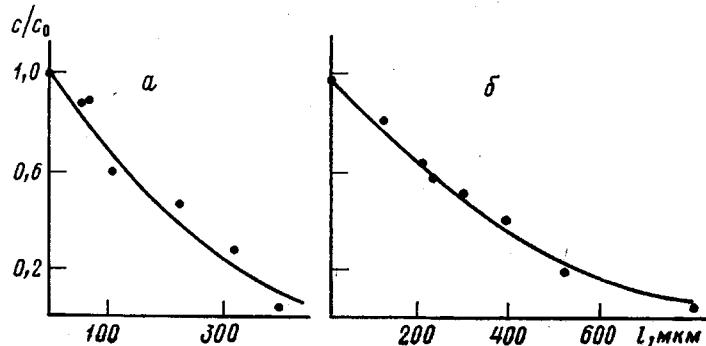


Рис. 4. Экспериментальные данные и расчетные кривые распределения кислоты в поликарбонатном блоке для времен 25 (а) и 66 ч (б) (5,8% HCl, 25°)

Помимо замены функции  $D(c)$  эффективным коэффициентом диффузии при обработке экспериментальных данных приходится делать еще одно существенное приближение. В условиях, когда происходит деструкция полимера (высокая температура), оказывается невозможным определение не только зависимости  $D(c)$ , но и  $D_{\text{eff}}$ . Поэтому для расчетов используют значения  $D_{\text{eff}}'$ , полученные экстраполяцией зависимости  $D_{\text{eff}}$  от температуры в условиях отсутствия химической реакции.

Данные о зависимости коэффициента диффузии HCl в поликарбонате от температуры представлены ниже.

$T^\circ$	$D_{\text{eff HCl}}, 10^{-13}, \text{м}^2/\text{с}$	15	25	35	45
		2,0	4,8	9,7	23,0

Вычисленная с помощью уравнения Аррениуса энергия активации диффузии оказалась равной  $63 \pm 8 \text{ кДж/моль}$ ; энергия активации диффузии воды составляет  $59 \pm 8 \text{ кДж/моль}$ .

Найденные значения энергии активации были использованы для вычисления  $D_{\text{eff HCl}}$  и  $D_{\text{eff H}_2\text{O}}$  при  $85^\circ$  (температура гидролиза). Собственно получение тем или иным путем коэффициентов диффузии компонентов агрессивной среды в условиях реакций является одной из целей диффузионных измерений. Эти коэффициенты необходимы для численного решения системы диффузионно-кинетических уравнений, описывающих процесс деструкции блочного полимера.

На рис. 5 в качестве примера приведены экспериментальные и расчетные данные для деструкции поликарбонатного блока в соляной кислоте при  $85^\circ$ . Для расчета принимались значения  $D_{\text{eff HCl}} = 3,2 \cdot 10^{-11}$  и  $D_{\text{eff H}_2\text{O}} = -4,8 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ , полученные с использованием энергии активации диффузии HCl и  $\text{H}_2\text{O}$ . Как видно из рис. 5, применение эффективных значений коэффициентов диффузии молекул HCl и  $\text{H}_2\text{O}$  для расчета изменения молекулярной массы по сечению образца оказалось оправданным.

По нашему мнению, удовлетворительное описание кинетики деструкции

полимерных блоков с использованием эффективных коэффициентов диффузии компонентов агрессивной среды не может иметь общего характера.

В рассмотренном выше примере растворимость кислоты в полимере была такова ( $0,61$  моль/дм $^3$ ), что можно было пренебречь расходом кислоты на связывание с концевыми аминными группами [6], а глубина деструкции составляла всего  $1\text{--}2\%$ . Столь небольшое количество гидро-

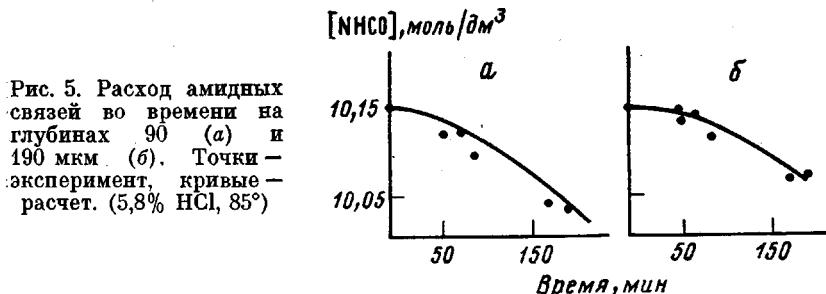


Рис. 5. Расход амидных связей во времени на глубинах  $90$  (а) и  $190$  мкм (б). Точки — эксперимент, кривые — расчет. ( $5,8\%$  HCl,  $85^\circ$ )

лизованных амидных групп практически не изменяет растворимостей и величин коэффициентов диффузии молекул HCl и H<sub>2</sub>O в полимерной матрице, хотя существенно сказывается, например, на механических свойствах. Указанные выше причины, по-видимому, и позволили описать кинетику деструкции полимерного блока с помощью простой модели диффузии.

Из сказанного понятно, насколько условный характер имеют расчетные кривые деструкции и константы скорости химических реакций, вычисляемые по этим кривым [6]. Естественно, что при деструкции в кинетическом режиме все указанные выше трудности отпадают, однако в реальных случаях для прогнозирования стойкости полимерных изделий проведение тщательного анализа правомочности использования в расчетах эффективных коэффициентов диффузии оказывается совершенно необходимым.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Разумовский Л. П., Маркин В. С., Заиков Г. Е., Родригес В. Х. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 6, с. 1357.
2. Разумовский Л. П., Маркин В. С., Родригес В. Х., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 7, с. 1671.
3. Crank J. The Mathematics of Diffusion. L.: Oxford University Press, 1956. 347 p.
4. Разумовский Л. П., Маркин В. С., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 8, с. 1718.
5. Роджерс К. Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М.: Мир, 1962, с. 475.
6. Разумовский Л. П. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1981. 20 с.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
22.IX.1982

УДК 541.64:542.954

#### НОВЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ТРИПТИЦЕНДИАМИНА-2,5

Микитаев А. К., Коршак В. В., Гурдалгизов Х. Х.,  
Прядко В. Н.

Возможность синтеза термостойких полимеров на основе триптицен-содержащих мономеров представляет значительный интерес. В литературе отсутствуют данные, относящиеся к использованию триптицендиамина-2,5