

УДК 541.64:546.21:532.77

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ВОДЫ В ПОЛИАМИДАХ  
ПО ТЕОРИИ ФЛОРИ — ХАГГИНСА**

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

Исследована зависимость растворимости воды от строения полиамида (от полиамида на основе  $\alpha$ -пирролидона до ПА-12). Обработку экспериментальных и литературных данных проводили по методу групповых вкладов, эмпирическому методу и на основании теории Флори — Хаггинса. Анализ показал, что теория Флори — Хаггинса позволяет с хорошей точностью предсказывать влагопоглощение незамещенных полiamидов при различных значениях  $p/p_0$ . Применимость данной теории к замещенным полiamидам требует дополнительных подтверждений. Для расчета параметра растворимости полимеров предложено использовать значение энергии когезии амидных групп, равное 90,7 кДж/моль.

Исследование растворимости воды в полимерах представляет как практический (прогнозирование влагостойкости), так и теоретический интерес (нахождение термодинамических параметров системы полимер — растворитель).

Известно, что растворимость воды в полiamидах (ПА) является некоторой функцией содержания амидных групп в макромолекуле: чем выше отношение  $[CONH] : [CH_2]$  для структурного звена, тем больше влагопоглощение [1]. В настоящее время существует три основных подхода к оценкам растворимости воды в полимерах: метод групповых вкладов, эмпирический метод и анализ данных на основании теории Флори — Хаггинса.

В методе групповых вкладов [2] каждой функциональной группе приписывают способность связывать определенное количество молекул воды, поэтому, зная структурную формулу полимера, можно рассчитывать его влагопоглощение при различных активностях  $p/p_0$  паров воды. Мы применили метод групповых вкладов к данным по сорбции воды пленками ПА-6 и ПА-12. Экспериментальные значения растворимости  $S_{\text{эксп}}$  и расчетное  $S_p$  представлены в табл. 1, из которой видно, что для ПА-6 расчетные значения растворимости превышают экспериментальные в ~2 раза, для ПА-12 — в ~6—7 раз.

Таким образом, метод групповых вкладов в случае ПА предсказывает влагопоглощение весьма грубо.

Примером эмпирического подхода к расчету гигроскопичности полимеров может служить работа [3]. На основе анализа большого числа экспериментальных данных авторы установили, что при 100%-ной влажности между содержанием воды в полимерах  $S$  (вес. %) и параметром растворимости полимера  $\delta_2$  существует зависимость

$$S = 5,22 \cdot 10^{-14} \delta_2^{10,6} \quad (1)$$

Эта формула применима для полимеров с  $\delta_2 > 9,5$  (кал/см<sup>3</sup>)<sup>0,5</sup>. Величину  $\delta_2$  вычисляют из значений энергии когезии  $E_{\text{ког}}$  или мольной константы притяжения

$$F = (E_{\text{ког}} \cdot \bar{V}_2)^{0,5} \quad (2)$$

по формуле [4]

$$\delta_2 = \left( \frac{E_{\text{ког}}}{\bar{V}_2} \right)^{1/2} = \frac{F}{\bar{V}_2}, \quad (3)$$

где  $\bar{V}_2$  — парциальный мольный объем полимера.

Таблица 1

Расчетные (метод групповых вкладов) и экспериментальные данные по растворимости воды в ПА ( $T = 25^\circ$ )

$p/p_0$	$S \cdot 10^2, \text{ г/г}$			
	ПА-6		ПА-12	
	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет
0,3	2,5	5,6	0,4	3,2
0,5	4,3	8,0	0,7	4,6
0,7	6,8	12,0	1,1	6,9
0,9	10,5	23,9	—	—

\* Растворимость воды приводится с учетом доступности (степени кристалличности полимера).

Таблица 2

Расчетные значения параметра растворимости для ряда полимеров

Полимер	$\delta_2, (\text{кал}/\text{см}^3)^{0,5}$					
	[3]	Ван-Кревелен [2]	Хофтицер, Ван-Кревелен [2]	Смолл [4]	Хой [5]	Фёдорс [6]
Ацетат целлюлозы	11,5	10,02 *	10,02 *	9,27	8,45	—
ПЭТФ	10,5	10,4	10,0	10,7	10,95	—
ПММА	11,3	9,15	9,1	8,9	9,0	—
ПВХ	9,55	9,65	9,65	9,55	9,45	—
ПАН	12,7	13,6	13,3	12,7	11,4	—
ПА-6	11,32	12,4	13,7	—	—	11,54 *
ПА-548	11,14	12,18 *	13,4 *	—	—	11,39 *
ПА-12	9,93	10,56 *	11,3 *	—	—	10,27 *

\* Значения рассчитаны нами с использованием, приводимых авторами величин  $E_{\text{ког}}$ .

В работе [3] отмечено, что при расчете  $\delta_2$  были использованы значения  $E_{\text{ког}}$  отдельных групп, приводимые Ван-Кревеленом [2]. Однако, как показывает табл. 2, полученные в этой работе значения  $\delta_2$  отличаются не только от данных Ван-Кревелена, но и от данных других авторов [2, 4–6]. Возможно, что в работе [3] были сделаны какие-то поправки при расчете величины  $\delta_2$ , но этот вопрос в статье не обсуждался. В силу различия величин  $\delta_2$ , приводимых Ван-Кревеленом и в работе [3], расчет влагопоглощения полиамидов по формуле (1) дает неудовлетворительное согласие с экспериментом. Например, если вместо значения  $\delta_2=11,32$  ( $\text{кал}/\text{см}^3)^{0,5}$  использовать 12,4 ( $\text{кал}/\text{см}^3)^{0,5}$  (табл. 2), то величина растворимости воды в ПА-6 изменится с 14,9 до 37,4 %.

В ряде работ делалась попытка предсказать растворимость воды в полимерах исходя из теории Флори – Хаггинса, согласно которой изменение химического потенциала растворителя  $\Delta\mu$  выражается уравнением (при  $\bar{V}_1/\bar{V}_2=0$ )

$$\frac{\Delta\mu}{RT} = \ln p/p_0 = \ln(1-\varphi_2) + \varphi_2 + \chi_1 \varphi_2^2, \quad (4)$$

где  $\varphi_2$  — объемная доля полимера, а  $\chi_1$  — безразмерный параметр Флори – Хаггинса.

В частности, полагалось [7], что  $\frac{\partial\Delta\mu}{\partial\varphi_2} = 0$  при  $p/p_0 \rightarrow 1$ , тогда, дифференцируя уравнение (4) и учитывая, что

$$\chi_1 = \frac{\bar{V}_1(\delta_1 - \delta_2)^2}{RT}, \quad (5)$$

авторы получили

$$\varphi_1 = \frac{0,5RT}{\bar{V}_1(\delta_2 - \delta_1)^2} \quad (6)$$

где  $\bar{V}_1$  — парциальный мольный объем сорбата, а  $\delta_1$  — его параметр раство-

римости. Однако расчет  $\varphi_1$  по уравнению (6) для систем ПА – вода не дает удовлетворительной корреляции между экспериментальными и расчетными данными. Так, растворимость воды в ПА-12 ( $p/p_0=1$ ) составляет 2–4% [8, 9], а расчет (в зависимости от выбранного значения  $\delta_2$ ) дает значения 9,5–12%.

Штарквезер использовал уравнение (4) для описания изотерм сорбции воды ПА-6,6 и ПА-610 [10]. Для указанных объектов, а также для ПА на основе  $\alpha$ -пиролидона [11] (табл. 3) в довольно широком диапазоне давлений паров воды получено хорошее постоянство безразмерного параметра  $\chi_1$ , что указывает на возможность использования выражения (4) при описании сорбции воды ПА.

Таким образом, в случае применимости уравнения (4) к системе полимер – сорбат задача прогнозирования влагопоглощения сводится к опре-

Таблица 3  
Зависимость параметра Флори – Хаггинса от  $p/p_0$  ( $T = 25^\circ$ )

$p/p_0$	$\chi_1$		
	ПА на основе $\alpha$ -пиролидона *	ПА-6	ПА-12
0,1	—	1,45	3,36
0,2	—	1,50	3,36
0,3	1,08	1,53	3,37
0,4	1,14	1,56	3,40
0,5	1,16	1,60	3,40
0,6	1,18	1,62	3,34
0,7	1,20	1,61	3,32
0,8	1,19	1,60	3,29
0,9	1,19	1,59	—
Среднее $\bar{\chi}_1 = 1,16$		$\bar{\chi}_1 = 1,56$	$\bar{\chi}_1 = 3,36$

\* Значения рассчитаны нами с учетом кристалличности полимера; структурная формула звена —[CONH(CH2)7]nCOO-.

делению параметра  $\chi_1$  и к вычислению по этому уравнению объемной доли воды в полимере при различных давлениях паров воды. Параметр же  $\chi_1$ , характеризующий сродство полимера к растворителю, рассчитывается по уравнению (5) без учета некомбинаториальной энтропии смешения.

В работе использовали пленки ПА-12<sup>1</sup> толщиной 60–100 мкм ( $\bar{M}_n = 12\,000$ ). Сорбционные измерения проводили на весах Мак-Бена (чувствительность кварцевой спирали 1,64 мм/мг). Доступность амидных групп молекулам воды определяли методом изотопного H→D-обмена [12, 13]. Данные по сорбции воды пленками ПА-6 приведены нами в работе [14].

В табл. 3 представлены значения  $\chi_1$  для ПА-6 и ПА-12, вычисленные из сорбционных кривых с помощью уравнения (4). Как видно из таблицы, параметр  $\chi_1$  практически не зависит от активности паров воды, что указывает на правомерность применения уравнения Флори – Хаггинса к описанию сорбции воды указанными ПА. Для большей наглядности на рис. 1 представлены экспериментальные данные и расчетные сорбционные кривые с соответствующими средними значениями параметра  $\bar{\chi}_1$ . При всех расчетах предполагалось, что объемы воды и полимера складываются по аддитивной схеме.

Представляет интерес сравнить значения параметра  $\chi_1$ , получаемые из сорбционных данных, с вычисленными по уравнению (5). При нахождении  $\chi_1$  из уравнения (5) необходимо знать величины  $\delta_1$ ,  $\delta_2$  и  $\bar{V}_1$ . Параметр растворимости  $\delta_1$  определяется довольно точно по уравнению (3) ( $\delta_1 = 23,5$  (кал/см<sup>3</sup>)<sup>0,5</sup>),  $\delta_2$  можно вычислить по аддитивной схеме, зная вклады отдельных функциональных в энергию когезии<sup>2</sup>. Расчетные значения энер-

<sup>1</sup> Авторы выражают благодарность Л. Г. Райзу (Научно-производственное объединение «Пластик») за предоставленные образцы.

<sup>2</sup> Вкладом концевых групп COOH и NH<sub>2</sub> можно пренебречь.

тии когезии для  $\text{CH}_2$ -групп, приводимые разными авторами, практически одинаковы (4,91 кДж/моль), значения же  $E_{\text{ког}}$  для амидных групп сильно различаются 59,82 кДж/моль (Ван-Кревелен), 33,28 кДж/моль (Фёдорс). В табл. 4 представлены величины параметра  $\chi_1$  для ряда ПА, вычисленные из сорбционных данных (первая колонка) и по формуле (5) с использованием  $E_{\text{ког}}^{\text{CONH}}$ , приводимых различными авторами. Как видно из таблицы, расчетные значения  $\chi_1$  сильно завышены, что, по нашему мнению, связано с большой неопределенностью величины  $E_{\text{ког}}^{\text{CONH}}$ . Если для расчетов взять  $E_{\text{ког}}^{\text{CONH}}$  равной 90,7 кДж/моль, то наблюдается хорошее совпадение расчетных (пятая колонка) и экспериментальных величин  $\chi_1$ .

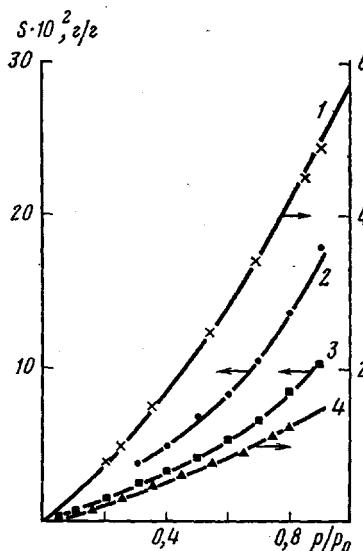


Рис. 1

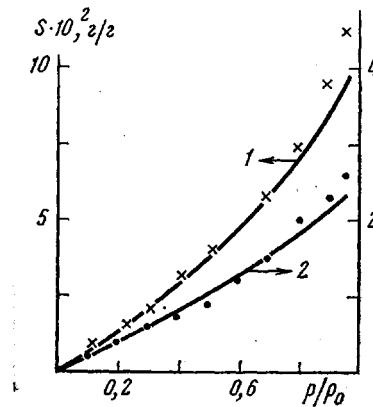


Рис. 2

Рис. 1. Экспериментальные данные (точки) и расчетные кривые сорбции воды в ПА-12 (1), ПА-6 (2), ПА на основе  $\alpha$ -пирролидона [11] (3) и ПА-6, 10 [10] (4). Кривые рассчитаны с использованием средних значений  $\chi_1$  (табл. 3 из работы [10])

Рис. 2. Экспериментальные данные (точки) и расчетные кривые сорбции воды в ПА-548 [16] (1) и сополимере (50%  $N,N'$ -диизобутилгексаметиленесебацинамид + 50% ПА-6, 10 [19] (2).  $T=25^\circ\text{C}$ . При расчетах изотерм сорбции использовали значения  $\chi_1=1,71$  и 2,89 соответственно

Используя значение  $E_{\text{ког}}^{\text{CONH}}=90,7$  кДж/моль, был рассчитан параметр  $\chi_1$  для ряда систем ПА – вода. Из данных, представленных в табл. 5 и на рис. 2, видно, что с помощью этих значений по уравнению (4) можно с довольно высокой точностью предсказывать растворимость воды в ПА при различных давлениях паров. При этом погрешность в определении растворимости не превышает разброса между данными различных авторов. Например, для ПА-6,6 ( $p/p_0=0,9$ ) и ПА-12 ( $p/p_0=1$ ) значения растворимости, приводимые в литературе, колеблются в интервалах 10,7–13,0 и 2,1–4,0%, а расчетные значения составляют соответственно 10,6 и 1,7%.

Поскольку в литературе имеются сведения сорбции воды  $N$ - и  $N,N'$ -замещенными ПА [19, 20], имеет смысл проверить применимость теории Флори – Хаггинса для оценки растворимости воды и в этих соединениях. При вычислении параметра  $\chi_1$  значения  $F_{\text{CON}}$  и  $V_{\text{CON}}$  находили по формулам

$$F_{\text{CON}} = F_{\text{CONH}} - F_{\text{H}} \quad (7)$$

$$V_{\text{CON}} = V_{\text{CONH}} - V_{\text{H}} \quad (8)$$

Если в уравнения (7) и (8) подставить значения  $F_a=68,5 \frac{(\text{кал}\cdot\text{см}^3)^{0,5}}{\text{моль}}$ ,

$V_{\text{CONH}}=24,9$  и  $V_{\text{H}}=3,3 \text{ см}^3/\text{моль}$ , приводимые в работе [6], то для  $F_{\text{CON}}$  и  $V_{\text{CON}}$  получаются соответственно величины  $667,6 \frac{(\text{кал}\cdot\text{см}^3)^{0,5}}{\text{моль}}$  и  $21,6 \text{ см}^3/\text{моль}$

/моль, а  $E_{\text{конг}}^{\text{CONH}}=85,7 \text{ кДж}/\text{моль}$ . Рассчитанные параметры  $\chi_1$  представлены в табл. 5. Из данных таблицы и рис. 2 можно сделать вывод, что сорбция

воды N- и N,N'-замещенными полиамидаами так же удовлетворительно описывается с помощью уравнения (4).

Не противоречат теории Флори – Хаггинса и данные, полученные в результате исследования зависимости растворимости воды в ПА-12 от температуры. Определенные из изостер сорбции (рис. 3) значения парциальной теплоты смешения были сопоставлены со значениями  $\Delta\bar{H}_1$ , рассчитанными согласно теории по уравнению

$$\Delta\bar{H}_1 = RT\chi_1\varphi_2^2 \quad (9)$$

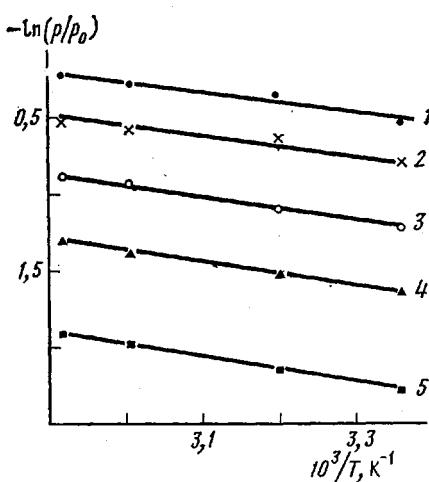


Рис. 3. Изостеры сорбции при содержании воды в ПА-12 0,85 (1); 0,6 (2); 0,4 (3); 0,25 (4) и 0,14 вес. % (5)

системы ПА-12 – вода таким различием, по-видимому, можно пренебречь. Действительно, найденное экспериментально значение парциальной энталпии смешения составляет  $(6,3 \pm 2,1) \text{ кДж}/\text{моль}$ , а расчетное – 7,9 кДж/моль, т. е. между результатами имеется хорошее соответствие.

Таким образом, анализ экспериментальных материалов и большого числа литературных данных показывает, что наилучшие результаты при прогнозировании растворимости воды в незамещенных полиамидах получаются, если использовать теорию Флори – Хаггинса. При данном подходе полагается, что параметр  $\chi_1$ , получаемый экспериментально, определяется только энталпийей смешения, а вклад некомбинаториальной энтропии смешения мал. Подобное допущение не имеет общего характера, но в частном случае систем ПА – вода, очевидно, справедливо и позволяет, используя

Таблица 4

Экспериментальные и расчетные значения  $\chi_1$

Полимер	$\chi_1$				рассчитано нами $(E_{\text{конг}}^{\text{CONH}} =$ $= 90,7 \text{ кДж}/\text{моль})$
	эксперимент	Ван-Кревелен	Хофтицер, Ван-Кревелен	Фёдорс	
ПА на основе $\alpha$ -пирролидона	1,16	3,17	2,29	3,86	1,07
ПА-6	1,57	3,76	2,89	4,29	1,58
ПА-6,6	1,46	3,76	2,89	4,29	1,58
ПА-6,10	2,18	4,37	3,59	4,74	2,27
ПА-12	3,36	5,05	4,48	5,28	3,22

Таблица 5

Расчетные и экспериментальные данные по растворимости воды в ПА  
при различных  $p/p_0$  ( $T = 25^\circ$ )

Полимер	Степень кристалличности	$\chi_1$	$p/p_0$	$S \cdot 10^{-2}$ , г/г		Литера- тура
				экспери- мент	расчет	
ПА-6	32 *	1,58	1,0	15,6	13,1	[8] [15]
	55 *	—	0,6	8,5	5,6	
ПА-6	56	—	0,9	13,6	10,6	[16]
			0,6	6,0	5,6	
			0,4	3,4	3,3	
			0,2	1,7	1,5	
ПА-6	42	—	1,0	16,4	13,1	[17]
			0,9	13,7	10,6	
			0,6	7,0	5,6	
			0,4	4,8	3,3	
			0,2	2,0	1,5	
ПА-6,6	57	1,58	1,0	16,7	13,1	[10]
			0,9	13,0	10,6	
			0,6	6,1	5,6	
			0,4	4,1	3,3	
			0,2	1,5	1,5	
ПА-6,6	37	—	0,9	10,7	10,6	[18]
			0,6	5,5	5,6	
			0,4	3,2	3,3	
			0,2	1,6	1,5	
ПА-6,6	41 *	—	1,0	16,9	13,1	[8]
ПА-7	46*	1,95	0,6	4,3	3,9	[15]
ПА-8	44*	2,27	0,6	3,5	2,6	[15]
ПА-6,10	40 *	2,27	1,0	5,9	5,1	[8]
ПА-9	35 *	2,55	0,6	2,3	1,9	[15]
ПА-10	30 *	2,80	0,6	1,8	1,5	[15]
ПА-11	25 *	3,02	0,6	1,2	1,2	[15]
ПА-12	21 *	3,22	1,0	2,1	1,7	[8]
ПА-12	45	—	1,0	4,0	1,7	[9]
		—	0,6	2,1	1,0	
		—	0,4	1,6	0,6	
		—	0,2	0,8	0,3	
ПА-12	24	—	0,9	2,5	1,5	[16]
			0,6	1,1	1,0	
			0,4	0,8	0,6	
			0,2	0,4	0,3	
$N,N'$ -Дизогексаметилен- себацинамид **	—	3,33	0,9	2,7	1,3	[19]
			0,7	1,8	1,0	
			0,5	1,2	0,7	
N-Изобутилгексаметилен- себацинамид	—	2,89	0,9	5,1	2,2	[19]
			0,7	3,4	1,7	
			0,5	2,1	1,1	
N-Метил-ПА-10,10 (55% CONH-групп метилировано)	—	2,95	1,0	3,1	2,3	[20]
			0,81	2,4	1,8	

\* Степень кристалличности оценивали по плотности.

\*\* Степень кристалличности замещенных ПА принимали равной нулю.

зуя значения  $\chi_1$ , вычисляемые по уравнению (5), предсказывать растворимость воды в алифатических полиамидах.

Применимость данной теории к замещенным ПА требует дополнительных доказательств, поскольку степень кристалличности (более справедливо — доступность) в цитируемых работах не определялась.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник по пластическим массам. М.: Химия, 1975, т. 2, с. 254.
2. Ван-Кревелен Д. В. В кн.: Свойство и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976. 414 с.
3. Чалых Т. И., Гриццова Л. А., Чуйкова Л. Ф. Кожев.-обувн. пром-сть, 1979, № 9, с. 50.
4. Small P. A. J. Appl. Chem., 1953, v. 3, № 1, p. 71.
5. Hoy G. L. J. Paint Technol., 1970, v. 42, № 1, p. 76.
6. Van-Krevelen D. W. Properties of Polymers. Their Estimation and Correlation with Chemical Structure. Amsterdam – Oxford – N. Y.: Elsevier Sci. Publ. Company, 1976. 620 р.
7. Манин В. Н., Громов А. Н. Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации. Л.: Химия, 1980. 247 с.
8. Коршак В. В., Фрунзе Т. М. Синтетические гетероцепные полиамиды. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 523 с.
9. Asada T., Inoue K., Onogi S. Polymer J., 1976, v. 8, № 1, p. 21.
10. Starkweather H. W. J. Appl. Polymer Sci., 1959, v. 2, № 5, p. 129.
11. Лебедева В. Н., Холоденко Б. В., Андрианова Г. П. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 19, № 6, с. 474.
12. Маркин В. С. Автореф. канд. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1974. 21 с.
13. Разумовский Л. П., Маркин В. С., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 7, с. 1671.
14. Разумовский Л. П., Маркин В. С., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 8, с. 1718.
15. Михайлов Н. В., Шейн Т. И., Горбачева В. О., Топчубашева В. Н. Высокомолек. соед., 1959, т. 1, № 2, с. 185.
16. Андрианова Г. П., Чалых А. Е., Лебедева В. И. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 19, № 5, с. 386.
17. Inoue K., Hoshino S. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1976, v. 14, № 8, p. 1513.
18. Hunt D. G. Polymer, 1980, v. 21, № 5, p. 495.
19. Dole M., Faller I. L. J. Amer. Chem. Soc., 1950, v. 72, № 1, p. 414.
20. Baker W. O., Fuller C. S. J. Amer. Chem. Soc., 1943, v. 65, № 6, p. 1120.
21. Scatchard G. Trans. Faraday Soc., 1937, v. 33, p. 160.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
– 19.III.1983

## STUDY OF SOLUBILITY OF WATER IN POLYAMIDES ACCORDING FLORY-HUGGINS THEORY

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

### Summary

The dependence of solubility of water on the structure of polyamide (from polyamide on the basis of  $\alpha$ -pyrrolidone to PA-12) has been studied. The experimental and literature data have been treated using the method of group contributions, empiric method and Flory-Huggins theory. The analysis shows that Flory-Huggins theory permits to predict with good accuracy the absorption of moisture by unsubstituted polyamides for various  $p/p_0$  values. The possibility to apply this theory to substituted polyamides requieres additional confirmments. For calculation of the parameter of solubility of polymers it is proposed to use the value of energy of cohesion of amide groups being equal to 90.7 kJ/mol.