

УДК 541.64:532.72

**СОРБЦИЯ И ДИФФУЗИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ  
КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМЕ АРОМАТИЧЕСКИЙ  
ПОЛИАМИД – ДИМЕТИЛФОРМАМИД – ВОДА**

Чалых А. Е., Краков В. Э.

Исследованы сорбция и диффузия ДМФА и воды в системах ароматический ПА – ДМФА – вода в области высококонцентрированных растворов при различных температурах. Определены сорбционная емкость систем, температурная и концентрационная зависимости коэффициентов диффузии воды и ДМФА. Тип изотерм сорбции воды и характер концентрационной зависимости коэффициента диффузии воды связаны с наличием в ПА молекул ДМФА, блокирующих амидные группы полимера. В рамках модели двойной сорбции рассчитаны коэффициенты Генри и Лэнгмюра. Получены энергии активации диффузии воды и ДМФА.

Исследование сорбционно-диффузионных характеристик ПА по отношению к воде в последние годы уделяется все большее внимание [1–4]. Интерес к данному кругу вопросов стимулируется прежде всего широким распространением полимерных материалов на основе ПА и сильной зависимостью их свойств от содержания в полимере воды. Другой аспект проблемы – использование воды для удаления остаточного растворителя из матрицы полярного полимера, концентрация которого, например, в волокнах и мембрanaх из ароматических ПА, полученных путем переработки из растворов в ДМФА, достигает >10% [2]. Наконец, с методической точки зрения воду можно рассматривать в качестве своеобразного молекулярного зонда, поскольку процессы сорбции и диффузии несут важную информацию о надмолекулярной структуре и фазовом состоянии полимера [5], концентрации полярных центров [6], их доступности и энергетических характеристиках.

Несмотря на очевидную практическую и теоретическую значимость этой проблемы, многие ее стороны остаются неисследованными. Так, до настоящего времени открыт вопрос о доступности для воды кристаллической фазы и полярных центров аморфной фазы полимера. Неясен также механизм вытеснения водой связанного растворителя. Заметим, что изучение сорбции и диффузии воды в многокомпонентных средах, например синтетический каучук – хлористый натрий [7], ПА – хлористый водород [8], представляют самостоятельный интерес, поскольку близко к задаче перераспределения ингредиентов полимерных композиций, контактирующих в условиях эксплуатации и хранения с водой.

Цель настоящей работы – изучение кинетики сорбции, растворимости и диффузии воды в тройных системах ароматический ПА – ДМФА – вода при различном содержании ДМФА и в широком диапазоне относительной влажности.

Объектом исследования служил ароматический ПА – сополимер изофтальевой кислоты с *m*- и *n*-фенилендиамиинами, взятыми в соотношении 7:1 соответственно. Полимер очищали осаждением дистиллированной водой из раствора в ДМФА. Из вновь приготовленного 5%-ного раствора осажденного ПА в ДМФА на тefлоновой подложке получали пленки толщиной 60–80 мкм. Сушка происходила при нормальных условиях в течение 5 сут. Затем пленки вакуумировали при 313 К и остаточном давлении  $\sim 10^{-4}$  мм рт. ст. до постоянного веса. Приготовленные таким способом образцы содержали 13% ДМФА. Количество остаточного растворителя регулировали длительностью выдержки  $t_b$  образцов в воде. При этом в зави-

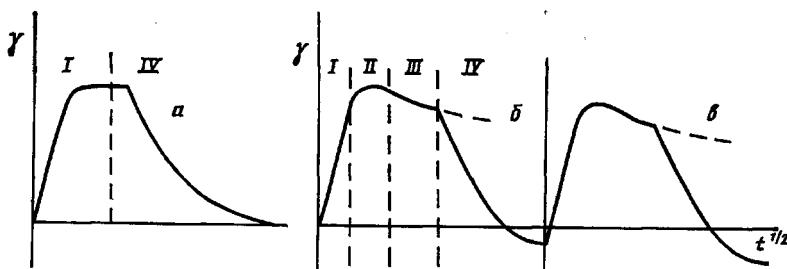


Рис. 1. Типичная кинетика сорбции воды ароматическим ПА и бинарными системами ПА и ПА+6% ДМФА (а), ПА+9% ДМФА и ПА+13% ДМФА (б, в). Отнесение областей I–IV пояснено в тексте

симости от  $t_{\text{в}}$  были получены образцы со следующим содержанием ДМФА  $\phi$ :

$t_{\text{в}}$	0	0,5 ч	3 ч	10 сут
$\phi, \%$	13	9	6	0

Абсолютное содержание растворителя оценивали методом, описанным в работе [9]. По данным рентгеноструктурного анализа, все образцы аморфные. Плотность полимера определяли методом гидростатического взвешивания в  $\text{CCl}_4$  при 293 К, она составила 1,329 г/см<sup>3</sup>. Сорбционные измерения на вакуумных весах Мак-Бена проводили по интегральной методике; активность пара изменялась от 0 до 1. Кварцевые спирали имели чувствительность 0,75 мг/мм. Колебания температуры в вакуумной колонне не превышали  $\pm 0,05$  К. Положение образца в колонне и показания манометра определяли с помощью прецизионного катетометра с точностью  $\pm 0,01$  мм.

**Кинетика сорбции – десорбции.** Типичные интегральные кинетические кривые сорбции воды чистым ПА и ПА, содержащим ДМФА (т. е. бинарным сорбентом), приведены на рис. 1. Среди исследованных систем при данной температуре эксперимента всегда можно выделить две группы сорбентов, поведение которых в процессах сорбции и десорбции различно. Для первой группы (табл. 1, образцы 1 и 2) характерна фиксовская кинетика процесса для всех интервалов  $0 - (p/p_0)_i$ , воспроизведенная на этапах сорбции – десорбции (рис. 1, а). Для второй группы систем с большей концентрацией ДМФА  $c_2$  (образцы 3 и 4) кинетические кривые приобретали экстремальный характер, повторяющийся при последующих циклах (рис. 1, б). Деление сорбентов на группы условно, поскольку с повышением температуры экстремум на кинетических кривых проявлялся для образцов с меньшим содержанием ДМФА в ПА.

Появление максимумов на кинетиках сорбции низкомолекулярных веществ полимерами обычно относят либо к структурным перестройкам сорбента, либо к экстракции ингредиентов [5, 10]. Критерием отнесения процесса к первому или второму типу является воспроизведение исходного веса сорбента при десорбции. Как показано в настоящей работе (рис. 1, б), при интегральной десорбции после насыщения образца водой наблюдается уменьшение веса вследствие частичного удаления ДМФА. Изменение  $c_2$  при сорбции воды также подтверждается результатами масс-спектрометрического термического анализа.

Таблица 1

Параметры модели «двойной» сорбции (5) для растворения воды в системах ПА – ДМФА различного состава

$\phi$ вес. %	$k_D \cdot 10^2$ вес. доля/мм рт. ст.	$c_H \cdot 10^2$ , вес. доля	$b$ (мм. рт. ст.) <sup>-1</sup>
0	2,9	3,0	0,33
6	2,9	2,4	0,39
9	3,1	1,6	0,47
13	3,0	0,45	0,61

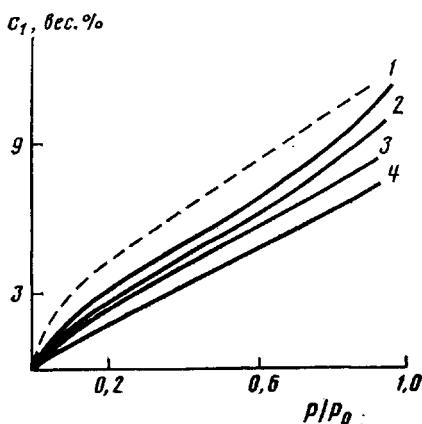


Рис. 2

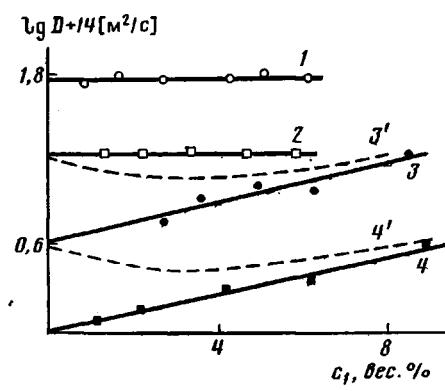


Рис. 3

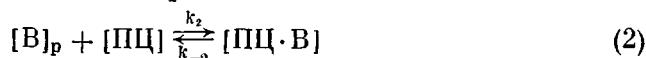
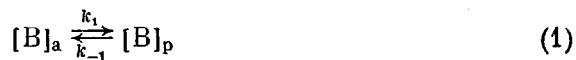
Рис. 2. Изотермы сорбции воды образцами ПА (1) и ПА – ДМФА, содержащими 6 (2), 9 (3) и 13 вес.% ДМФА (4) при 298 К. Штриховая линия – изотерма десорбции воды ПА

Рис. 3. Концентрационная зависимость коэффициентов диффузии  $D_1$  и  $D_1'$  воды в образцах ПА+13% ДМФА (1, 2) и ПА (3, 3', 4, 4') при 308 (1, 3, 3') и 288 К (2, 4, 4'). 3, 4 – аппроксимация экспериментальных значений по уравнению (6), 3', 4' – вычислены по формуле (7)

Для получения данных по коэффициентам диффузии воды и ДМФА и выявления взаимного влияния этих компонентов поступали следующим образом. Производили условное разбиение кривой изменения веса на три области, как показано на рис. 1, б: участок I относится к сорбции воды, III – к десорбции ДМФА в присутствии растворенной воды, а II – область одновременного протекания названных процессов; IV – интегральная десорбция. Расчет коэффициентов диффузии воды  $D_1$  (по участку I) и ДМФА  $D_2$  (по участку III) производили стандартным методом [10]. Постоянство  $D_1$  при различных степенях заполнения сорбента водой подтвердило справедливость принятых предположений.

**Равновесная сорбция.** На рис. 2 приведены изотермы равновесной сорбции паров воды бинарными сорбентами различного состава. Видно, что изменение содержания ДМФА принципиально сказывается на характере изотерм. Во-первых, для ПА изотерма сорбции имеет S-образный вид и, согласно классификации БЭТ, относится к типу II, тогда как для исходного образца с 13%-ным содержанием ДМФА изотерма близка к линейной, описываемой уравнением для идеальных разбавленных растворов (закон Генри). Во-вторых, сорбция паров воды чистым ПА сопровождается значительным гистерезисом, воспроизводимым при повторных циклах сорбции – десорбции [11]. С увеличением  $c_2$  расхождение между изотермами сорбции и десорбции уменьшается и при 13%-ном содержании ДМФА гистерезис исчезает.

Для анализа полученных изотерм процесс взаимодействия воды с полярным полимером и распределение ее в матрице представляли в виде квазихимических обратимых реакций первого порядка



причем

$$[B]_a = [B]_p + [B]_{\text{пп}} + [B]_{\text{кл}} \quad (4)$$

В приведенных уравнениях  $[B]_a$ ,  $[B]_p$ ,  $[B]_{\text{пп}}$  и  $[B]_{\text{кл}}$  – концентрации воды во внешней фазе, свободно растворенной, связанный с полярными

центрами (ПЦ) и кластеризованной воды соответственно,  $k_i$  и  $k_{-i}$  — константы скорости прямых и обратных реакций. Ограничившись областью малых и средних  $p/p_0$ , реакцию (3) исключили из дальнейшего рассмотрения. «Обычное» растворение воды в матрице (описываемое уравнением (1)) удовлетворяет закону Генри, заполнение сорбатом ПЦ (формула (2)) представляет процесс, происходящий по уравнению Ленгмюра для сорбции на ограниченном числе центров. С учетом сказанного и приняв обозначение  $c=[B]_a$ , вместо равенства (4) получили широко применяемую в настоящее время так называемую модель «двойной» сорбции [12]

$$c = k_D p + \frac{c_H' b p}{1 + b p}, \quad (5)$$

где  $c$  — концентрация воды в полимере,  $p$  — давление,  $k_D = \frac{k_1}{k_{-1}}$  — коэф-

фициент Генри,  $c_H'$  — константа насыщения гидратных оболочек амидных групп,  $b \sim k_2/k_{-2}$  — ленгмюровская константа равновесия. Параметры формулы (5) рассчитывали методом нелинейной регрессии. Они представлены<sup>1</sup> в табл. 1.

Как видно из табл. 1, наиболее сильные изменения при изменении содержания ДМФА претерпевает  $c_H'$ . Поскольку  $c_H'$  содержит в себе информацию о концентрации в матрице полярных центров, можно сделать вывод, что введение в полимер ДМФА, локализующегося на амидных группах макромолекул, исключает их действие при сорбции воды. Однако равновесная растворимость по механизму Генри сохраняется практически неизменной, на что указывает слабое изменение  $k_D$  (табл. 1).

**Диффузия воды и ДМФА.** Концентрационная зависимость коэффициентов диффузии воды  $D_1$  в ПА, а также в бинарном сорбенте при различных температурах представлена на рис. 3. Как видно,  $D_1$  в чистом ПА зависит от концентрации диффузанта, и эта зависимость удовлетворительно описывается выражением

$$D_1 = D_{10} \exp(\alpha c_1), \quad (6)$$

где  $\alpha$  и  $D_{10}$  — эмпирические постоянные, полученные ранее в работе [11]. В свою очередь для бинарного сорбента  $D_1$  остается постоянным во всей области изменения содержания воды. Усредненные значения  $D_1$ , энергии активации диффузии  $E_1$ , а также параметры уравнения (6) собраны в табл. 2. Важно отметить, что  $E_1$  в образце с ДМФА значительно ниже, чем в чистом ПА.

Общее количество диффундирующей в полимер воды нередко разделяется на две фракции — подвижную, участвующую в массопереносе, и иммобилизованную [13]. В простейшем случае предполагается, что все связанные с функциональными группами молекулы воды в диффузии не участвуют. Тогда с учетом соотношения (5) связь между коэффициентом

Таблица 2

Коэффициенты диффузии воды в образцах ПА — ДМФА и ПА \*  
при разных температурах

$T, K$	$D_1 \cdot 10^{14}, m^2/c$	$E_1, kДж/моль$	$D_{10} \cdot 10^{14}, m^2/c$	$E_{10}, kДж/моль$	$\alpha, (\text{вес. доля})^{-1}$
	ПА+13% ДМФА	ПА			
288	17,8±0,5		0,95±0,04		15,4
298	29,4±1,0	43,4±3,4	1,82±0,09	53,8±2,6	14,9
308	60,3±3,3		4,10±0,23		17,7

\* Параметры  $D_{10}$  и  $\alpha$  уравнения (6) взяты из работы [11].

<sup>1</sup> Аппроксимацию экспериментальных точек изотерм уравнением (5) проводили в интервале значений  $p/p_0$  от 0 до 0,5—0,65.

диффузии подвижной воды  $D_1'$  и эффективным коэффициентом диффузии  $D_1$ , найденным экспериментально, представят в виде

$$D_1'(c) = D_1 \left( 1 + \frac{c_n b}{k_D (1 + bp)^2} \right) \quad (7)$$

С этой точки зрения вся вода, сорбированная образцом ПА, содержащим ДМФА, оказывается свободной, т. е.  $D_1' \approx D_1$ . Для чистого ПА обнаружили общее возрастание  $D_1'$  относительно  $D_1$  и одновременно некоторое ослабление его зависимости от концентрации диффузанта (рис. 3). Сохраняющееся существенное различие между  $D_1'$  в образцах с разным содержанием ДМФА, видимо, связано с большей сегментальной подвижностью макроцепей полимерной матрицы в присутствии ДМФА.

Таким образом, можно заключить, что независимость коэффициентов диффузии от содержания воды в образце с ДМФА оказывается следствием блокирования функциональных групп ПА молекулами ДМФА.

Результаты расчетов коэффициентов диффузии ДМФА  $D_2$  при выбранных температурах и концентрациях сорбированной воды представлены в табл. 3. Видно, что  $D_2$  возрастает с ростом температуры и содержания воды в системе. В табл. 3 также приведены данные по диффузии ДМФА в системе ПА – ДМФА в отсутствие воды, определенные при 540–600 К в режиме неизотермической десорбции.

**Десорбция ДМФА.** В работе [9] было высказано предположение об образовании молекулярных комплексов (ассоциатов) типа полярный центр – ДМФА в системе ароматический ПА – остаточный растворитель, что, по-видимому, является общим для систем жесткоцепной полимер – полярный аprotонный растворитель [14]. Их разрушение есть фактор, лимитирующий трансляционное движение молекул ДМФА. Введение в полимерную матрицу воды способствует разрушению подобных комплексов и переводу молекул остаточного растворителя из полностью иммобилизованного в свободное состояние, что находит свое отражение в уменьшении энергии активации  $E_2$  и резком возрастании подвижности последних (табл. 3). В данном случае действие, оказываемое водой на систему, аналогично воздействию температурному, и можно говорить о проявлении влажностно-температурной инвариантности.

Попытаемся обобщить полученные результаты в рамках формально кинетического подхода. Как было отмечено выше, равновесие между водяным паром внешней фазы и водой, поглощенной полимером с блокированными полярными группами, описывается уравнением (1). Тогда процесс поглощения воды можно выразить в виде

$$[B]_p = \frac{k_1}{k_{-1} + k_1} [B]_{a_0} [1 - \exp[-(k_1 + k_{-1})t]]$$

или, в случае  $[B]_a = \text{const}$  как это обычно реализуется на практике,

$$[B]_p = \frac{k_1}{k_{-1}} [B]_a (1 - \exp(-k_{-1}t)), \quad (8)$$

Таблица 3

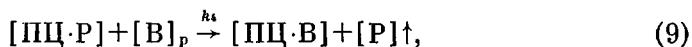
Коэффициенты диффузии ДМФА в тройной системе ПА – ДМФА – вода при разных температурах и концентрациях поглощенной воды

$T, \text{ К}$	Содержание воды, вес. %	$D_2 \cdot 10^{14}, \text{ м}^2/\text{с}$	$E_2, \text{ кДж/моль}$
288	4,6	$0,12 \pm 0,01$	
298	5,0	$0,20 \pm 0,02$	$71,5 \pm 10,1$
308	4,7	$0,84 \pm 0,09$	
308	2,5	$0,37 \pm 0,04$	—
308	7,2	$3,2 \pm 0,3$	—
300	—	$\sim 10^{-5} *$	94,0

\* Получено экстраполяцией на комнатную температуру по данным [9].

где  $(k_1/k_{-1}) \cdot [B]_a$  – равновесное влагопоглощение при данном  $p/p_0$ , соответствующее изотерме сорбции Генри.

Далее предположим, что сорбированная вода вступает в необратимую квазихимическую реакцию, приводящую к десорбции ДМФА



тогда  $[P]$  – растворитель,  $[\text{ПЦ}\cdot\text{P}]$  и  $[\text{ПЦ}\cdot\text{B}]$  – ассоциаты. Здесь сделали следующие допущения: вся сорбированная вода участвует в реакции с образованием ассоциатов; под полярным центром понимается устойчивая совокупность функциональных групп полимера, способная образовывать комплексы с молекулами ДМФА и воды при сохранении координационного числа. Доказательством в пользу последнего предположения может служить примерное равенство мольных долей связанного ДМФА и воды, образующей гидратную оболочку  $c_n'$ . Так, при концентрации связанного ДМФА, равной 13%, и значениях  $c_n'$ , приведенных в табл. 1, на одну амидную группу приходится в среднем 0,2 молекулы воды и ДМФА.

Из уравнения (9) для скорости распада ассоциатов  $[\text{ПЦ}\cdot\text{P}]$  имеем

$$-\frac{d}{dt}[\text{ПЦ}\cdot\text{P}] = k_4[\text{ПЦ}\cdot\text{P}][B]_p \quad (10)$$

Расход компонента  $[B]_p$  в реакции (9) компенсируется поступлением его из внешней среды. Поэтому, интегрируя уравнение (10) с учетом соотношения (8), получаем выражение

$$[\text{ПЦ}\cdot\text{P}] = [\text{ПЦ}\cdot\text{P}]_0 \exp\left(-\frac{k_1 k_4}{k_{-1}^2} [B]_a (k_{-1} t + \exp(-k_{-1} t) - 1)\right) \quad (11)$$

Уравнение (11) с точностью до постоянной интегрирования описывает десорбцию связанного ДМФА, переход которого в диффузионную зону инициируется сорбированной водой.

При больших значениях  $t$  вместо уравнения (11) получили

$$[\text{ПЦ}\cdot\text{P}] = [\text{ПЦ}\cdot\text{P}]_0 \exp\left(-\frac{k_1 k_4}{k_{-1}} [B]_{at}\right) \quad (12)$$

Выражение (12) эквивалентно уравнению Фиковской диффузии, если ввести обозначение

$$D_2 = \frac{l^2}{\pi^2} \frac{k_1 k_4}{k_{-1}} [B]_a,$$

где  $l$  – толщина образца. Как следует из последнего соотношения, между коэффициентом диффузии ДМФА и содержанием воды в матрице полимера должна существовать линейная зависимость. Отклонение от линейности в области высоких концентраций воды (табл. 3), возможно, обусловлено увеличением порядка реакции (10). Отмеченное выше резкое возрастание скорости десорбции ДМФА с температурой является результатом арениусовой зависимости константы  $(k_1 k_4/k_{-1})$  в формуле (12).

Полученные соотношения позволяют рассчитывать кинетику десорбции ДМФА в присутствии воды из пленок и волокон с учетом их геометрии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Вода в полимерах / Под ред. Роуленда С. М., 1985. 555 с.
2. Соколов Л. Б., Герасимов В. Д., Савинов В. М., Беляков В. К. Термостойкие ароматические полiamиды. М., 1975. 256 с.
3. Нелсон У. Е. Технология пластмасс на основе полiamидов. М., 1979. 255 с.
4. Иорданский А. Л., Заиков Г. Е. Диффузия электролитов в полимерах. М., 1984. 237 с.
5. Панков С. П., Файнберг Э. З. Взаимодействие целлюлозы и ее производных с водой. М., 1976. 232 с.
6. Kohan M. Nylon Plastics. N. Y. – L. – Sydney – Toronto, 1973. 683 p.
7. Саузерн Е., Томас А. // Вода в полимерах. М., 1985. С. 360.
8. Разумовский Л. П., Маркин В. С., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 302.

9. Краков В. Э., Герасимова Г. А., Журавлев Л. Т., Чалых А. Е. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 9. С. 1920.
10. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М., 1979. 301 с.
11. Чалых А. Е., Краков В. Э. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 6. С. 435.
12. Enderby D. H. // Trans. Faraday Soc. 1955, V. 51. Pt. 1. P. 106.
13. Barrie J. A. // Diffusion in Polymers / Ed. by Crank J., Park G. S. N. Y., 1968. P. 303.
14. Сазанов Ю. Н., Шибаев Л. А., Дауэнгаузэр С. А., Степанов Н. Г., Букина М. К., Денисов В. М., Антонов Н. Г., Колычев А. И. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2403.

Институт физической химии  
АН СССР

Поступила в редакцию  
16.IV.1986

**SORPTION AND DIFFUSION OF LOW-MOLECULAR COMPONENTS  
IN AROMATIC POLYAMIDE — DIMETHYL FORMAMIDE — WATER  
SYSTEM**

Chalykh A. Ye., Krakov V. E.

**S u m m a r y**

Sorption and diffusion of DMFA and water in aromatic PA — DMFA — water systems have been studied in the region of concentrated solutions for various temperatures. The sorption capacity of systems and temperature and concentrational dependences of coefficients of diffusion were determined. The type of the sorption isotherms of water and character of the concentrational dependence of its coefficient of diffusion were shown to be related with the presence of DMFA molecules blocking the amide-groups of PA. In the framework of the «dual» sorption model the Henry and Langmuir coefficients were calculated. The activation energies of diffusion of water and DMFA were obtained.