

УДК 541(183+64):546.212

СОРБЦИЯ ПАРОВ ВОДЫ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ, МОДИФИЦИРОВАННЫМ АМИНОСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

© 2003 г. И. А. Мансурова

Вятский государственный университет
610000 Киров, ул. Московская, 36

Поступила в редакцию 14.11.2001 г.
Принята в печать 08.08.2002 г.

Исследованы процессы сорбции паров воды ПММА и продуктами модификации ПММА амиаком и алкиламинами, диаминами с различной длиной метиленовой цепочки, а также оксиаминами с разным количеством гидроксильных групп в интервале относительной влажности воздуха 0.66–0.95. Установлено, что низкая сорбционная активность ПММА, модифицированного амиаком и метиламином, связана сdezактивацией первичных сорбционных центров в результате внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Сорбционная водоемкость ПММА, модифицированного диаминами и оксиаминами, зависит от их структуры, формирующейся в ходе синтеза, где существенную роль играет физическое состояние исходного полимера.

Химическая модификация ПММА аминосодержащими соединениями (АС), сопровождающаяся появлением в макромолекулах аминных, гидроксильных и других функциональных групп, позволяет получать полимеры с повышенными гидрофильными или термическими свойствами. Так, действием на ПММА оксиаминов [1–3] и диаминов [4] при 100–170°C в массе или в растворе получены водорастворимые и водонабухающие полимеры, характеризующиеся флокулирующей, экстрагирующей и структурообразующей способностью, а также проявляющие ингибирующие, смазочные и противоизносные свойства в составе буровых растворов, антифрикционных и охлаждающих жидкостей. Обработкой ПММА алкиламинами при 150–300°C в среде растворителей получены прозрачные, теплостойкие полимеры, хорошо совместимые с другими высокомолекулярными продуктами [5]. Изучение закономерностей проявления гидрофильных или термических свойств у полимеров в зависимости от условий модификации позволит выделить факторы, предопределяющие наличие тех или иных свойств. Полезную информацию в этом направлении может дать исследование сорбционных характеристик ПММА, модифицированного АС различного строения.

Цель настоящей работы – исследование процессов сорбции водяных паров ПММА, модифи-

цированным амиаком и алкиламинами, диаминами с различной длиной метиленовой цепочки, а также оксиаминами с разным количеством гидроксильных групп.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Модификацию суспензионного ПММА (ТУ 6–01–836–73) с $M_n = 5.4 \times 10^5$ осуществляли в круглодонной колбе, снабженной мешалкой и обратным холодильником в интервале 90–170°C в течение 1–36 ч (таблица). ПММА, модифицированный водными растворами амиака и метиламина, выделяли из реакционных смесей избытком 2%-ной соляной кислоты с последующим промыванием водой до нейтральной реакции и двукратным переосаждением из бинарных смесей изобутилового спирта и петролейного эфира (1 : 1.5) толуолом. ПММА, модифицированный циклогексиламином или водным раствором этилендиамина, гексаметилендиамином, выделяли и дважды переосаждали изопропанолом из растворов в толуоле или водой из растворов в хлороформе. Водорастворимый продукт модификации ПММА этаноламином растворяли в воде и осаждали хлоридом натрия. Нерастворимые в воде продукты модификации ПММА этаноламином и диэтаноламином выделяли смесью изобутилового спирта и петролейного эфира, промывали водой, а затем дважды переосаждали из растворов в ДМФА или хлороформе.

E-mail: babin@vgu.ru (Мансурова Ирина Алексеевна).

Условия синтеза и состав модифицированных полимеров

Поли- мер	Условия модификации*					Содержание азота**, мас. %	Характеристические частоты (см ⁻¹) в ИК-спектрах [7]				Состав модифицированных полимеров, мол. %			
	AC	раство- ритель	мольное соотношение ПММА : AC	T, °C	время, ч		ν_{CO} MMA звеньев	ν_{CO} Амид I	δ_{NH} Амид II	ν_{CN} Амид III	A	Б	В	Ж
I	Аммиак	ДМФА	1 : 2	100	36	3.3/0	1739	1650–1676	1572–1576	1250–1280	73	23	4	–
II	Аммиак	ДМФА	1 : 5	100	36	7.0/0					48	50	2	–
III	Метиламин	ДМФА	1 : 1	100	6	2.1/0	1728	1656–1696	1564–1592	1272	83	15	2	–
IV	Метиламин	ДМФА	1 : 3	150	36	7.9/0					40	57	3	–
Серия А том 45 № 1 2003	Циклогексил- амин	–	1 : 1	90	3	3.6/0	1728	1640–1684	1532–1568	1256	69	31	–	–
					200	3								
VI	Этилендиамин	–	1 : 1	120	6	4.8/1.3	1734	1630–1690	1550–1580	1240–1270	80	15	–	5***
VII	Гексаметилен- диамин	–	1 : 1	114	6	5.6/1.3					73	21	–	6***
VIII	Этаноламин	–	1 : 2	110	24	1.4/0	1720	1669–1678	1534	1248	88	11	1	–
IX	Этаноламин	–	1 : 5	170	1	5.6/3.4	1710****		1620****		51	13	7	29
X	Диэтаноламин	–	1 : 5	170	1	3.4/2.0	1736 1712****	1632	1536 1604****	1288	71	12	–	17

Примечание. Для получения полимеров I, II, III, IV и VI использовали 25%-ные водные растворы аммиака, метиламина и этилендиамина.

* Модификация в присутствии металлического цинка (1 моль/1 осново-моль ПММА) (полимеры VI, VII) и металлического свинца (полимеры IX, X).

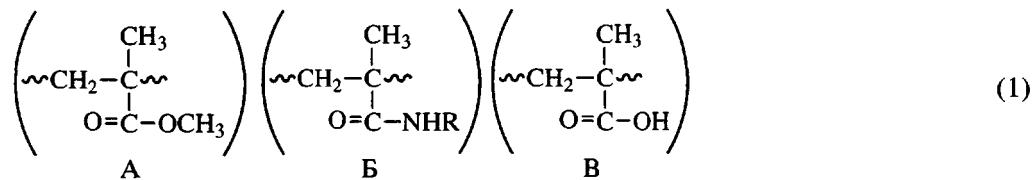
** В числителе – содержание общего азота, в знаменателе – аминного азота.

*** N,N'-алкилен-бис-метакриламидные звенья.

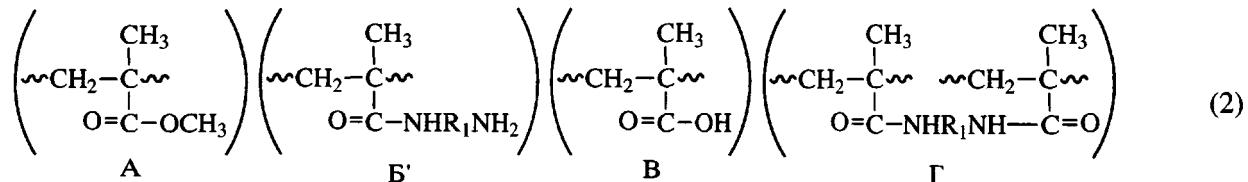
**** Полосы поглощения ν_{CO} и δ_{NH} аминосложноэфирных звеньев Ж.

Высушенные до постоянной массы порошкообразные продукты подвергали элементному, функциональному и спектральному анализу. Содержание общего азота определяли по Кельдалью, аминного – по методике [2], амидного – по разнице между общим и аминным, карбоксильных групп – как в работе [6] (таблица). ИК-спект

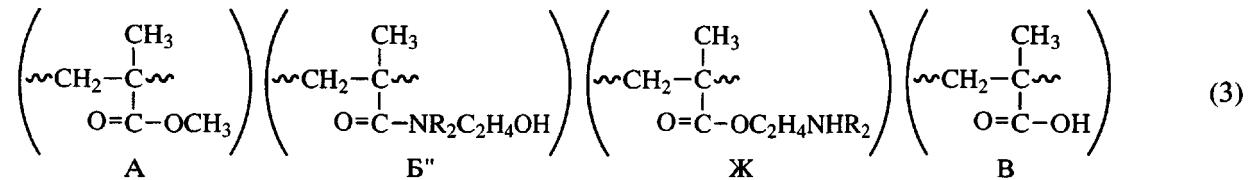
ры снимали на приборе “Specord M-80” в виде таблеток с KBr. Наличие в модифицированных полимерах, наряду со сложноэфирными, аминных, амидных и карбоксильных групп, подтвержденное данными ИК-спектроскопии, позволяет определить их состав, как соответствующий общим формулам



$\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_{11}$.



$\text{R}_1 = \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_{12}$.



$\text{R}_2 = \text{H}, \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$.

Дополнительный хромато-масс-спектрометрический анализ продуктов модификации ПММА под действием этаноламина при 130, 150 и 170°C в запаянных стеклянных ампулах показал, что модификация ПММА при 170°C сопровождается незначительной деструкцией макромолекул по механизму, отличному от деполимеризации, поскольку наряду с метанолом и этаноламином в продуктах синтеза присутствуют малые количества диоксида углерода, диметиламина. Дериватографический анализ исходного ПММА и ПММА, модифицированного метиламином, выполняли в соответствии с работой [8].

Сорбцию паров воды модифицированными полимерами в интервале относительной влажности воздуха 0.66–0.95, равной соотношению p/p_s , где p и p_s – парциальное давление пара в среде, окружающей образец, и давление насыщенного пара при температуре эксперимента ($20 \pm 2^\circ\text{C}$), изучали гравиметрически. Для сравнения исследовали процессы сорбции влаги исходным ПММА и полиакриламидом ПАА (ТУ 95.1775-88 “Б”), очищенным от сульфата аммония трехкратным пересаждением из водного раствора ацетоном по методике [9]. Сорбционную активность ПАА, ПММА и модифицированного ПММА оценивали по сорбционной емкости, определяемой равновесным водопоглощением $M_p = G - G_0/G_0 (\%)$, где G_0 и G – мас-

са образца до и после водопоглощения, времени достижения сорбционного равновесия t , а также характеру кинетических кривых.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основываясь на традиционных представлениях о типах адсорбции, можно предполагать, что взаимодействие водяных паров с модифицированным ПММА носит физический характер, а центрами сорбции являются полярные функциональные группы. Тогда содержание влаги в модифицированных полимерах при заданных значениях p/p_s можно прогнозировать по методу групповых вкладов Ван-Кревелена. Согласно экспериментальным данным [10], мольное содержание воды, приходящееся на одну полярную группу, увеличивается с ростом p/p_s , а также в ряду $-\text{C}=\text{O} < -\text{COOH} < -\text{OH}, -\text{NH}_2, -\text{CONH}-$. Следовательно, появление и увеличение содержания в макромолекулах амидных, аминных и гидроксильных групп должно приводить к повышению сорбционной емкости модифицированного ПММА. Однако экспериментальные значения равновесного водопоглощения полученных полимеров в интервале $p/p_s = 0.66-0.95$ не соответствуют прогнозируемым по данным о средних гидратных числах функциональных групп. Так, нерастворимые в воде полимеры I, II, III и IV (таблица), содержащие 23(15) или 50(57) мол. % метакриламидных (*N*-метилметакриламидных) звеньев, по кинетике сорбции и величинам $M_p \leq 7\%$ (рис. 1) подобны гидрофобному ПММА. В то же время водоемкость полимера V, содержащего 31 мол. % *N*-циклогексилметакриламидных звеньев (таблица), увеличивается с ростом p/p_s , достигая 64% при $p/p_s = 0.95$ (рис. 2a). Кроме того, после водопоглощения при высокой влажности воздуха у полимера V появляется способность набухать в воде.

Нерастворимые в воде полимеры VI и VII заметную сорбционную активность проявляют только при $p/p_s = 0.80$. При этом, несмотря на близкий химический состав (таблица), эти полимеры существенно различаются по водоемкости и характеру сорбции. Кинетическая кривая водопоглощения для полимера VII (рис. 3a) имеет индукционный период и длительный линейный участок (~225 ч), тангенс угла наклона которого составляет около 0.5. Похожей кинетической кривой описывается процесс водопоглощения полимером VIII при

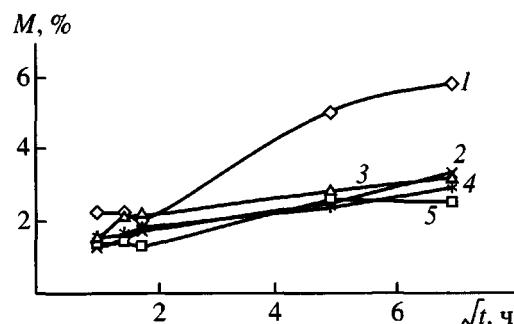


Рис. 1. Кинетика сорбции паров воды ПММА и продуктами модификации ПММА аммиаком и метиламином при относительной влажности воздуха 0.95: 1 – полимер I; 2 – полимер IV; 3 – полимер III; 4 – ПММА, 5 – полимер II.

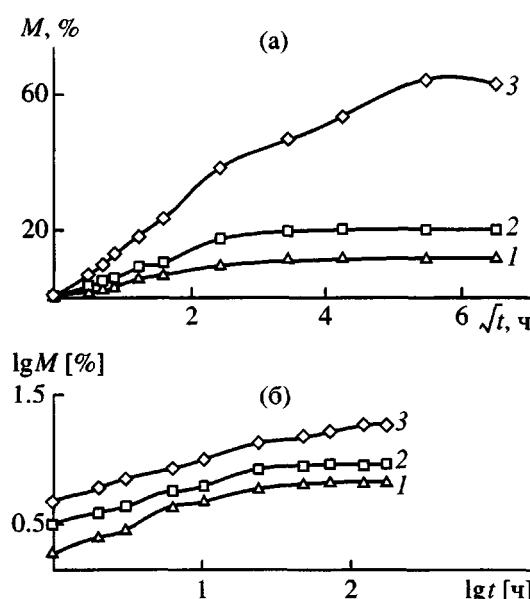


Рис. 2. Кинетика сорбции паров воды в нормальных (а) и билогарифмических (б) координатах ПММА, модифицированным циклогексиламином при относительной влажности воздуха 0.66 (1); 0.80 (2) и 0.95 (3).

$p/p_s > 0.80$: линейный участок сорбции с тангенсом угла наклона, близким к 0.5, составляет около 200 ч (рис. 4а). Кинетика сорбции воды полимером VIII при $p/p_s = 0.95$ отличается сильно выраженной S-образностью: тангенс угла наклона линейного участка, следуемого за первоначальным индукционным периодом, много больше единицы, однако его протяженность мала – около 24 ч (рис. 4а). При этом время активной сорбции чрезвычайно велико – более 1000 ч. По сорбционной емкости при $p/p_s = 0.80-0.95$ полимер VIII, содержа-

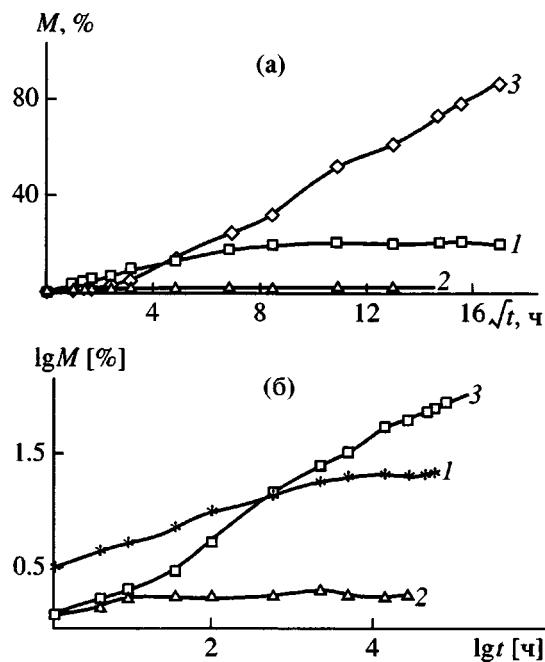


Рис. 3. Кинетика сорбции паров воды в нормальных (а) и билогарифмических (б) координатах ПММА, модифицированным этилендиамином VI (1) и гексаметилендиамином VII (2, 3) при относительной влажности воздуха 0.95 (1, 3) и 0.80 (2).

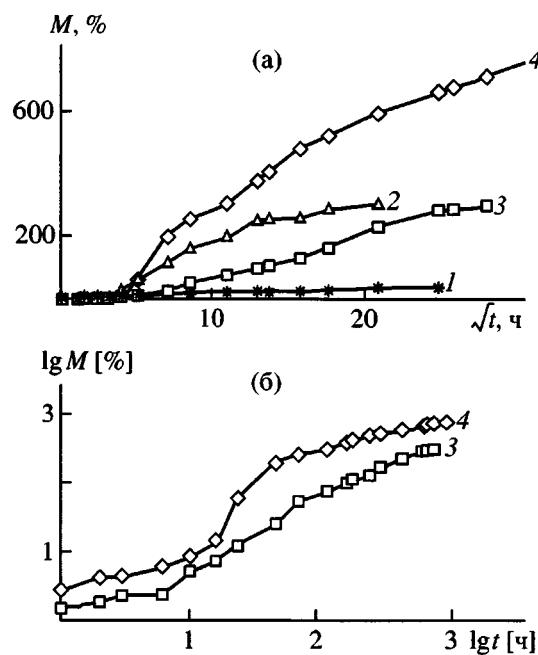


Рис. 4. Кинетика сорбции паров воды в нормальных (а) и билогарифмических (б) координатах ПАА XI (1, 2) и ПММА, модифицированным этианоламином VIII (3, 4) при относительной влажности воздуха 0.80 (1, 3) и 0.95 (2, 4).

щий всего 12 мол. % звеньев Б" и В (формула (3)), превосходит водорастворимый ПАА (рис. 4а). Кроме того, первоначально нерастворимый в воде полимер VIII, последовательно поглощая влагу в условиях высокой влажности воздуха, частично в ней растворяется, что свидетельствует об изменении агрегатного состояния части модифицированного ПММА.

Сорбционное поведение водорастворимого полимера IX и водонабухающего полимера X, содержащих 51 или 29 мол. % звеньев Б", Ж и В (формула (3)), по уровню водоемкости и кинетике сорбции аналогично полимеру V (рис. 5а). Водоемкость указанных полимеров возрастает с увеличением влажности воздуха до 70–73% при $p/p_s = 0.95$, а на кинетических кривых наблюдается линейный рост количества сорбата в зависимости от корня квадратного из времени до значений, составляющих 50–60% от равновесных при $p/p_s = 0.95$ и 80–90% при $p/p_s = 0.66$ или 0.80. Процесс водопоглощения полимеров при $p/p_s > 0.80$ сопровождается изменением внешнего вида полимеров. При равновесных значениях сорбции образец поли-

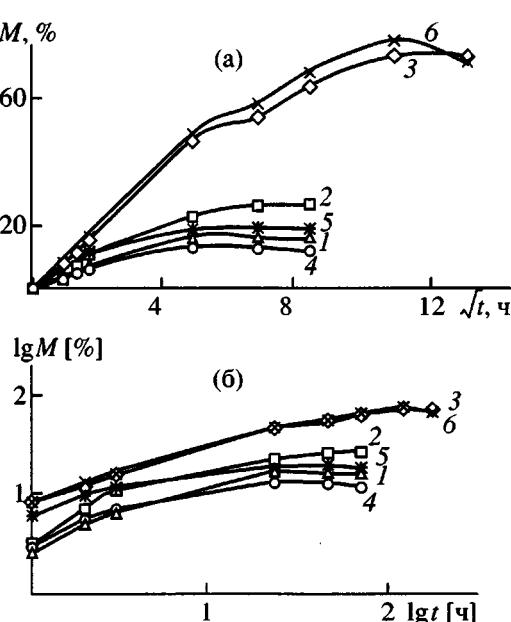


Рис. 5. Кинетика сорбции паров воды в нормальных (а) и билогарифмических (б) координатах ПММА, модифицированным этианоламином IX (1–3) и диэтаноламином X (4–6) при относительной влажности воздуха 0.66 (1, 4); 0.80 (2, 5) и 0.95 (3, 6).

мера становится подобным "сырому песку" (полимеры V и X) или расплаву (полимер IX).

Полученные экспериментальные данные были обработаны в рамках известного эмпирического уравнения сорбции

$$M = Kt^n,$$

где M – количество сорбата к моменту времени t ; K – эмпирический параметр, включающий геометрический фактор (размер и форму образца полимера) и коэффициент диффузии; n – параметр, определяемый из экспериментальных данных.

Согласно работе [11] кривые, построенные в координатах $\lg M - \lg t$, должны отражать изменения в механизме сорбции. Значение тангенса угла наклона кривых $n = 0.5$ указывает на фиксовское поведение, тогда как $n = 1$ служит признаком того, что сорбция протекает по релаксационному механизму. В данном случае рис. 2б и 5б показывают, что сорбция полимеров V, IX и X при $p/p_s = 0.95$ близка к нормальной (фиксовской) – $n \approx 0.50–0.55$, за исключением небольшой области достижения равновесия. В то же время при $p/p_s = 0.80$ или 0.66 тангенс угла наклона кривых в начальный период сорбции составляет 0.65–0.90, что не отвечает ни фиксовскому, ни релаксационному механизмам. Аномалии сорбции проявляют и полимеры VII и VIII в том смысле, что при $p/p_s = 0.95$ параметр K резко возрастает после поглощения незначительного количества сорбата, $n \gg 1$, а при $p/p_s = 0.80$ $n \rightarrow 0$ (рис. 3б и 4б).

Столь существенные различия в растворимости и параметрах сорбции полученных полимеров могут быть связаны со структурными и термодинамическими факторами. Действительно, полимеры с псевдонармальной (в соответствии с классификацией [12]) и S-образной кинетикой сорбции получены при температурах модификации, соответствующих разному физическому состоянию исходного ПММА – стеклообразному (полимеры VII и VIII) и вязкотекучему (полимеры V, IX и X). Такие факторы, как неоднородность структуры исходного ПММА в стеклообразном состоянии [13], низкая кинетическая подвижность структурных единиц при температурах, близких к температуре стеклования ПММА, а также диффузионные затруднения, особенно при использовании объемных АС, приводят к крайне неравно-

мерному распределению модифицированных звеньев по длине макромолекул и формированию в полимерах более крупных гидрофобных участков. В противоположность этому при температурах вязкого течения (160–180°C) структура исходного полимера более однородна [13], повышенена кинетическая подвижность, как структурных единиц полимера, так и АС, что неизбежно ведет к более равномерной модификации макромолекул и формированию в полимерах однородной структуры. Именно благодаря этому полимер IX хорошо растворяется в воде (вплоть до образования 11%-ного раствора [2]), где гидрофильные взаимодействия амино- и оксигрупп поддерживают развернутую конформацию макромолекул. Подобному растворению в воде полимера X (как, впрочем, и в некоторых органических растворителях) препятствует частичное сшивание макромолекул в ходе синтеза в результате вторичных химических превращений модифицированных звеньев. Поэтому гидрофильный полимер X только набухает в воде. Отсутствие способности растворяться в воде у полимера V обусловлено дополнительным введением в макромолекулы шестичленных углеводородных радикалов, усиливающих гидрофобные взаимодействия, ответственные за глобулярные конформации макромолекул в воде. Это подтверждается хорошей растворимостью полимера V в бинарных смесях воды с органическими растворителями – ДМФА, ДМСО, хлороформом (10 : 1). Относительно невысокий уровень максимальной сорбции полимеров V, IX и X в области $p/p_s = 0.66–0.95$, достигаемый в течение 1–3 суток, может быть объяснен физической адсорбцией на полярных группах, ограниченной термодинамическим сродством равномерно модифицированных макромолекул к воде.

Иное поведение полимеров VII и VIII, по всей видимости, обусловлено структурной перестройкой макромолекул после поглощения некоторого количества влаги: гидрофильные и гидрофобные части макромолекул организуются, например, подобно ПАВ, создавая термодинамически выгодные условия для сорбции больших количеств воды. Следовательно, сорбционная емкость модифицированных полимеров в этом случае определяется не столько степенью модификации, поскольку в дальнейшем центрами сорбции являются уже сорбированные молекулы воды, сколько структурой, приобретаемой в ходе модификации

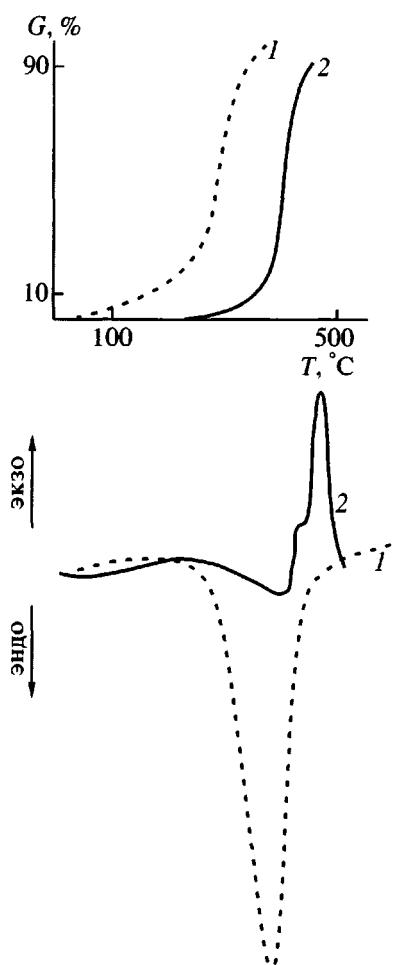


Рис. 6. Кривые ДТА и ТГА исходного ПММА (1) и ПММА, модифицированного метиламином IV (2).

и условиями, благоприятными для перестройки, в частности, высокой влажностью воздуха.

Низкая сорбционная активность полимеров I–IV может быть связана с сильными внутри- и межмолекулярными взаимодействиями. Известно, что амидные группы являются центрами межмолекулярных взаимодействий, благодаря которым возникают межцепные связи с энергией $E > 58.5$ кДж/моль [14, 15]. В результате этого дезактивируются первичные гидрофильные центры и уменьшается свободный объем, необходимый для эффективной сорбции. Расщепление полос поглощения валентных колебаний ν_{CO} амидных групп в области 1640 – 1688 cm^{-1} на ИК-спектрах полимеров I–IV, усиливающееся с ростом содержания звеньев Б (формула (1)), указывает на существование таких взаимодействий. Дериватографический анализ полимера IV, содержащего 57 мол. %

N-метилметакриламидных звеньев, показал, что такой полимер обладает повышенной термостойкостью (рис. 6). Поэтому модификация ПММА аммиаком и метиламином в большей степени способствует повышению термических свойств, нежели гидрофилизации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Goto T., Trumi G.* Nippon Kageku Kaishi. 1975. № 9. Р. 1647.
2. Зильberman Е.Н., Хитрин С.В., Спасская Р.И., Кучина Т.П. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 12. С. 889.
3. Лепнянин Г.В., Антонова Л.Ф., Петрова М.В., Пузин Ю.И., Голодкова Л.И., Андерсон Б.А., Ивченко А.М. // Пласт. массы. 1989. № 8. С. 41.
4. Хитрин С.В., Мансурова И.А., Колотилова Н.В., Красных А.А. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 10. С. 1602.
5. Пат. США 5284913 // РЖХим. 1996. 12C336 П.
6. Зильberman Е.Н., Радина И.А., Спасская Р.И. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 6. С. 1240.
7. Гордон Ф., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976.
8. Хитрин С.В., Мансурова И.А., Шилов И.Б., Злобин А.А. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 5. С. 759.
9. Абрамова Л.И., Байбуров Т.А., Григорян Э.Р., Зильberman Е.Н., Куренков В.Ф., Мягченков В.А. Полиакриламид / Под ред. Куренкова В.Ф. М.: Химия, 1992.
10. Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.
11. Роуленд С. // Вода в полимерах. М.: Мир, 1984.
12. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979.
13. Бартенев Г.М., Ломовской В.А., Овчинников Е.Ю., Карандашова Н.Ю., Тулинова В.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1658.
14. Королев Г.В., Бубнова М.Л., Махонина Л.И., Березин М.П. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 8. С. 1257.
15. Королев Г.В., Бойчук И.Н., Сизов Е.А., Ильин А.А., Могилевич М.М. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 5. С. 815.

Sorption of Water Vapors by Poly(methyl methacrylate) Modified with Amino-Containing Compounds

I. A. Mansurova

Vyatka State University, ul. Moskovskaya 36, Kirov, 610000 Russia

Abstract—The sorption of water vapors by PMMA and the products of its modification with ammonia, alkylamines, diamines with a varying methylene chain length, and dioxyamines containing different amounts of hydroxyl groups was studied in the relative air humidity range from 0.66 to 0.95. It was shown that a low sorption activity of PMMA modified with ammonia and methylamine is related to the deactivation of primary sorption centers as a result of intra- and intermolecular interactions. The water sorption capacity of PMMA samples modified with diamines and oxyamines depends on their structure formed in the course of modification, wherein the physical state of the parent polymer plays an important role.