

согласуется с данными Зухра [2], нашедшего, что при аминолизе *n*-нитрофенилацетата выход продукта замещения составляет всего  $3,2 \cdot 10^{-5}$  моль %.

Таким образом, согласно полученным данным, одна из возможных причин довольно интенсивного обрыва цепи при поликонденсации 2,4-динитрофениловых диэфиров с диаминами заключается в значительном вкладе конкурентной реакции нуклеофильного замещения по сравнению с соответствующими монозамещенными аналогами.

ПА синтезировали в среде ГМФА и диоксана при  $30^\circ$  ( $c=0,6$  моль/л), как описано в работе [1], ПУ — в среде ДМФА при  $110^\circ$ , как описано в работе [11]. Полученные полимеры экстрагировали ацетоном в аппарате Сокслета (12 ч), растворяли в ГМФА, обрабатывали хлористым бензоилом в присутствии ТЭА (0,5 моль + 0,5 моль/моль звеньев) вновь экстрагировали и переосаждали 2 раза из раствора в ГМФА в ацетон.

Модельные 2,4-динитроанилины получали взаимодействием 2,4-динитрофторбензола с соответствующими аминами в среде ДМФА при  $30^\circ$ .

УФ-спектры снимали на приборе «Specord UV-VIS» (ГДР). Приведенные вязкости ПГИА измерены в ГМФА, ПУ — в *м*-крезоле при  $25^\circ$ ,  $c=0,5$  г/дл.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кацарава Р. Д., Харадзе Л. П., Авалишвили Л. М., Картвелишвили Т. М., Заалишвили М. М. Изв. АН ГССР. Сер. хим., 1980, т. 6, № 3, с. 215.
2. Suhr H. Ber., 1964, v. 97, № 12, p. 3268.
3. Hanabusa K., Miwa Y., Kondo K., Takemoto K. Makromolek. Chem. Rapid Commun., 1980, B, 1, № 7, S. 433.
4. Kirby A. J., Jencks W. P. J. Amer. Chem. Soc., 1965, v. 87, № 14, p. 3217.
5. Ullman F., Nadai G. Ber., 1908, v. 41, № 9, p. 1870.
6. Визгергт Р. В. Журн. общ. химии, 1960, т. 30, № 10, с. 3440.
7. Kumler W. D. J. Amer. Chem. Soc., 1946, v. 68, № 7, p. 1184.
8. Menger F. M., Smith J. H. J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, № 11, p. 3824.
9. Bond P. M., Moodie R. B. J. Chem. Soc. Perkin II, 1976, № 3, p. 679.
10. Bannet J. F., Morath R. J. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, № 19, p. 5051.
11. Кацарава Р. Д., Картвелишвили Т. М., Заалишвили М. М. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 6, с. 460.

Институт молекулярной биологии  
и биологической физики АН ГССР

Поступила в редакцию  
18.VII.1985

УДК 532.72:541.64:546.212

#### СОРБЦИЯ И ДИФФУЗИЯ ВОДЫ В АРОМАТИЧЕСКИХ И АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДАХ

Чалых А. Е., Краков В. Э.

Несмотря на схожесть элементного состава и природы полярных групп, ароматические и алифатические ПА резко отличаются по структуре, релаксационным, реологическим и другим физико-химическим свойствам [1]. Очевидно, что для этих классов ПА должны наблюдаться определенные различия и в сорбционно-диффузационном поведении по отношению к воде, которая всегда присутствует в окружающей среде и существенно влияет на прочностные и деформационные свойства материалов. Однако до настоящего времени изучению сорбции и диффузии воды в ароматических ПА в отличие от алифатических [2] уделялось недостаточное внимание. Известны лишь отрывочные данные о коэффициентах диффузии  $D$  воды при  $298$  и  $373\text{ K}$  ( $\bar{D}=10^{-15}$  и  $10^{-12}\text{ m}^2/\text{с}$  соответственно) и заключение о том, что «равновесное количество поглощенной влаги не зависит от температуры и составляет для всех фенилонов 9—10 вес. %» [1].

Цель настоящей работы — изучение сорбции в диффузии воды в ароматическом ПА при различных температурах в широком диапазоне относительных влажностей.

Исследовали ароматический ПА фенилон (ФС-1), полученный поликонденсацией изофтальевой кислоты с *m*- и *n*-фенилендиаминами, взятыми в соотношении 7 : 1 соответственно. Образцы ФС-1 в виде пленок толщиной 60–80 мкм отливали на тефлоновой подложке из 5%-ного раствора в ДМФА. Пленки сушили до постоянного веса при нормальных условиях, а затем вымачивали в воде в течение 10 сут. Такая методика приготовления позволяла получать образцы, остаточное содержание ДМФА в которых по данным масс-термического анализа <0,01%. Плотность фенилона, измеренная гидростатическим методом, 1,329 г/см<sup>3</sup>. По данным рентгеноструктурного анализа, все исследованные образцы аморфны. Сорбционные измерения проводили на

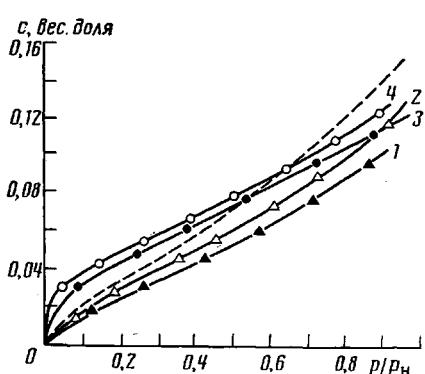


Рис. 1

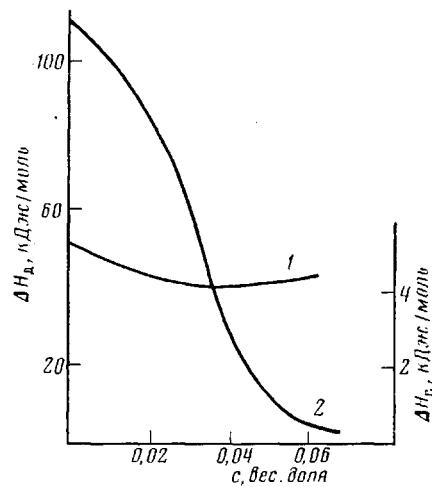


Рис. 2

Рис. 1. Изотермы сорбции (1, 2) и десорбции (3, 4) воды фенилоном ФС-1 при 288 (2, 4) и 308 К (1, 3). Штриховая линия — изотерма сорбции воды ПА-6 при 293 К [4]

Рис. 2. Парциальные энталпии растворения воды в фенилоне ФС-1, рассчитанные из изотерм сорбции (1) и десорбции (2)

вакуумных весах Мак-Бена (чувствительность кварцевых спиралей 0,7–0,8 мг/мм) в интервале температур 288–318 К интервальным методом. Кинетика сорбции при  $p/p_n \leq 0,6$  фиксовская, при  $p/p_n > 0,7$  псевдонармальная. Здесь  $p$  — парциальное давление паров воды,  $p_n$  — давление насыщенного пара. Методика расчета  $D$  по кинетическим кривым сорбции не отличалась от описанной в работе [3].

На рис. 1 приведены типичные изотермы сорбции и десорбции паров воды ФС-1. Для сравнения на том же рисунке показаны изотермы сорбции для алифатического полиамида ПА-6, заимствованные из работы [4]. Можно видеть, что как для алифатических, так и для ароматических ПА изотермы сорбции имеют сigmoidальный вид, характерный для полярных полимерных сорбентов. Сорбционная емкость  $S$  фенилона во всем интервале  $p/p_n$  существенно ниже, чем ПА-6. С понижением температуры  $S$  возрастает. Обращает на себя внимание факт несовпадения изотерм сорбции и десорбции при всех исследованных температурах.

На рис. 2 показаны концентрационные зависимости парциальных энталпий растворения воды в ФС-1, рассчитанных из изотерм сорбции  $\Delta H_s$  и десорбции  $\Delta H_d$  с помощью уравнения Гиббса — Гельмгольца. В характере этих зависимостей наблюдается принципиальное различие: в то время как  $\Delta H_s$  слабо зависит от  $c$  (выраженной как весовая доля сорбата в растворе) и не превышает 5 кДж/моль,  $\Delta H_d$  отражает процесс локализованной сорбции молекул воды на амидных группах. Можно видеть, что по мере заполнения полярных центров молекулами сорбата значения

$\Delta H_d$  убывают со 110 кДж/моль при  $c < 0,01$  до 5 кДж/моль для  $c \geq 0,06$ . Следует отметить, что при исследовании сорбции паров воды ПА-6 в диапазоне температур 290–323 К  $\Delta H_c \approx 0$  [5], хотя тип изотермы однозначно свидетельствует о процессе локализованной сорбции.

Применение метода групповых вкладов [6] для оценки сорбционной емкости фенилонна показало, что в отличие от алифатических ПА (от ПА-2 до ПА-6) [2, 4], для которых наблюдается удовлетворительное согласие между расчетными и экспериментальными данными, для ароматических ПА расчетные значения  $S$  существенно больше экспериментально наблюдаемых. Аналогичный эффект наблюдается для алифатических ПА от ПА-8 до ПА-12. Объяснить этот факт можно либо неправомерностью предположения о равной доступности амидных групп аморф-

**Таблица 1**  
**Параметры уравнения (1) для системы вода – фенилон ФС-1**

Параметр *	Значение параметра, рассчитанное по изотермам	
	сорбции	десорбции
$\sigma \cdot 10^2$ , тор $^{-1}$	0,573	0,665
$\Delta H_{cm}$ , кДж/моль	5,8	6,1
$c_m \cdot 10^2$ , вес. доля	3,1	3,5
$K$ , тор $^{-1}$	0,508	6,35
$\Delta H_d$ , кДж/моль	40	130

\* Значения  $\sigma$ ,  $c_m$  и  $K$  взяты при 288 К;  $\Delta H_{cm}$  — теплота смешения сорбата с фенилоном,  $\Delta H_d$  — теплота локализованной сорбции молекул воды на амидных группах.

ной фазы, либо уменьшением гидратного числа функциональной группы с ростом длины алкильного участка макромолекулы или при замене их на арильные.

Описанные закономерности можно интерпретировать в рамках модели «двойной» сорбции [7]. Согласно этой модели, объемное заполнение полярного полимера полярным сорбатом происходит одновременно по двум механизмам: локализованной сорбции молекул воды на амидных группах, формально описываемой уравнением Лэнгмюра, и по растворению сорбата в полимере, свойственному идеальным растворам и удовлетворяющему закону Генри. Аналитическое выражение изотермы сорбции в этом случае имеет вид

$$c = \sigma p + c_m K p / (1 + K p), \quad (1)$$

где  $c$  — концентрация сорбированной воды;  $c_m$  — предельная концентрация воды в гидратных оболочках амидных групп;  $\sigma$  — коэффициент растворимости Генри;  $K$  — константа равновесия реакций образования и разрушения локализованного комплекса вода — амидная группа. Константы уравнения (1), рассчитанные по экспериментальным данным (изотермам сорбции и десорбции) методом нелинейной регрессии, приведены в табл. 1. Можно видеть, что в процессе цикла сорбции — десорбции увеличивается коэффициент растворимости воды, возрастает емкость гидратных оболочек амидных групп, резко увеличивается (в 5–10 раз) константа равновесия. При этом теплота смешения сорбата с фенилоном, рассчитанная по температурной зависимости  $\sigma(T)$  с учетом теплоты конденсации воды ( $\Delta H_k = 44,3$  кДж/моль [8]), остается практически неизменной и равной  $\Delta H_c$ , тогда как теплота локализованной сорбции молекул воды на амидных группах, найденная из зависимости  $K(T)$ , убывает со 130 до 40 кДж/моль и близка к  $\Delta H_d$  при  $c \rightarrow 0$ .

Полученные данные свидетельствуют о том, что в пределах одного цикла сорбции — десорбции незначительно увеличиваются доля свободного объема и доступность амидных групп и, что более существенно, происходят мелкомасштабные изменения конформаций макромолекул ароматического ПА, способствующих установлению термодинамически более выгодной конфигурации во взаимном расположении амидных групп, арильных радикалов и молекул воды.

Из кинетических кривых сорбции были получены коэффициенты диффузии  $D$  воды в фенилоне. Концентрационная зависимость  $D$  для ФС-1, как и в случае ПА-6 [9], аппроксимируется эмпирическим уравнением

$$D = D_0 \exp(\alpha c), \quad (2)$$

где  $D_0$  и  $\alpha$  — постоянные, значения которых приведены в табл. 2. Сопоставление значений  $D_0$  и  $\alpha$  для ФС-1 и ПА-6 показывает, что  $D$  в ароматическом ПА меньше, чем в алифатическом.

Таблица 2

**Параметры концентрационной зависимости коэффициентов диффузии воды в ароматическом ПА фенилон ФС-1 и алифатическом ПА-6**

$T, K$	$D_0 \cdot 10^{14}, m^2/s$	$\alpha$	$E_a^*, kJ/mol$
288	0,95	15,4	
298	1,82	14,9	54±3
308	4,10	17,7	
298 **	6,05	31,1	-

\* Величина  $E_a$  получена из температурной зависимости  $D_0$ , равного  $D(c)$  при  $c \rightarrow 0$ .

\*\* Использовали экспериментальные данные  $D(c)$  для ПА-6, приведенные в работе [9].

тическом ПА меньше, чем в алифатическом. При этом характер концентрационной зависимости  $D(c)$  для фенилона менее выражен, что обуславливается незначительной пластификацией водой матрицы ФС-1.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Соколов Л. Б., Герасимов В. Д., Савинов В. М., Беляков В. К. Термостойкие ароматические полiamиды. М.: Химия, 1975.
2. Разумовский Л. П., Маркин В. С., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 4, с. 675.
3. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы исследования. М.: Химия, 1979, с. 261.
4. Puff R., Šebenda J. J. Polymer Sci. C, 1967, v. 16, p. 79.
5. Asada T., Onogi Sh. J. Colloid Sci., 1963, v. 18, № 8, p. 784.
6. Van-Krevelen D. B. Структура и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976, с. 304.
7. Enderby D. H. Trans. Faraday Soc., 1955, v. 51, № 385, p. 106.
8. Грэг С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. 2-е изд. М.: Мир, 1984, с. 262.
9. Лебедева В. Н. Дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. М.: Моск. технол. ин-т легкой пром-сти, 1980. 282 с.

Институт физической химии  
АН СССР

Поступила в редакцию  
19.VII.1985