

УДК 541.64:532.72

## ДИФФУЗИЯ СПИРТОВ В ПОЛИАМИДЫ

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

Исследована диффузия метилового и этилового спиртов в полиамидные пленки ПК-4 и ПА-12. Определены коэффициенты диффузии и установлена их зависимость от концентрации. Рассмотрено различие в использовании понятий «степень кристалличности» и «доступность» при вычислении растворимостей. Показано, что доступность ПК-4 молекулам воды и этилового спирта составляет соответственно 0,6 и 0,3. Найдено, что растворимость сорбата в полиамидах возрастает в ряду  $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{OH}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и падает при переходе от ПК-4 к ПА-12.

Ранее нами было показано, что можно прогнозировать влагопоглощение полиамидов (ПА) с помощью уравнения Флори – Хаггинса [1]

$$\frac{\Delta \mu}{RT} = \ln p/p_0 = \ln \varphi_1 + \varphi_2 + \chi_1 \varphi_2^2, \quad (1)$$

где индексы 1 и 2 относятся соответственно к параметрам сорбата и полимера,  $\chi_1$  – безразмерный параметр Флори – Хаггинса

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

Здесь  $\varphi$  – объемная доля,  $\bar{V}$  – парциальный мольный объем ( $\bar{V}_1 \gg \bar{V}_2$ ),  $\delta$  – параметр растворимости. Представляет интерес выяснить, применима ли данная теория для предсказания растворимости других растворителей в ПА. С этой точки зрения наиболее удобны спирты, поскольку для них методом изотопного  $\text{H} \rightarrow \text{D}$ -обмена можно определить доступность полимера, а сопоставление закономерности диффузии в системах ПА – вода и ПА – спирт позволяет проследить за характером зависимости коэффициентов диффузии от размера молекулы. Данная работа посвящена количественному исследованию процессов сорбции в системах ПА – спирты.

Использовали полиамидные пленки ПК-4 и ПА-12<sup>1</sup> (табл. 1), которые предварительно кипятили в течение 5 ч в дистиллированной воде в атмосфере аргона для удаления примесей. Продувку аргоном проводили во избежание термоокислительной деструкции.

Сорбционные измерения проводили на весах Мак-Бена; чувствительность кварцевой спирали 1,27 мг/мм. Зависимость коэффициента диффузии от концентрации сорбата исследовали интервальным методом, а сами коэффициенты рассчитывали по уравнению [2]

$$\frac{P_t}{P_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp \left( -\frac{\pi^2 D t}{l^2} \right), \quad (3)$$

где  $P_t$  и  $P_\infty$  – соответственно изменение веса пленки к моменту времени  $t$  и в состоянии сорбционного равновесия. В качестве дейтериирующих агентов использовали  $\text{CH}_3\text{OD}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ . ИК-спектры образцов записывали на приборе ИКС-22.

Прежде чем приступить к рассмотрению данных по сорбции спиртов ПА, остановимся на различии в понятиях «степень кристалличности» и «доступность» при вычислении растворимостей  $S$  низкомолекулярных веществ в полимерах. Так как диффузия молекул сорбата происходит только

<sup>1</sup> Авторы благодарят Л. Г. Раиза (НПО «Пластик») за предоставленные образцы ПА-12.

по аморфным участкам полимера,  $S$  часто рассчитывают по формуле

$$S = \frac{m}{V(1-n)}, \quad (4)$$

где  $m$  — масса сорбата,  $V$  — геометрический объем сорбента,  $n$  — степень кристалличности.  $n$  определяют по формуле [1]

$$n = \frac{C - C_a}{C_k - C_a}, \quad (5)$$

где  $C$  — измеряемый показатель некоторого свойства полимера,  $C_a$  и  $C_k$  — значения этого показателя для чисто аморфного и чисто кристаллического полимеров.

Под  $C$  можно подразумевать плотность полимера [3], интенсивность тех или иных линий поглощения в ИК-спектре [4, 5] или рефлексов на рентгенограмме [6, 7], прозрачность и т. п. [8].

В зависимости от химической природы и размеров молекул сорбата реальный объем полимера, в котором растворен сорбат, может быть больше объема аморфной фазы (если в процессе сорбции идет растворение кристаллических участков) или меньше его. В тех случаях, когда молекулы полимера и сорбата содержат способный обмениваться атом водорода, реальный (доступный) объем может быть определен методом изотопного  $H \rightarrow D$ -обмена с использованием меченого дейтерием сорбата [9, 10].

В табл. 1 представлены значения доступности при  $25^\circ$  для систем ПА — вода [11] и ПА — спирт. Из приведенных в таблице данных видно, что с увеличением размеров молекул доступность как ПК-4, так и ПА-12 падает. Например, доступность ПК-4 при переходе от воды к этиловому спирту понижается с 0,6 до 0,32.

Все значения растворимости, приводимые ниже, получены нами, исходя из понятия доступности, а не степени кристалличности. На рис. 1 представлены изотермы сорбции этанола и метанола в ПК-4 и ПА-12, а также литературные данные [12] по сорбции метанола в ПА марки АК 60/40 (60% гексаметилендиадипинамида + 40% капролактама). Хорошее постоянство безразмерного параметра  $\chi_1$  (табл. 2) указывает на возмож-

Таблица 1

Некоторые характеристики исследуемых полимеров

Полимер	Структурное звено	$\frac{10^{-3}}{M_n}$	[CONH], моль/л	[CH <sub>2</sub> ] : [CONH]	$\rho_a$ , г/см <sup>3</sup>	Доступность		
						вода	метанол	этанол
ПК-4	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CONH	9,0	10,1	5	1,084	0,6	0,52	0,32
ПА-12	(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> CONH	11,0	5,1	11	0,99	0,57	0,51	0,32
ПА-12	(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> CONH	13,0	5,1	11	0,99	0,71	0,63	0,45

Таблица 2

Значения  $\chi_1$  при различных  $p/p_0$  для ряда систем ПА — спирт

$p/p_0$	$\chi_1$			
	ПК-4		ПА-12	
	метанол	этанол	метанол	этанол
0,1	1,38	1,63	0,91	1,58
0,2	1,34	1,66	0,89	1,51
0,3	1,28	1,70	0,85	1,43
0,4	1,26	1,70	0,84	1,42
0,5	1,25	1,70	0,85	1,39
0,6	1,25	1,72	0,88	1,37
0,7	1,26	1,74	0,92	1,38
0,8	1,30	1,74	0,95	1,40
Среднее	1,29	1,70	0,89	1,43

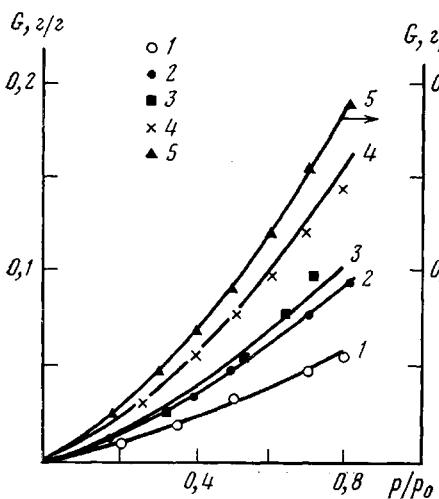


Рис. 1

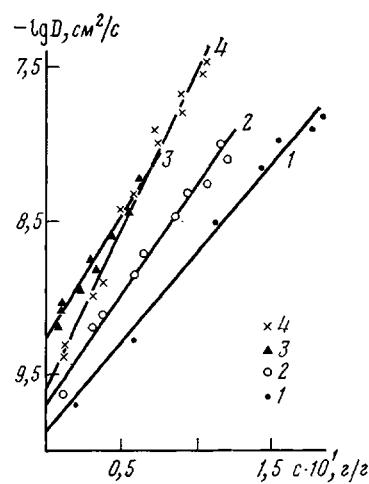


Рис. 2

Рис. 1. Экспериментальные данные (точки) и расчетные кривые сорбции метанола (1–3) и этанола (4, 5) полиамидами: ПА-12 (1, 5), ПК-4 (2, 4) и АК 60/40 (3). Кривые рассчитаны с использованием средних значений параметра  $\chi_1$ .

Рис. 2. Зависимости коэффициента диффузии  $C_2H_5OH$  (1, 2) и  $CH_3OH$  (3, 4) в ПК-4 (1, 4) и ПА-12 (2, 3) от концентрации спирта

ность использования уравнения (1) при описании сорбции спиртов полиамидами. Для большей наглядности на рис. 1 наряду с экспериментальными данными приведены расчетные сорбционные кривые с соответствующими средними значениями параметра  $\chi_1$ . Представляет интерес сравнить значения  $\chi_1$ , полученные экспериментально и вычисляемые по уравнению (2).

Для систем ПА – вода<sup>2</sup> мы показали, что экспериментальные и расчетные значения  $\chi_1$  близки между собой. Это позволило предсказывать растворимость воды в различных ПА по их структурной формуле. Аналогичные расчеты, проведенные на системах ПА – спирт, дали неудовлетворительные результаты. Так, для системы ПК-4 – метанол экспериментальные и расчетные значения  $\chi_1$  составляют соответственно 1,29 и 0,22. Возможно, это различие связано с тем, что теория Флори – Хаггинса учитывает только часть энтропии смешения – комбинаторную. В реальных же системах полностью беспорядочное расположение молекул невозможно из-за их взаимодействия, приводящего к каким-то преимущественным расположениям. Вклад энтропии, обусловленный взаимодействием, учитывается некомбинаторной составляющей энтропии. Поскольку величина  $\chi_1$ , рассчитываемая из сорбционных измерений, является термодинамическим параметром взаимодействия, а величина, рассчитываемая по уравнению (2), представляет только его часть, не отражающую термодинамического средства, Флори предложил ввести дополнительный параметр  $\chi_s$  [1], обусловленный некомбинаторной энтропией смешения.

Однако рассчитать  $\chi_s$  независимыми методами и, следовательно, предсказать растворимость сорбата в полимере крайне сложно. Введение  $\chi_s$  дает качественное объяснение причин, вызывающих различие в расчетных и экспериментальных значениях.

В более поздних работах [14, 15] Хансен для учета особенностей взаимодействия в системе полимер – сорбат ввел в параметр растворимости вклад каждого типа взаимодействия – дисперсионного  $d$ , диполь–дипольно-

<sup>2</sup> При расчетах  $\delta_2 = (E_k / \bar{V}_2)^{1/2}$  использовали значения энергии когезии  $E_k^{\text{CONH}} = 91$  и  $E_k^{\text{CH}_2} = 4,93$  кДж/моль,  $\delta_1$  – табличные значения [13].

Таблица 3

Коэффициенты диффузии воды и спиртов ( $D_{c=0}$ ) в ПК-4 и ПА-12 при 25°

Полимер	Сорбат	$D_c = 0 \cdot 10^{10} \text{ см}^2/\text{с}$		$\alpha \cdot 10^2, \text{ г/г}$
		эксперимент	расчет	
ПА-12	$\text{H}_2\text{O}$	40,0	—	—
	$\text{CH}_3\text{OH}$	5,5	5,6	0,35
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1,9	1,8	0,35
ПК-4	$\text{H}_2\text{O}$	7,0	—	—
	$\text{CH}_3\text{OH}$	2,5	2,5	0,48
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1,3	1,3	0,30

го и индукционного  $p$ , водородных связей  $h$ 

$$\delta = \sqrt{\frac{E_d + E_p + E_h}{V}} = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} \quad (6)$$

В результате этого уравнение (2) для вычисления параметра  $\chi$  приводится к виду [16]

$$\chi_1 = \frac{V_1}{RT} [(\delta_{d1} - \delta_{d2})^2 + (\delta_{p1} - \delta_{p2})^2 + (\delta_{h1} - \delta_{h2})^2] \quad (7)$$

Если бы значения  $\delta_d$ ,  $\delta_p$  и  $\delta_h$  для сорбата были точно установлены, то, записав уравнение (6) для трех растворителей, можно было бы найти  $\delta_{d1}$ ,  $\delta_{p2}$ ,  $\delta_{h2}$  для полимера и использовать для предсказания растворимости сорбата в соответствующем ПА. Однако в зависимости от способа расчета автор получает различающиеся значения. Особенно сильно это различие проявляется при вычислении величин  $\delta_p$ , и  $\delta_h$  для воды:  $\delta_{p1}=16,36-31,29$  и  $\delta_{h1}=34,15-42,74$  ( $\text{Дж}/\text{см}^3$ )<sup>0,5</sup>. В силу этого применимость предложенного Хансеном способа нахождения параметра  $\chi_1$  неоднозначна.

Таким образом, в рамках теории Флори — Хаггинаса провести количественную корреляцию между растворимостью различных веществ в ПА и структурной формулой последних не представляется возможным.

Теперь перейдем к рассмотрению зависимости коэффициентов диффузии от природы молекул сорбата и концентрации последних в ПА.

Результаты экспериментов представлены на рис. 2. Видно, что зависимость  $D$  от концентрации спирта хорошо описывается функцией вида

$$D = D_{c=0} e^{\alpha c}, \quad (8)$$

где  $\alpha$  — константа, примерно одинаковая для всех исследуемых систем (табл. 3). Как и следовало ожидать [17—19], значения коэффициентов диффузии  $D_{c=0}$ , полученные путем экстраполяции функции  $D(c)$  к нулевой концентрации, зависят от размера диффундирующих молекул (табл. 3). Согласно работе [19], для неразветвленных молекул коэффициент диффузии связан с их размером следующим уравнением:

$$D_{c=0} = \frac{D_{\text{H}_2\text{O}}^0}{(n+1)^{\gamma+1}}, \quad (9)$$

где  $D_{\text{H}_2\text{O}}^0$  — коэффициент диффузии первого члена гомологического ряда (воды);  $\gamma$  — постоянная, характеризующая свойства диффундирующей среды;  $n$  — количество  $\text{CH}_2(\text{CH}_3)$ -групп в молекуле.

Для ПК-4 и ПА-12  $D_{c=0}$  соответственно равны  $7 \cdot 10^{-10}$  и  $4 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $\gamma=0,5$  и  $1,85$ .

Кроме того, как следует из табл. 3, для систем ПА — спирт, как и для систем ПА — вода, характерно уменьшение  $D_{c=0}$  с увеличением отношения  $[\text{CONH}] : [\text{CH}_2]$ .

Таким образом, результаты исследования показывают, что растворимость сорбата в ПА возрастает в ряду  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и падает при

переходе от ПК-4 к более гидрофобному ПА-12. Следует также отметить, что хотя получаемые согласно теории Флори – Хаггинаса расчетные значения  $\chi$  отличаются от экспериментальных, данная теория позволяет предсказывать вид изотермы сорбции, если известна растворимость вещества при каком-либо одном давлении пара.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978. 544 с.
2. Kokes R. J., Long F. A., Hoard J. L. J. Chem. Phys., 1952, v. 20, № 11, p. 1711.
3. Wlochowicz A., Jeziorny A. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1973, v. 11, № 11, p. 2719.
4. Schneider B., Schmidt P., Wichterle O. Collect. Czechosl. Chem. Commun., 1962, v. 27, № 8, p. 1749.
5. Новак И. И., Сучков В. А., Иванова Е. А. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 12, с. 2742.
6. Larose P. J. Text. Inst. Trans., 1961, v. 52, № 5, p. 532.
7. Ebner D., Plästvärlden, 1969, B. 19, № 5, S. 43.
8. Безрук Л. И., Горюховский Г. А., Липатов Ю. С. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 6, с. 1434.
9. Puffr R., Šebenda J. Collect. Czechosl. Chem. Commun., 1964, v. 29, № 1, p. 75.
10. Разумовский Л. П., Маркин В. С., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 7, с. 1671.
11. Разумовский Л. П., Маркин В. С., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 8, с. 1718.
12. Васенин Р. М., Чернова И. В. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 10, с. 1763.
13. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976. 414 с.
14. Hansen C. M. J. Point Technol., 1967, v. 39, № 505, p. 104.
15. Hansen C. M., Skarup K. J. Point Technol., 1967, v. 39, № 511, p. 511.
16. Van Krevelen D. W. Properties of Polymers. Their Estimation and Correlation with Chemical Structure, Amsterdam – Oxford – N. Y.: Elsevier Scientific Publishing Co., 1976. 620 р.
17. Андрианова Г. П., Чалых А. Е., Лебедева В. И. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 5, с. 386.
18. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974. 269 с.
19. Чернова И. В., Васенин Р. М. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 9, с. 1704.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
25.VIII.1983

#### DIFFUSION OF ALCOHOLS INTO POLYAMIDES

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

#### Summary

Diffusion of methanol and ethanol into polyamide films PK-4 and PA-12 has been studied. Coefficients of diffusion and their dependence on concentration were determined. The difference of use of «crystallinity» and «accessibility» terms for calculation of solubilities is discussed. Accessibility of PK-4 for water and ethanol molecules was found to be equal to 0.6 and 0.3. The solubility in polyamides was shown to be increased in the  $H_2O-CH_3OH-C_2H_5OH$  range and to be decreased with transition from PK-4 to PA-12.