

Селеменов Владимир Федорович – заведующий кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж

Selemenev Vladimir F. – professor, head of the department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, e-mail: [common@chem.vsu.ru](mailto:common@chem.vsu.ru)

УДК 541.64

## Влияние сорбционной предыстории и процесса крейзования на набухание пленок алифатических полиамидов

Агеев Е.П., Струсовская Н.Л., Долгова А.А.

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва*

Поступила в редакцию 13.10.2010 г.

### Аннотация

Изучены кинетика и равновесие сорбции пленками из поли-ε-капроамида и полидодеканамида воды и жидкостей, относящихся к различным классам органических соединений. Прослежено влияние сорбционной предыстории и процесса крейзования на набухание полиамидов и сорбционную емкость полимера. Показано, что в некоторых случаях можно на порядок увеличить сорбцию слабо сорбируемого вещества за счет использования дополнительных адсорбционных центров, возникших при набухании полимера. Рассчитано количество сорбционных центров в одном грамме полимера, степень заполнения всех адсорбционных центров данным сорбатом и степень появления сорбционных центров, индуцированных набуханием полимера.

**Ключевые слова:** полиамиды, кинетика и равновесие сорбции, крейзование

Kinetics and equilibrium of sorption of water and other organic liquids of different classes by films from nylon-6 and nylon-6,6 were studied. The influence of sorption prehistory and crazing process on swelling of polymeric films and on the sorption capacity of the polymer has been ascertained. It has been shown that in some cases the sorption of weakly sorbing substances increased up to ten times in a course of swelling due to additional adsorption sites generating. The last arised by swelling of the polymer. The amount of sorption centers in one gram of polymer, the degree of their filling by sorbate and the amount of additional adsorption sites were calculated.

**Keywords:** polyamides, kinetics and equilibrium of sorption, crazing

### Введение

Алифатические полиамиды – полимеры, в составе макромолекул которых содержится амидная связь и метиленовые группы. По химическому строению белки и пептиды являются полиамидами, но по структуре и свойствам они резко отличаются от синтетических полиамидов и поэтому их выделяют в особые классы химических соединений.

В названиях алифатических полиамидов ставят цифры, обозначающие число атомов углерода в веществах, использованных для синтеза. Так полиамид, полученный на основе ε-капролактама, называют полиамидом-6 (в зарубежной литературе найлон-6). Если полиамид получен на основе гексаметилендиамина и адипиновой кислоты, то – полиамидом-6,6 или найлоном-6,6, где первая цифра показывает число атомов углерода в диамине, вторая – в дикарбоновой кислоте.

Алифатические полиамиды обладают хорошими механическими свойствами, что обусловлено высокой степенью кристалличности и наличием межмолекулярных водородных связей [1].

По сорбционным свойствам полиамиды можно отнести к умеренно набухающим полимерным сорбентам. Специфика набухающих полимерных сорбентов состоит в том, что для них характерна лабильная структура и макроскопические сорбционные деформации. Для таких материалов доля активных сорбционных центров изменяется вдоль изотермы за счет «раскрытия» структуры при набухании. При этом увеличивается подвижность макромолекул вследствие появления индуцированного свободного объема, то есть растет конформационная энтропия, что может приводить к локальному изменению физического состояния полимера.

Следует учитывать, что энергетика взаимодействия активных центров одной и той же химической природы с молекулами сорбата также является переменной. Связано это с тем, что образовавшиеся комплексы на первичном центре могут выступать как вторичные адсорбционные центры, а также с тем, что электронные состояния атомов адсорбционного центра, находящегося на поверхности и в полости малого размера, различны. В полости малого размера происходит сгущение электронной плотности и изменение эффективного заряда атомов [2, 3].

Мощным средством модификации структуры и свойств стеклообразных аморфно-кристаллических полимеров является крейзинг. Крейзами называют [4] особые зоны пластической деформации, состоящие из высокоупорядоченной фибриллярной пористой структуры полимера. Они образуются в результате дестабилизирующего действия механического напряжения в процессе вытяжки полимеров в адсорбционно-активных средах. Под адсорбционно-активными средами следует понимать жидкости, способные смачивать полимер (понижать межфазную поверхностную энергию), не вызывая его заметного набухания.

Целью данной работы являлось изучение кинетики и равновесия сорбции полиамидными пленками воды и жидкостей, относящихся к различным классам органических соединений. Основное внимание было уделено изучению влияния предистории набухания на сорбционную емкость полимера, а также изменения сорбционных свойств крейзованных полиамидов.

### **Объекты исследования, методика эксперимента**

Объектами исследования были промышленные пленки поли-ε-капроамида  $[-\text{OC}(\text{CH}_2)_5-\text{NH}-]_n$  – полиамида-6 (ПА-6) и полидодеканамида  $[-\text{OC}(\text{CH}_2)_{11}-\text{NH}-]_n$  – полиамида-12 (ПА-12). Пленки ПА-6 имели толщину 100 мкм, степень кристалличности 35%, плотность 1,14 г/см<sup>3</sup>, температуру плавления 212 °С. Пленки ПА-12 имели толщину 78 мкм, плотность 1,02 г/см<sup>3</sup>, температуру плавления 180 °С.

В качестве сорбатов использовали воду, изопропанол, ацетон и диоксан. ПА-6 деформировали в диоксане до достижения 50 и 90 % вытяжки.

Сорбцию жидкостей полиамидами проводили следующим образом: взвешивали воздушно сухую пленку в закрытом бюксе, затем вынимали пленку и помещали ее в бюкс с исследуемым сорбатом. Через определенные промежутки времени пленку вынимали из жидкости, промокали фильтровальной бумагой и помещали для взвешивания в сухой бюкс. Операцию повторяли до достижения постоянного веса. Количество параллельных опытов было не меньше пяти. Результаты, описывающие экспериментальные данные, обрабатывали по теории

ошибок. Доверительный интервал рассчитывали для уровня значимости 0,05. Степень набухания, выраженную в весовых процентах, рассчитывали по формуле:

$$\alpha_t = \frac{m_t - m_0}{m_0} 100\% \quad (1)$$

где  $m_t$  – масса пленки с сорбированной жидкостью в момент времени  $t$ ;  $m_0$  – исходная масса сухого образца.

При изучении сорбции одного вещества после сорбции другого поступали следующим образом: по методике, описанной выше, получали равновесное значение степени набухания ( $\alpha_\infty$ ). Затем в зависимости от того, изучали ли сорбцию на набухшей пленке или на сухой, помещали набухшую пленку в бюкс с другим сорбатом или сушили ее до постоянного веса и только после этого помещали в бюкс с исследуемым сорбатом. И вновь через определенные промежутки времени пленку вынимали из жидкости, промокали фильтровальной бумагой и помещали для взвешивания в сухой бюкс. Операцию повторяли до достижения постоянного веса.

## Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены при 25°C кинетика и равновесие сорбции воды исходным ПА-6 и ПА-6, вытянутом в диоксане на 50 и 90%. Прежде всего, отметим, что величины степени набухания на сухой пленке полиамида, а также вымоченной в воде и после этого высушенной совпадают.

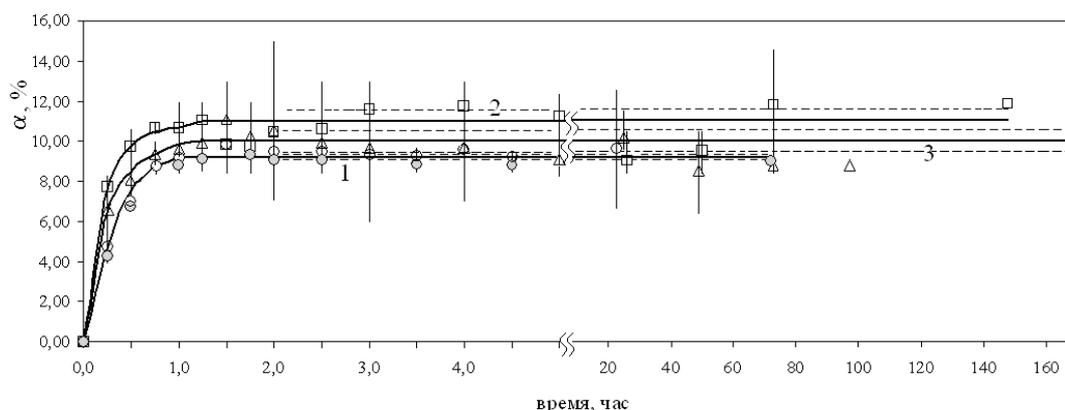


Рис. 1. Сорбция воды ПА-6: 1 – исходная пленка (○ – сухая; ● – вымоченная в воде и после этого высушенная); 2 – пленка вытянута в диоксане на 50%; 3 – пленка вытянута в диоксане на 90%

Это означает, что из ПА-6 ничего не вымывается, а происходящие структурные изменения в цикле сорбция-десорбция-сорбция – обратимы. Диоксан по отношению к ПА-6 является типичной адсорбционно-активной средой, поэтому вытяжка в нем ПА-6 должна сопровождаться образованием крейзов. Однако увеличение сорбции при крейзовании близко к погрешностям вычисления степени набухания, и в первом приближении можно считать, что она не привела к новым эффектам. Деформация стеклообразного аморфного полимера по механизму крейзинга сопровождается самоорганизацией структуры полимера, вызываемой дестабилизирующим действием механического напряжения, которое приводит к потере устойчивости системы. Удержать неоднородную систему от релаксации при сравнительно больших временах и степенях набухания полимера, приводящих к

увеличению кинетической подвижности фрагментов макромолекул, невозможно, поэтому модифицирующее действие крейзинга практически полностью нивелируется.

На рис. 2 приведены аналогичные по постановке эксперимента результаты для системы ПА-6 – изопропанол. Сорбат имеет практически одинаковую с водой равновесную степень набухания, но молекулы его в несколько раз тяжелее воды и обладают разветвленной структурой. Это обстоятельство замедляет кинетику сорбции по сравнению с предыдущим случаем и позволяет четко визуализировать специфику сорбции крейзованным материалом. Как видно на рис. 2, кривая 1 кинетики сорбции изопропанола на исходном полимере состоит из двух классических участков. На первом участке происходит межструктурное набухание, в котором знак изменения энергии Гиббса  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  (критерий самопроизвольности процесса) определяет энтальпийный член, а  $T\Delta S \approx 0$ , а на втором – внутрискруктурное набухание, при котором  $\Delta H \approx 0$  и  $\Delta G < 0$  за счет роста конформационной энтропии. Первый участок длится  $\sim 40$  часов, на нем степень набухания менее 2%. Второй – от 40

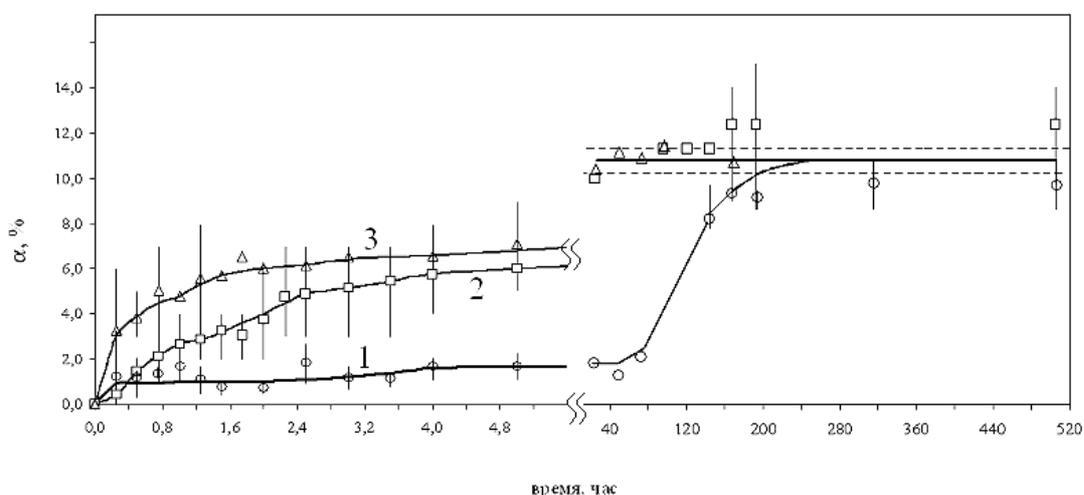


Рис. 2. Сорбция изопропанола ПА-6: 1 – исходная пленка; 2 – пленка вытянута в диоксане на 50%; 3 – пленка вытянута в диоксане на 90%

до 250 часов, после него система достигает равновесного значения степени набухания  $\alpha_{\infty} = 8,8 \pm 0,1$ . Низкое значение степени набухания при межструктурном набухании не дает развиваться релаксационным процессам, и дополнительные адсорбционные центры, возникшие при крейзовании и при модификации другим сорбатом, увеличивают текущую степень набухания в несколько раз (рис. 2, кривые 2, 3). В равновесном состоянии сорбции, как и в предыдущем случае, различия между крейзованным и исходным материалами исчезают.

На рис. 3 представлены кинетика и равновесие сорбции ацетона при  $25^{\circ}\text{C}$  исходными пленками ПА-6, ПА-12 (кривые 1 и 2), а также пленкой ПА-6 после получения зависимости 2 и последующей десорбции ацетона (кривая 3). Повторная сорбция ацетона оказалась существенно ниже первоначальной в отличие от системы ПА-6 – вода. Это обстоятельство, а также нестабильности на начальном участке кинетических кривых указывают на структурные изменения, приводящие к уменьшению числа доступных сорбционных центров. На рис. 4 представлены начальные участки тех же кинетических кривых в растянутом временном масштабе,

из которых виден слабо выраженный колебательный характер кинетики процесса и различие степени набухания в трех рассматриваемых случаях.

На рис. 5 приведены фрагменты рассмотренных выше кинетических кривых, на которых экспериментальные величины  $\alpha_\infty$  уже не различаются (пунктирными линиями указаны доверительные интервалы) Из рис. 5 следует, что вода, ацетон на обоих полимерах и изопропанол на ПА-12 сравнительно быстро достигают равновесного состояния, в остальных случаях равновесие сорбции устанавливается более чем за 100 часов.

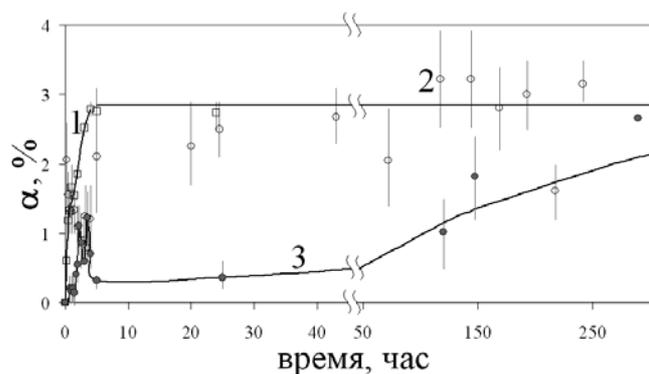


Рис. 3. Сорбция ацетона полиамидами ПА-12 (1) и ПА-6 (2) и повторная сорбция ацетона на высушенной пленке ПА-6 после предварительной сорбции ацетона

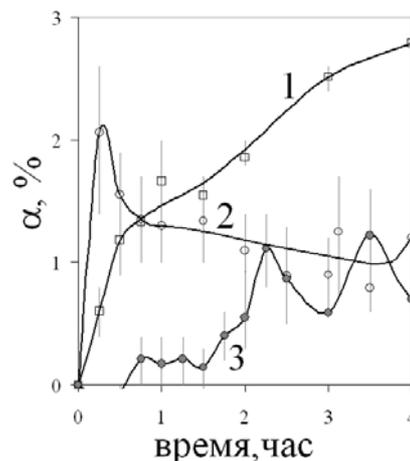


Рис. 4. Начальный участок кинетической кривой сорбции ацетона полиамидами ПА-12 (1) и ПА-6 (2) и повторная сорбция ацетона на высушенной пленке ПА-6 после предварительной сорбции ацетона

В таблице 1 представлены равновесные степени набухания сорбатов на ПА-6 и ПА-12, в том числе и в зависимости от предыстории их набухания, то есть от того, получены ли приведенные значения  $\alpha_\infty$  в результате первой сорбции или полимер ранее контактировал с тем или иным сорбтом.

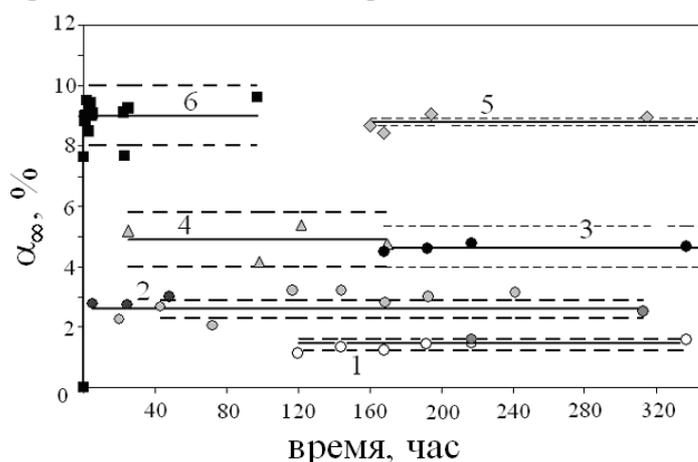


Рис. 5. Равновесная сорбция: 1 – ПА-6 – диоксан; 2 – ПА-6 (○) – ацетон, ПА-6 – ацетон после сорбции ацетона на сухой пленке (●), ПА-12 – ацетон (●); 3 – ПА-12 – диоксан; 4 – ПА-12 – изопропанол; 5 – ПА-6 – изопропанол; 6 – ПА-6 и ПА-12 – вода

Отметим, что ацетон, изопропанол, диоксан имеют близкие значения параметров растворимости Гильдебранта ( $\delta$ ), а вода в два раза больше, чем у приведенных сорбатов. Параметр растворимости равен плотности энергии когезии, то есть является характеристикой межмолекулярного взаимодействия и обычно коррелирует со степенью набухания. В данном случае такая корреляция отсутствует.

Таблица 1. Равновесная степень набухания полиамидов

Сорбат	Состояние пленки	Параметр растворимости, $\delta \cdot 10^{-3} \text{ (Дж/м}^3)^{1/2}$	$\alpha_{\infty}$ , вес. %	
			ПА-6	ПА-12
Вода	исходная	47.9	8.8±0.2	9.2±0.1
Вода	сухая после сорбции воды		8.8±0.2	
Вода	набухшая после сорбции ацетона		8.6±0.1	1.3±0.6
Вода	сухая после сорбции ацетона		6.0±0.2	1.2±0.4
Ацетон	исходная	20.3	2.6±0.3	2.8±0.2
Ацетон	сухая после сорбции ацетона		2.1±0.8	
Ацетон	влажная после сорбции воды		28.3±0.4	1.6±0.4
Ацетон	сухая после сорбции воды		35±1	2.6±0.4
Изопропанол	исходная	23.5	8.8±0.1	4.9±0.9
Диоксан	исходная	20.5	1.4±0.2	4.6±0.7

Роль предыстории полимерного материала различна. На ПА-12 все величины повторной сорбции меньше первоначальных, но на ПА-6 после предварительной сорбции воды удалось увеличить равновесную степень набухания ацетона с 2,6 до 28,3 и 35,0 %. Это означает, что высокое водопоглощение генерировало дополнительное появление сорбционных центров в результате межструктурного набухания, которые использовал ацетон, сорбируясь на модифицированной структуре полимера.

Если сорбция мономолекулярна, то замена молекул воды в сорбционных центрах на молекулы ацетона должна увеличить равновесную степень набухания во столько раз, во сколько молекула ацетона «тяжелее» молекулы воды. Эта величина составляет  $58/18=3,05$ . Тогда равновесная сорбция ацетона на модифицированной водой структуре ПА-6 будет равняться:  $8,8 \cdot 3,05=26,8$  %. Несколько заниженный результат по сравнению с экспериментальным вполне можно отнести к образованию кластеров на вторичных адсорбционных центрах. В рассматриваемом случае их будет:  $(28,3-26,8)/28,3 \cdot 100=5,3$  %.

Примем, что полимерное звено полиамидов включает два сорбционных центра: карбоксильную группу  $>C=O$  и амидную группу  $>NH$ . Тогда количество (число молей) сорбционных центров в одном грамме полимера равно:

$$N = \frac{m_o = 1}{\text{м.м.ПА}} \cdot 2, \quad (2)$$

где м.м.ПА – молекулярная масса полимерного звена полиамида.

Соответственно число молей сорбата  $i$  в полимере:

$$N_i = \frac{m_{i\infty} - m_o}{m_o(\text{М.М.}_i)} \quad (3)$$

Отсюда можно рассчитать степень заполнения всех сорбционных центров полимера данным сорбатом. Выраженное в процентах оно равно:

$$\alpha_{\Sigma} = \frac{N_i}{N} 100 = \frac{(m_{i\infty} - m_o)(\text{М.М.ПА})}{m_o(\text{М.М.}_i)^2} 100 \quad (4)$$

Сорбция диоксана как адсорбционно-активной среды не будет вызывать модификацию структуры полимера, поэтому она должна зависеть только от числа доступных сорбционных центров, находящихся на поверхности полимера. Оно равно:

$$N_d = \frac{m_{d\infty} - m_o}{m_o(\text{М.М.}_d)} \quad (5)$$

где индекс «d» означает, что отмеченные величины относятся к диоксану. Следовательно, величина  $(N_i - N_d)$  представляет собой число молей сорбционных центров, индуцированных, то есть ставших доступными в процессе набухания полимера. Отсюда степень появления индуцированных адсорбционных центров, выраженная в мольных процентах, равна:

$$\alpha_{\text{ind}} = \frac{N_i - N_d}{N_i} 100 \quad (6)$$

Поделив степень набухания  $\alpha_{\infty}$  на молекулярную массу сорбата, получим число молей адсорбционных центров, приходящихся на один грамм сорбента. На рис. 6 представлена зависимость степени заполнения всех адсорбционных центров полимера сорбатом ( $\alpha_{\Sigma}$ ) и степень появления индуцированных сорбционных центров ( $\alpha_{\text{ind}}$ ), выраженных в мольных процентах, от числа молей сорбированных веществ одним граммом полимера. Зависимость  $\alpha_{\Sigma} = f(N_i)$  линейна для обоих полиамидов, но для ПА-12 прямая идет более круто. Видно, что больше половины адсорбционных центров не заняты сорбатом. Функция  $\alpha_{\text{ind}} = f(N_i)$  одинакова для двух полимеров, нелинейна, с увеличением числа сорбированных молей уменьшается количество новых адсорбционных центров.

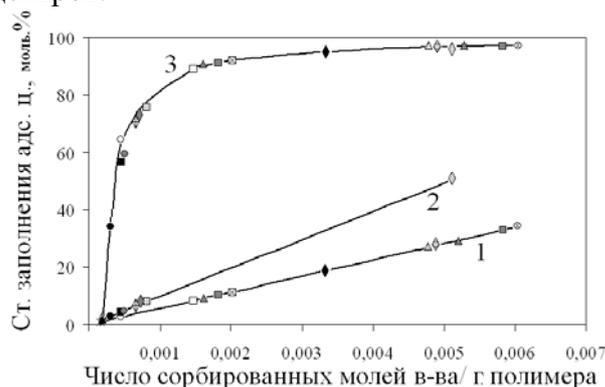


Рис. 6. Зависимость степени заполнения адсорбционных центров полиамидов (ПА–6: кривые 1, 3; ПА–12: кривые 2, 3; ■ – ПА–6, вытянутый на 50%; ▲ – ПА–6, вытянутый на 90%) от количества сорбированного вещества:  $\alpha_{\Sigma}$  – кривые 1, 2 и  $\alpha_{\text{ind}}$  – кривая 3; ●, ○ – ацетон; ●, ⊙ – ацетон после сорбции воды на влажной пленке; ■, ⊙ – ацетон после сорбции воды на сухой пленке; ▨, □ – изопропанол; ⊠ – ацетон после сорбции изопропанола на сухой пленке; ◇, ◇ – вода; ⊕, ⊖ – вода после сорбции ацетона на сухой пленке; ⊕, ⊖ – вода после сорбции ацетона на набухшей пленке; △, ▲ – диоксан

На рис. 6 график, описывающий зависимость заполнения всех адсорбционных центров  $\alpha_{\Sigma} = f(N_i)$ , расположен ниже, чем зависимость, отражающая степень появления индуцированных сорбционных центров. Эта кажущаяся бессмыслица возникает из-за того, что разные величины приняты за 100%. В случае прямых 1 и 2 процент отсчитывается от всего числа адсорбционных центров, а на кривой 3 – от числа занятых центров.

*Авторы выражают глубокую благодарность профессору А.Л.Волынскому за предоставленные полимерные материалы и обсуждение полученных результатов.*

### Список литературы

1. Параметры растворимости сорбатов.// Химическая энциклопедия./ Гл. ред. И.Л. Кнунянц, М.: Советская энциклопедия, 1964. Т. 3. 555 с.
2. Щербинин А.В., Пупышев В.И., Ермилов А.Ю. Одноэлектронный атом в полости как модель электронного состояния внутренних атомов кластера.//Известия РАН. Сер. физ. 1997. Т. 61. № 9. С. 1779-1783.
3. Щербинин А.В., Пупышев В.И. Изменение ионизационных свойств молекулярной системы вблизи поверхности.//Известия РАН. Сер. физ. 2000. Т. 64. № 8. С. 1506-1510.
4. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Структурная самоорганизация аморфных полимеров./ М.: Физматлит, 2005. 232 с.

---

**Агеев Евгений Петрович** - д.х.н., проф., Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра физической химии, Москва, tel:(495)9391087

**Струсовская Надежда Львовна** - к.х.н., ст. научн. сотр., Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра физической химии, Москва

**Долгова Алла Анатольевна** - к.х.н., научн. сотр., Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра высокомолекулярных соединений, Москва

**Ageev Evgenie P.** - Doctor of Chemistry, Prof., Moscow M.V. Lomonosov State University, Chemistry Department, Division of Physical Chemistry. Postal address: Chemistry Department, Moscow State University, Moscow, e-mail: [ageev@phys.chem.msu.ru](mailto:ageev@phys.chem.msu.ru)

**Strusovskaya Nadezhda L.** - PHD, Senior Researcher, Moscow M.V. Lomonosov State University, Chemistry Department, Division of Physical Chemistry. Postal address: Chemistry Department, Moscow State University, Moscow, e-mail: [nls@phys.chem.msu.ru](mailto:nls@phys.chem.msu.ru)

**Dolgova Alla A.** - PHD, Scientist, Moscow M.V. Lomonosov State University, Chemistry Department, Division of High molecular compound. Postal address: Chemistry Department, Moscow State University, Moscow