

УДК 541.64:542.954

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДОСТУПНОСТИ АЛИФАТИЧЕСКИХ
ПОЛИАМИДОВ АЦЕТОНУ**

Разумовский Л. П., Заиков Г. Е.

Предложен метод определения доступности алифатических полиамидов молекулам сорбата, не являющимся дейтериирующими агентами. В качестве модельной системы выбрана система полиамид-12 — CH_3COCH_3 . Найденные значения доступности были использованы для оценки растворимости ацетона в различных по структуре пленках полииамида. Изучена также зависимость коэффициентов диффузии от содержания ацетона в полииамиде.

В твердых полимерах всегда имеется неоднородность по структурным свойствам, поэтому при вычислении концентрации растворенного вещества необходимо определить долю объема образца, в которой происходит растворение. Для этого используют такие параметры, как степень кристалличности и доступность полимера.

Определение доступности основано на различии в скоростях некоторых химических реакций (гидролиза [1], ацетилирования [2]), протекающих в аморфной и кристаллической фазах. Так как константа скорости реакции в аморфной фазе много больше, чем в кристаллической, то наблюдается кажущееся запределивание скорости реакции при некоторой степени превращения. Долю функциональных групп прореагировавших к этому моменту времени называют доступностью. Она зависит от температуры, надмолекулярной структуры сорбента, химической природы и размеров молекул сорбата [3]. Поскольку доступность характеризует систему полимер — сорбат, а степень кристалличности только исходный полимер, использование параметра доступность более справедливо. Для полимеров с подвижными водородными атомами (таких, как полииамиды) удобным методом определения доступности является реакция изотопного $\text{H} \rightarrow \text{D}$ обмена [4]. Такой обмен в CONH -группе однозначно свидетельствует о доступности функциональной группы молекулам сорбата.

Таблица 1**Некоторые характеристики исследованных пленок ПА-12**

Тип пленки	Толщина l , мкм	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	Доступность ПА воде при p/p_0	
			0,2	1,0
I	44	1,3	0,10—0,15	0,53
II	64	1,1	0,10—0,15	0,57

Однако часто необходимо знать доступность полимера молекулам сорбата, не вступающим с ним в химическую реакцию. В связи с этим цель настоящей работы — разработка метода определения доступности полииамидов (ПА) таким молекулам. В качестве модельной системы была выбрана система полииамид-12 (ПА-12) — ацетон.

Использовали неориентированные пленки ПА-12 двух типов¹, различавшиеся по своей структуре. Образцы предварительно обрабатывали, как описано в работе [5]. Основные характеристики пленок представлены в табл. 1.

¹ Пленки I любезно предоставлены фирмой «Bayer» (ФРГ), II — Л. Г. Райзом из НПО «Пластик».

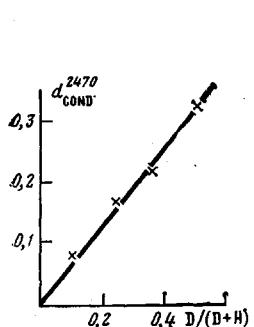


Рис. 1

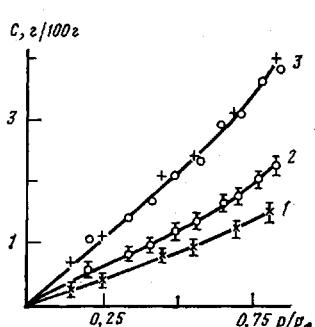


Рис. 2

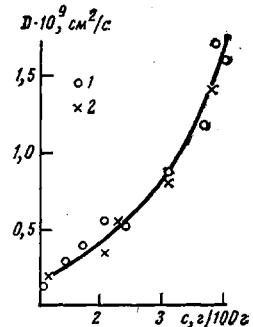


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость оптической плотности полосы 2470 см^{-1} d_{COND}^{2470} от изотопного соотношения в дейтериющей смеси; концентрация ацетона 92%; $l=40 \text{ мкм}$

Рис. 2. Изотермы сорбции ацетона ПА-12. Значения растворимости приведены без учета (1, 2), с учетом доступности (3). 1 — пленка I, 2 — II

Рис. 3. Зависимость коэффициентов диффузии от содержания ацетона в ПА, для пленок I (1) и II (2)

Доступность пленок определяли методом изотопного $\text{H}\rightarrow\text{D}$ обмена, по полосе поглощения COND-групп при 2470 см^{-1} [4]. Удобство работы в этой области частот заключается в том, что известен коэффициент экстинкции $\varepsilon_{\text{COND}}^{2470}=6,2 \text{ м}^2/\text{моль}$ и связь между глубиной обмена и концентрацией D_2O . Это позволяло понижать интенсивность полосы поглощения 2470 см^{-1} , используя при дейтерировании растворы $\text{D}_2\text{O}+\text{H}_2\text{O}$ различного изотопного состава, а следовательно, рассчитывать доступность пленок в широком диапазоне толщин. Специальными опытами было показано, что при дейтерировании растворами $\text{D}_2\text{O}+\text{H}_2\text{O}+\text{CH}_3\text{COCH}_3$, глубина обмена пропорциональна изотопному отношению $\text{D}:\text{H}$ (рис. 1). Длительность дейтерирования зависела от толщины образца и составляла 1–3 сут; продолжительность вакуумирования пленок перед записью ИК-спектра – 1–4 ч. ИК-спектры записывали на приборе ИКС-22.

ММ полимера определяли вискозиметрически в концентрированной H_2SO_4 при 20° [6].

Сорбционные измерения проводили на весах Мак-Бена; чувствительность кварцевой спиралы 1,27 мг/мм; навеска 80–120 мг. При расчете коэффициентов диффузии использовали известные решения уравнения диффузии [7].

Прежде чем приступить к определению доступности ПА-12 ацетону, рассмотрим зависимость доступности f от относительного давления пара p/p_0 . Известно [3], что чем выше p/p_0 , тем больше растворимость сорбата в полимере и тем выше доступность. Зависимость f от p/p_0 является следствием существования различной степени упорядоченности молекулярных цепей даже внутри аморфной фазы. Пуффр и Шебенда [8] на основе данных по сорбции поликарбоамидом паров воды предположили, что аморфную фазу можно представить состоящей из двух частей: чисто аморфной, доступной молекулам воды уже при $p/p_0=0$, равном нулю, и мезоморфной, увеличивающей свою доступность при росте относительного давления пара от 0 до 1; диапазон значений доступности $f_0 \leq f \leq f_{\text{макс}}$.

Учитывая сказанное, сравним значения доступности ПА воде при $p_{\text{D}_2\text{O}}/p_0 \rightarrow 0$, полученные из данных по изотопному обмену в парах D_2O и в растворе $\text{D}_2\text{O}+\text{сорбат}$ f_0' . Очевидно, что $f_0' \geq f_0$.

Действительно, если проникновение сорбата в полимерную матрицу сопровождается частичным разрушением мезоморфной фазы, то $f_0' > f_0$, так как часть мезоморфной фазы стала доступной молекулам воды при $p_{\text{D}_2\text{O}}/p_0=0$. В этом случае находимое из эксперимента нулевое значение доступности ПА воде равно максимальному значению доступности ПА сорбату $f_0' = f_{\text{макс}}^{\text{сорб}}$ (так как $p_{\text{D}_2\text{O}}:p_0=0$ и $p_{\text{сорб}}:p_0=1$).

Если пластифицирующим действием сорбата можно пренебречь, то доля чисто аморфной фазы не зависит от условий дейтерирования $f_0' = f_0 \geq f_{\text{макс}}^{\text{сорб}}$, т. е. максимальная доступность ПА сорбату, меньше или равна нулевой доступности ПА воде. Тогда для нахождения $f_{\text{макс}}^{\text{сорб}}$ имеет

смысл в качестве дейтерирующего агента использовать не тяжелую воду, а другие вещества с меньшим, чем у воды, значением f_0 . При этом необходимо, чтобы размер молекул дейтерирующего агента был обязательно меньше, чем молекул сорбата.

В табл. 1 приведены значения доступности пленок ПА-12 по отношению к воде. Доступность f к ацетону пленок обоих типов имеет следующие значения (смесь $D_2O +$ ацетон):

C_{D_2O} , вес.%	15,6	10,1	5,3
$f (I/II)$	0,43/0,50	0,40/0,51	0,38/0,48

Значения f_0' составляют $\sim 0,40$ для пленки I и $\sim 0,50$ для пленки II. Из данных, представленных в них, видно, что f_0 должна быть меньше, чем $f_0' = f_{\max}$. Следовательно, проводя дейтерирование образцов в растворах $D_2O + CH_3COCH_3$, с низким содержанием тяжелой воды, определяем доступность ПА ацетону.

То, что $f_{\max} \geq f_{\max}'$, скорее всего связано с двумя факторами: размерами молекул и различием растворимости воды и ацетона в полимерной матрице.

Далее представляло интерес апробировать полученные значения доступности на экспериментальных данных. С этой целью была изучена сорбция ацетона в пленки I и II. Изотермы сорбции представлены на рис. 2. Видно, что растворимость ацетона в ПА зависит от надмолекулярной структуры. Чтобы сопоставить изотермы сорбции, необходимо для каждой пленки найти значения f во всем исследованном диапазоне p/p_0 , а затем провести пересчет растворимостей на доступный объем. Однако это довольно длительная и трудоемкая операция, особенно определение доступности при p/p_0 , близких к нулю. Часто при сопоставлении изотерм сорбции достаточно пересчитать все растворимости на f_{\max} образца. Как и при сорбции воды ПА-12 [4], такой пересчет дал хорошие результаты: изотермы сорбции ацетона в пленки I и II совпадают. Из этого следует, что найденные для образцов значения доступности могут быть использованы для характеристики структурной неоднородности алифатических ПА.

Что касается самих изотерм, то они имеют вогнутый характер относительно оси абсцисс и описываются с помощью уравнения Флори – Хаггинса (при $\bar{V}_2 \gg \bar{V}_1$) [9]

$$\ln p/p_0 = \ln \varphi_1 + \varphi_2 + \chi_1 \varphi_2^2,$$

где \bar{V}_1 и \bar{V}_2 – парциальные мольные объемы, а φ_1 и φ_2 – объемные доли сорбата и полимера; χ_1 – безразмерный постоянный параметр Флори – Хаггинса.

Сказанное выше иллюстрируют данные, представленные в табл. 2 (χ_1 приблизительно постоянно во всем исследованном диапазоне значений p/p_0).

Несмотря на структурные различия, значения коэффициентов диффузии ацетона в пленки I и II практически одинаковые. Зависимость D от концентрации с ярко выражена и в изученном диапазоне концентраций изменяется почти в 10 раз (рис. 3).

Предложенный метод применим для оценки доступности алифатических ПА не только по отношению к ацетону, но и к другим веществам, не являющимся дейтерирующими агентами.

Таблица 2

Зависимость параметра Флори – Хаггинса от p/p_0

p/p_0	$C_{CH_3COCH_3}$, г/100 г	$\varphi_1 \cdot 10^2$	χ_1	p/p_0	$C_{CH_3COCH_3}$, г/100 г	$\varphi_1 \cdot 10^2$	χ_1
0,1	0,42	0,53	1,97	0,5	2,15	2,64	2,08
0,2	0,84	1,1	2,00	0,6	2,65	3,24	2,08
0,3	1,25	1,55	2,04	0,7	3,22	3,91	2,08
0,4	1,70	2,1	2,05	0,8	3,87	4,66	2,08

ЛИТЕРАТУРА

1. Nelson M. L. J. Polymer Sci., 1960, v. 43, № 142, p. 351.
2. Bhattacharyya N., Lokhande H. T. J. Appl. Polymer Sci., 1976, v. 20, № 4, p. 873.
3. Маркин В. С., Разумовский Л. П., Мусеев Ю. В., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 6, с. 1187.
4. Разумовский Л. П., Арцис М. И., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 11, с. 2419.
5. Разумовский Л. П., Родригес В. Х., Маркин В. С., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 8, с. 1732.
6. Griebl W., Zarate J. Plastverarbeiter, 1967, B. 18, № 3, S. 527.
7. Kokes R. J., Long F. A., Hoard J. L. J. Chem. Phys., 1952, v. 20, № 11, p. 1711.
8. Puffr R., Sebenda J. J. Polymer Sci. C, 1967, № 16, p. 79.
9. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978, с. 346.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
30.I.1984

USING OF ISOTOPIC EXCHANGE METHOD FOR DETERMINATION OF ACCESSIBILITY OF ALIPHATIC POLYAMIDES FOR ACETONE

Razumovskii L. P., Zaikov G. Ye.

Summary

The method of determination of accessibility of aliphatic polyamides for sorbate molecules being not deuterating agents is proposed. As a model system the polyamide-12 - CH_3COCH_3 system has been chosen. The found values of accessibility were used for evaluation of solubility of acetone in polyamide-12 films of various structure. The dependence of coefficients of diffusion on acetone content was also studied.