

УДК 541.64:532.77

## ДИФФУЗИЯ ВОДЫ В ФЕНИЛОН С4

Разумовский Л. П., Заиков Г. Е.

Исследована диффузия воды в ароматический ПА марки фенилон С4. Показано, что изотерма сорбции воды описывается уравнением Лэнгмюра. Концентрация воды, необходимая для заполнения поверхности макромолекулярным слоем, соответствует концентрации амидных групп в доступном объеме (доступность определяли методом Н→D-обмена). Сорбционно-диффузионные характеристики фенилона сопоставлены с аналогичными данными для алифатических ПА.

В последнее время наряду с увеличением выпуска алифатических ПА наблюдается рост производства ароматических термостойких ПА. На эксплуатационные характеристики ароматических ПА влияют многие факторы, но один из важнейших — их способность поглощать воду. Так, при содержании влаги в фенилоне ~10% вдвое понижается твердость и предел текучести при сжатии, заметно ухудшаются диэлектрические свойства [1].

Однако в отличие от алифатических ПА, изученных довольно подробно, работ, посвященных исследованию сорбционно-диффузионных свойств ароматических ПА, сравнительно мало [1—4], и они носят отрывочный и противоречивый характер. Так, по данным работы [4], влагопоглощение фенилона при 25° и 100%-ной влажности равно 2,7%, а по данным работы [2], уже при влажности 65% эта величина составляет 5,1%.

Цель настоящей работы — изучение диффузии воды в ароматические ПА и сопоставление полученных результатов с аналогичными данными для алифатических ПА.

Использовали пленки ароматического ПА марки фенилон С4 ( $l=40\text{--}50\text{ мкм}$ ,  $\rho=1,35\text{ г/см}^3$ ), представляющего собой сополимер *n*- и *m*-фенилендиаминов с дихлорангидридами тере- и изофталевой кислотой и синтезированного методом эмульсионной поликонденсации. Пленки любезно предоставлены НПО «Пластик».

Для исследования структурной неоднородности полимера был применен метод изотопного Н→D-обмена, давший хорошие результаты при изучении алифатических ПА [5, 6]. ИК-спектры образцов записывали на приборе ИКС-22.

Сорбционные измерения проводили на весах Мак-Бена при 25° (чувствительность кварцевой спираль 1,27 мг/мм; навеска 65 мг). При расчете коэффициентов диффузии  $D$  использовали известные решения уравнения диффузии [7].

Поскольку принцип определения доступности  $f$  методом изотопного Н→D-обмена был подробно описан ранее в работах [5, 8], здесь мы остановимся лишь на вычислении коэффициента экстинкции  $\epsilon$  полосы поглощения 2520 см<sup>-1</sup>. Эта полоса появляется при дейтерировании CONH-групп фенилона и соответствует валентным колебаниям COND-групп. По сравнению с алифатическими ПА полосы поглощения CONH- и COND-групп в фенилоне сдвинуты в область больших частот соответственно с 2480 до 2520 и с 3300 до 3370 см<sup>-1</sup>. Так как в нашем распоряжении имелись пленки фенилона толщиной только 40—50 мкм,  $\epsilon_{\text{COND}}$  находили следующим образом. Дейтерируя образцы в чистой D<sub>2</sub>O, определяли оптическую плотность  $d$  полосы 3370 см<sup>-1</sup>, соответствующую недоступным воде CONH-группам. Оптическую плотность полосы 2520 см<sup>-1</sup> при таких условиях эксперимента найти нельзя из-за сильного сигнала COND-групп. Ее определяли, дейтерируя образцы в 19%-ном водном растворе D<sub>2</sub>O (мол. %), а затем пересчитывая полученные значения  $d_{\text{COND}}^{2520}$  на  $d$ , соответствующие дейтерированию в чистой D<sub>2</sub>O. Зная значения  $d_{\text{COND}}^{2520}$  и  $d_{\text{COND}}^{3370}$ , для ряда пленок с различной доступностью строили зависимость  $d_{\text{COND}}^{3370}$  от  $d_{\text{COND}}^{2520}$  (рис. 1). При этом на оси абсцисс отсекался отрезок, равный

$$d_{\text{COND}}^{2520} = \epsilon_{\text{COND}}^{2520} c_0 l, \quad (1)$$

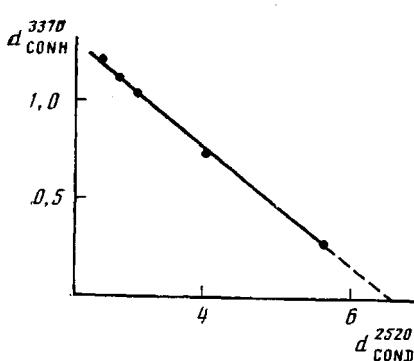


Рис. 1. Зависимость  $d_{CONH}^{3370}$  от  $d_{COND}^{2520}$

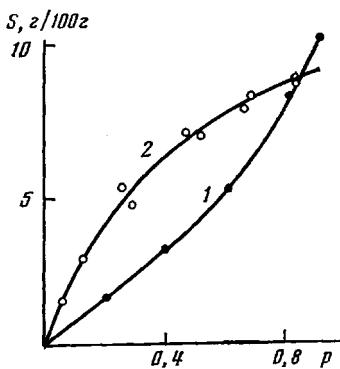


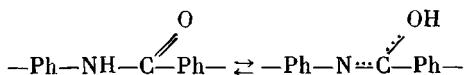
Рис. 2. Изотермы сорбции воды  
ПА-6 (1) [5] и фенилоном С4  
(2)

где  $c_0$  – общая концентрация амидных групп в фенилоне, равная 11,34 моль/л. Так как  $l$ ,  $c_0$  и  $d$  нам известны, то из уравнения (1) можно найти  $\varepsilon_{COND}^{2520} = 1,25 \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{моль}$ . Пленки с различной доступностью получали, варьируя температуру действования. Ниже приведено изменение доступности фенилона с температурой.

$T^\circ$	16,5	25	63	77	88	98	165
$f$	0,39	0,41	0,43	0,45	0,46	0,48	0,86

Найти доступность пленок фенилона при температурах выше 165° не удалось. Обработка образцов водными растворами D<sub>2</sub>O при более высоких температурах приводит к сильному поглощению во всей области 2500–3500 см<sup>-1</sup>. По всей вероятности, это связано с процессами старения, протекающими при высоких температурах [9].

При расчете концентраций амидных групп в фенилоне полагали, что амидоимидольная тautомерия



отсутствует. По нашему мнению, отсутствие имидольной формы в фенилоне убедительно доказывает анализ, проведенный в работе [10].

Зная доступность образца, можно рассчитать истинную растворимость воды в полимере  $S$ . На рис. 2 представлены изотермы сорбции воды фенилоном С4 и ПА-6. В отличие от алифатических ПА, для которых изотерма сорбции имеет вогнутый характер относительно оси абсцисс и описывается уравнением Флори – Хатгинса [11], изотерма сорбции воды фенилоном имеет выпуклый характер. Это свидетельствует о том, что для фенилона взаимодействие полимер – вода сильнее взаимодействия между молекулами воды.

В работе [12] авторы полагают, что поглощение воды алифатическими ПА различаются по типу связи с полимером: влага первичной гидратации, влага вторичной гидратации и кластерная влага, причем к первичной гидратированной влаге относят только влагу, адсорбируемую на активных центрах. Если подходить с этих позиций к сорбции воды фенилоном, то можно показать, что для него имеется только первый тип связи. Действительно, экспериментальные данные (рис. 3) хорошо описываются в координатах уравнения Лэнгмюра

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{a_m b} + \frac{p}{a_m}, \quad (2)$$

где  $p$  – относительное давление пара,  $b$  – характеристический параметр системы,  $a$  – концентрация воды,  $a_m$  – концентрация воды в сплошном мономолекулярном слое. Это позволяет, несмотря на формальный подход, определить внутреннюю поверхность сорбента  $s$

$$s = a_m w N_A \cdot 10^{-7}, \quad (3)$$

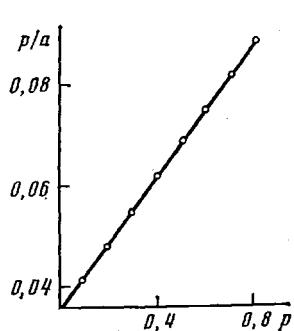


Рис. 3. Экспериментальные данные по сорбции воды фенилоном С4 в координатах уравнения Лэнгмюра

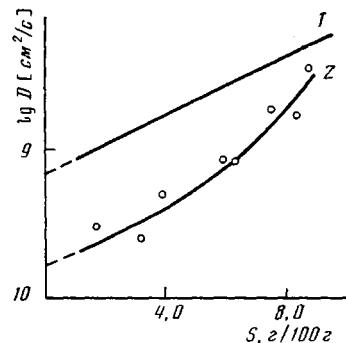


Рис. 4. Зависимость коэффициентов диффузии воды в ПА-6 (1) и фенилон С4 (2) от ее концентрации в этих полимерах

( $N_A$  — число Авагадро;  $w$  — площадь, занимаемая одной молекулой сорбата) и рассчитать количество молекул, необходимое для заполнения поверхности мономолекулярным слоем.

Константы  $a_m$  и  $b$  можно вычислить по тангенсу угла наклона прямой и отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат. Расчет показывает, что  $a_m=10,7$  моль/л, а  $s=500 \text{ m}^2/\text{г}$ . Из представленных данных видно, что в состоянии насыщения в фенилоне на одну амидную группу приходится одна молекула воды. В отличие от ароматического для алифатических ПА активный центр состоит из двух CONH-групп, и заполнение монослоя происходит, когда на две амидные группы приходится одна молекула воды [12].

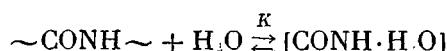
Интересно отметить, что общая растворимость воды в фенилоне и ПА-6 приблизительно одинакова (соответственно 14,3 и 16,0 г/100 г), т. е. максимальное влагопоглощение определяется главным образом концентрацией амидных групп (концентрация амидных групп в ПА-6  $\sim 10$  моль/л).

Более низкое значение  $D_0$  для фенилона, чем для ПА-6 (соответственно  $\approx 2 \cdot 10^{-10}$  и  $(0,4-1,0) \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ ), может быть следствием более сильного взаимодействия амидных групп с молекулами воды (рис. 4). С увеличением содержания воды в полимерной матрице коэффициент диффузии для  $D$  обоих ПА возрастает. Но для фенилона с концентрацией воды  $S \geq 6,5 \text{ г}/100 \text{ г}$  ( $[\text{CONH}]/[\text{H}_2\text{O}] \leq 2$ ) этот рост происходит гораздо быстрее. Дело в том, что при концентрации воды в ПА-6 выше 6,5 г/100 г молекулы воды начинают образовывать кластеры. В результате  $D$ , с одной стороны, должно расти за счет пластификации полимера, а с другой — падать за счет кластерообразования. В ароматических ПА взаимодействие полимер — вода сильнее, чем вода — вода, и кластерообразования не происходит, поэтому по мере заполнения активных центров  $D$  растет быстрее.

Согласно данным, приведенным в работах [13, 14], если сорбция низкомолекулярного вещества описывается законом Лэнгмюра, коэффициент диффузии должен изменяться с концентрацией диффузанта  $S$  по закону

$$D = D_0 / (1 - \lambda S)^2, \quad (4)$$

где  $\lambda$  — величина, обратная концентрации активных центров;  $D_0 = D_a \lambda / K$ ,  $D_a = \text{const}$  — коэффициент диффузии истинно растворенных молекул;  $K$  — константа равновесия бимолекулярной реакции молекул сорбата с активными центрами



На рис. 5 представлены экспериментальные данные по зависимости  $D$  от содержания воды в фенилоне в координатах уравнения (4). Из рисунка видно, что результаты хорошо описываются этим уравнением, а рассчитанное из тангенса угла наклона прямой значение  $1/\lambda (\approx 9,0 \text{ моль/л})$  согласуется со значением, найденным из сорбционных данных.

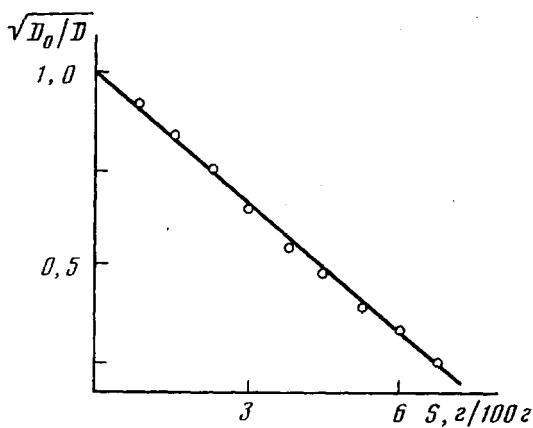


Рис. 5. Зависимость  $\sqrt{D_0/D}$  от  $S$

В заключении хотелось бы отметить, что коэффициенты диффузии, получаемые из сорбционных и десорбционных данных, близки между собой. Это свидетельствует о том, что скорость установления реакционного равновесия значительно выше скорости диффузии.

Таким образом, исследование диффузии воды в фенилон С4 показало, что вид изотерм сорбции отличен от алифатических ПА. Если сорбция в алифатические ПА протекает в три стадии, то для фенилона наблюдается только первая — адсорбция влаги на активных центрах. Зависимость  $D$  от  $S$  для фенилона более ярко выражена чем для ПА-6 и является результатом различий в механизмах сорбции.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Справочник по пластическим массам. Т. 2. М., 1975. 292 с.
  - Encyclopedia of Polymer Sci. and Technology. V. 10. N. Y., L., Sydney, Toronto, 1969.
  - Плещанова З. А., Ушакова М. Н., Герасимов В. Д., Наймарк Н. И. // Пласт. массы. 1978. № 11. С. 69.
  - Соколов Л. Б., Кузнецов Г. А., Герасимов В. Д., Фоменко Л. Н., Кудим Т. В., Савинов В. М., Саенко А. Д., Гудимов М. М., Хруслова Н. В., Бейдер Э. Я., Трофимович А. Н. // Пласт. массы. 1967. № 9. С. 21.
  - Разумовский Л. П., Арцис М. И., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 11. С. 2419.
  - Разумовский Л. П., Родригес В. Х., Маркин В. С., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 6. С. 1357.
  - Kokes R. J., Long F. A., Hoard J. L. // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. № 11. P. 1711.
  - Разумовский Л. П., Маркин В. С., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 7. С. 1671.
  - Беляев И. С., Герасимов В. Д., Соколов Л. Б. // Пласт. массы. 1975. № 8. С. 50.
  - Соколов Л. Б., Герасимов В. Д., Савинов В. М., Беляков В. К. Термостойкие ароматические полиамиды. М., 1975. 253 с.
  - Разумовский Л. П., Маркин В. С., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 675.
  - Лебедева В. Н., Андрианова Г. П., Чалых А. Е. // Изв. вузов. Химия и хим. технологии. 1980. Т. 23. № 10. С. 1286.
  - Fujita H. // J. Phys. Soc. Japan. 1953. V. 8. № 2. P. 271.
  - Марьин А. П., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 11. С. 825.
- Институт химической физики  
АН СССР

3.II.1986

#### WATER DIFFUSION INTO PHENYLON C4

Razumovskii L. P., Zaikov G. Ye.

#### Summary

Diffusion of water into aromatic PA phenylon C4 has been studied. The sorption isotherm is shown to be described by the Langmuir equation. The concentration of water being necessary to fill the surface with the monomolecular layer corresponds to the amide groups concentration in the accessible volume. (Accessibility has been determined by the H-D exchange method). The sorption-diffusional characteristics of phenylon are compared with analogous data for aliphatic PA.