

формационно-чувствительной области спектра наблюдаются сильные изменения: полоса 903 см<sup>-1</sup> отсутствует, полоса 1240 см<sup>-1</sup> очень слабая, появляется дополнительное поглощение 970 (плечо), 990, 1032, 1118 см<sup>-1</sup>. Таким образом, получение ПОМ в вязкой среде существенно изменяет конформацию цепи, и это в свою очередь приводит к фибрillярной надмолекулярной структуре — спиральной форме ПОМ.

Следует отметить, что широкий конформационный набор в полимере вызван тем, что его формирование происходит в условиях, далеких от равновесия, что приводит к образованию диссипативной системы. В связи с этим любая морфологическая форма полимера (разумеется, кроме монокристалла) имеет конформационный набор, однако, характерный для определенной морфологии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Tadokoro H., Yasumoto T., Murahashi S., Nitta I. J. Polymer Sci., 1960, v. 44, № 5, p. 266.
2. Carazzolo G. A. J. Polymer Sci. A, 1963, v. 1, № 5, p. 1573.
3. Tadokoro H., Kobayashi M., Kawaguchi Y., Kobayashi A., Murahashi S. J. Chem. Phys., 1963, v. 38, № 3, p. 703.
4. Novak A., Whalley E. Trans. Faraday Soc., 1959, v. 55, № 9, p. 1484.
5. Джейл Ф. Х. Полимерные монокристаллы. М.: Химия, 1968.
6. Дехант И. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976.
7. Озерковский Б. В. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 4, с. 698.

Отделение Института химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
21.XII.1981

УДК 541.64:532.72

## АНОМАЛЬНЫЕ КРИВЫЕ КИНЕТИКИ СОРБЦИИ И ДИФФУЗИИ ФИКА

*Миркин М. А.*

Принято считать, что в большинстве полимеров отклонение от закона Фика возникает вследствие конечных скоростей структурных изменений под влиянием напряжений, возникающих до и во время сорбции и диффузии. В подобных случаях коэффициент диффузии зависит не только от концентрации, но и от времени. Растворимость ограничивается значительными, медленно релаксирующими напряжениями, особенно при повышенном гидростатическом давлении, противодействующему процессу сорбции.

Для полимерных материалов характерен широкий спектр времен релаксации напряжений, обусловленный различными модами. Суммарный процесс водопоглощения отражает релаксационные изменения структуры, происходящие в пределах шкалы времени, определяемой температурой, гидростатическим давлением и свойствами системы полимер — сорбат.

Для нормальной фиковской кривой, наблюдавшейся при малых градиентах концентрации диффундирующего вещества, перепадах температур и давлений временная характеристика водопоглощения  $q$  удовлетворяет линейному дифференциальному уравнению первого порядка. Решением такого уравнения при постоянных начальных условиях является зависимость, не имеющая точки перегиба. Об этом свидетельствует первая производная по времени — положительная, убывающая на всем интервале изменения  $\tau$ .

Для описания аномальной кривой, имеющей точку перегиба, воспользуемся следующим дифференциальным уравнением кинетики сорбции

$$\frac{dq}{d\tau} = \gamma(q_p - q) + \varphi(\tau)(q_p - q), \quad (1)$$

где член  $\varphi(\tau)$  будет характеризовать реакцию полимерной мембраны на проникновение диффундирующего вещества.

В связи с тем, что процесс набухания полимерных мембран, используемых в реальных условиях, стремится к равновесному состоянию, выберем функцию  $\varphi(\tau)$  следующего вида:

$$\varphi(\tau) = \frac{f'(\tau)}{f(\tau)} \leq 1, \quad (2)$$

где  $f(\tau)$  – аппроксимирующий многочлен,  $f'(\tau)$  – его производная. Тогда, уравнение (1) с учетом уравнения (2) примет вид

$$\frac{dq}{d\tau} = \left[ \gamma + \frac{f'(\tau)}{f(\tau)} \right] (q_p - q)$$

Его решение, при постоянных начальных условиях, выражается следующей зависимостью:

$$q = q_p \left[ 1 - \frac{f(\tau)}{f(0)} \exp(-\gamma\tau) \right], \quad (3)$$

где  $f(0)$  – значение аппроксимирующего многочлена при  $\tau=0$ ,  $q_p$  – количество воды в мембране при достижении состояния, близкого к равновесному,  $\gamma$  – константа скорости.

Для конкретизации аппроксимирующего многочлена воспользуемся графиком экспериментальной кривой (рисунок) [1]. На представленной кривой S-образного типа можно выделить два участка: начальный, на котором выполняются закономерности Фиковской диффузии, и последующий, характеризующий отклонения от нее. В этом случае удобна следующая зависимость  $f(\tau)$ :

$$f(\tau) = (1 + \alpha\tau^m)^{-1},$$

где  $m$  – действительное число,  $\alpha$  – константа, размерность которой  $1/\tau^m$ .

Подставляя выражение  $f$  в уравнение (3), получим аналитическое выражение аномальной кривой

$$q = q_p [1 - (1 + \alpha\tau^m)^{-1} \exp(-\gamma\tau)] \quad (4)$$

Если для нормальной кинетической кривой достаточно задать одну точку, через которую проходит искомая функция, то для аномальной кривой, как видно из последнего выражения, требуется выбор трех точек, определяемых числом параметров, и решение системы алгебраических уравнений вида

$$q_i = q_p [1 - (1 + \alpha\tau_i^m)^{-1} \exp(-\gamma\tau_i)],$$

где  $\tau_i$  – фиксированные моменты времени,  $i=1, 2, 3$ .

Для получения простых формул, позволяющих рассчитать параметры  $\alpha$ ,  $\gamma$  и  $m$ , удобно следующее соотношение между заданными точками  $\tau_1 = -2\tau_2 = 4\tau_3$ . В этом случае формула, определяющая зависимость  $\gamma$ , примет вид

$$\gamma = (1/\tau_2) [\ln(q_p - q_2)/q_p + \ln(1 + \alpha\tau_2^m)] \quad (5)$$

Подставляя найденное значение  $\gamma$  в следующее уравнение системы, получим уравнение для  $\alpha$

$$\alpha\tau_2^{2m}\alpha^2 - 2b\tau_2^m\alpha + c = 0,$$

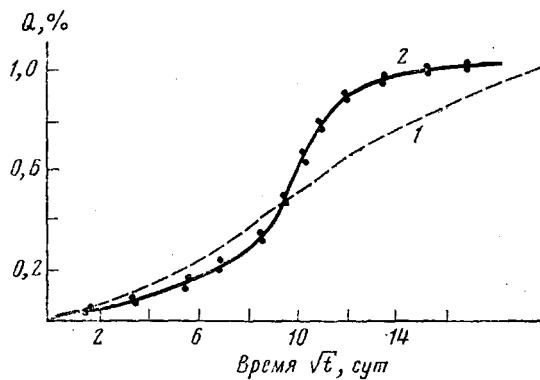
$$\text{где } a = (q_p - q_2)^2; b = 2^{m-1}q_p(q_p - q_1) - (q_p - q_2)^2;$$

$$c = (q_p - q_2)^2 - q_p(q_p - q_1)$$

Откуда

$$\alpha = (b - \sqrt{b^2 - ac}) / a\tau_2^m \quad (6)$$

Выбор отрицательного значения корня связан с физическими представлениями о процессе.



Временная зависимость водопоглощения изотактического ПП при давлении  $6 \cdot 10^4$  кПа и 293 К; точки – эксперимент, 1 – расчет по выражению (9), 2 – расчет по выражению (8)

Для определения параметра  $m$  можно воспользоваться последним уравнением системы с учетом уравнений (5) и (6). Однако нахождение решения трудоемко. Поэтому воспользуемся приближенной оценкой параметра  $m$ , которая следует из выражения (6), обозначив  $\alpha\tau_2^m = \xi$ . Тогда из неравенства  $b - (b^2 - ac)^{1/2} < a\xi$  следует

$$2^m \geq Z, \quad m \geq \frac{\ln Z}{\ln 2},$$

где

$$Z = \frac{(q_p - q_s)^2 (1 + 2\xi) - q_p (q_p - q_s)}{q_p (q_p - q_s) \xi}$$

Для определения  $\xi$  воспользуемся двумя точками, находящимися на начальных участках теоретической Фикковской кривой  $(\bar{q}_s, \gamma_\Phi)$  и  $(q_s, \gamma_n)$ . В качестве  $\gamma_n$  выберем значение, получаемое по формуле (6) при  $\alpha=0$ ,  $\tau=\tau_s$ . Тогда

$$\xi = [q_p \exp(-\gamma_n \tau_s) - (q_p - \bar{q}_s)] (q_p - \bar{q}_s)^{-1}, \quad (7)$$

где  $\bar{q}_s = q_p [1 - \exp(-\gamma_\Phi \tau_s)]$ ,  $\gamma_\Phi = (1/\tau_{0.5}) \ln 0.5$ ,  $\tau_{0.5}$  – время достижения  $0.5q_p$ .

В качестве примера приведем расчет аномальной кривой кинетики сорбции полимерной мембранны из изотактического ПП высокого давления, представленной на рисунке. Толщина мембранны 0,2 см, диаметр 8 см, температура 293 К и гидростатическое давление 600 атм. По осям отложены корень квадратный из времени и относительный привес в процентах.

Выберем следующие точки:  $(q_1=0.9, \tau_1=144)$ ;  $(q_2=0.33, \tau_2=72)$ ;  $(q_3=-0.2, \tau_3=36)$  и  $q_p=1$ . По формулам (5) и (7) определяем  $\gamma_n=0.00556$ ,  $\gamma_\Phi=0.00729$ ,  $\bar{q}_s=0.23$ . Подставляя найденные значения в уравнение (7), получим  $\xi=0.05$ . Затем находим  $Z=70$  и  $m=6$ . Подставляя их в уравнение (6), получим значение  $\alpha=36 \cdot 10^{-14}$ . Тогда  $\gamma$  находим из выражения (5);  $\gamma=0.0053$ . Таким образом, аналитическое выражение рассматриваемой кривой примет вид

$$q = 1 [1 - (1 + 36 \cdot 10^{-14} \tau^6)^{-1} \exp(-0.0053 \tau)] \quad (8)$$

В качестве сравнения приведем формулу для расчета кривой, получаемой по Фикковской теории

$$q = 1 [1 - \exp(-0.00729 \tau)] \quad (9)$$

На рисунке представлены теоретические кривые, построенные по выражениям (8) и (9). Как видно из представленных результатов, теоретическая кривая, рассчитанная по уравнению (8), недостаточно точно согла-

суется с экспериментальной лишь на начальном участке, в то время как фиксовская кривая как на начальном, так и на конечном.

Выражение (4) можно использовать для определения точек перегиба S-образной кривой, отделяющих аномальный участок. В этих точках  $d^2q/d\tau^2=0$ . Находя вторую производную и приравнивая ее нулю, получим следующее уравнение:

$$\alpha^2 [(m+1)(m+4\gamma)] \tau^{2m} + \alpha [8\gamma(m+\gamma) - m(m-1)] \tau^m + 4\gamma^2 = 0$$

Это выражение можно упростить, отбрасывая малые члены

$$\alpha^2 (m+1)m\tau^{2m} - \alpha(m-1)m\tau^m + 4\gamma^2 = 0$$

и, находя корни квадратного уравнения, определить две точки перегиба

$$\tau_{1,2} = \left[ \frac{m(m-1) \mp \sqrt{m^2(m-1)^2 - 16m(m+1)\gamma^2}}{2m(m+1)\alpha} \right]^{1/m} \quad (10)$$

В рассматриваемом примере было найдено, что  $m=6$ ,  $\alpha=36 \cdot 10^{-14}$ ,  $\gamma=-0,0053$ . Подставляя эти значения в выражение (10) получим:  $\tau_1=6^2$ ,  $\tau_2=10,5^2$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Миркин М. А. Механика полимеров, 1976, № 6, с. 1112.

Ленинградский государственный университет  
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию  
30.XII.1981

УДК 541.64:547.553.1

## О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ *n*-ФЕНИЛЕНДИАМИНА С АМИДНЫМ РАСТВОРИТЕЛЕМ

*Ротенберг Ю. Б., Емелин Е. А., Гренкова Т. В.*

Ранее [1, 2] мы рассмотрели влияние некоторых побочных химических процессов на ММ ароматических полиамидов, получаемых поликонденсацией диаминов с дихлорангидридами в амидных и амидно-солевых растворителях. В связи с тем, что в литературе [3] имеются данные о взаимодействии ароматических диаминов с амидными растворителями по реакции аминолиза амидной связи, представляло интерес оценить возможность протекания этого взаимодействия при синтезе ароматических полиамидов на основе *n*-фенилендиамина (*n*-ФДА), являющегося одним из наиболее основных ароматических диаминов.

Исследовали взаимодействие *n*-ФДА с ДМАА, содержащим хлористый литий, т. е. с растворителями, которые обычно используют для получения ароматических полиамидов [4]. Реакция аминолиза ДМАА сопровождается образованием диметиламина — монофункционального соединения, обладающего высокой реакционной способностью по отношению к дихлорангидриду и приводящего к обрыву растущих полимерных цепей.

Глубину протекания реакции аминолиза оценивали по количеству образовавшегося диметиламина после выдержки *n*-ФДА в растворе амидного растворителя при различной температуре. Результаты исследований приведены в табл. 1. Как видно, во всех опытах независимо от типа растворителя после выдержки раствора *n*-ФДА диметиламин обнаружен не был. Следовательно, в выбранных условиях реакция *n*-ФДА с ДМАА, в том числе и в присутствии соли, по крайней мере с выходом от теоретически возможного до 0,04% в ДМАА и до 0,2% в ДМАА+LiCl (чувствительность используемых методов), не протекает.