

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.015.3

### СОРБЦИЯ ВОДЫ АРОМАТИЧЕСКИМИ ПОЛИАМИДАМИ

© 2021 г. А. Е. Чалых<sup>1</sup>, Т. Ф. Петрова<sup>1, \*</sup>, В. К. Герасимов<sup>1</sup>, Ю. В. Антипов<sup>1, 2</sup>,  
А. Д. Алиев<sup>1</sup>, В. В. Матвеев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН “Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук”,  
Ленинский пр-т, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

<sup>2</sup>АО “Центральный научно-исследовательский институт специального машиностроения”,  
Московская область, г. Хотьково, 141370 Россия

\*e-mail: petrft@mail.ru

Поступила в редакцию 22.12.2020 г.

После доработки 12.07.2021 г.

Принята к публикации 13.07.2021 г.

Методами статической сорбции определены изотермы сорбции паров воды арамидными волокнами и пленками различной природы. Методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа исследованы структурно-морфологические характеристики арамидных волокон. Показано, что исследованные промышленные арамиды являются рентгеноаморфными мезофазами. Определены коэффициенты диффузии воды в арамидах различной термической предыстории. Наибольший интерес представляет область высокой влажности, где для волокон и пленок-мембран наблюдается достаточно резкое возрастание коэффициентов диффузии, которое связано с повышением сегментальной подвижности арамидов и началом процесса расстекловывания сорбентов. Рассчитан фактор усложнения путей переноса при переходе от мембран сополиамидов к волокнам. Сорбционная емкость промышленных арамидных волокон во всем интервале активности паров воды существенно ниже сорбционной емкости пленок, мембран и модельных сорбентов. Показано, что в качестве “непроницаемых частиц” в арамидах выступают паракристаллические мезофазы. Показано, что абсорбированная вода в полимерах может существовать в неассоциированном состоянии или в виде кластеров. Определено число молекул воды, входящее в состав кластеров.

*Ключевые слова:* ароматические полиамиды, диффузия, сорбция воды, изотермы сорбции, параметры взаимодействия, кластеризация, модель двойной сорбции, паракристаллические мезофазы

DOI: 10.31857/S004418562106005X

### ВВЕДЕНИЕ

Одно из перспективных направлений, активно развивающееся в полимерном материаловедении, связано с созданием гибридных композитов. Примерами таких систем являются материалы, сочетающие в своем составе углеродные и арамидные, стеклянные и углеродные, керамические и арамидные волокна [1–4]. Некоторые композиты наполняют одновременно волокнами и дисперсными частицами различной природы. Многочисленными исследованиями показано, что гибридные композиты позволяют создавать относительно недорогой материал, обладающий повышенной жесткостью и прочностью в широком интервале условий эксплуатации. Например, гибридные композиционные материалы на основе УВ и кевлара примеряются для изготовления высоко-, средне-, малонагруженных элементов авиационного и космического назначения [5].

В то же время гибриды характеризуются достаточно высокой вероятностью расслоения, особенно в условиях повышенной влажности, сложностью при пропитке связующим, поскольку каждый компонент композита обладает различными физико-химическими, коллоидно-химическими сорбционными свойствами.

В частности, это касается взаимодействия волокон с парами воды. В нашей предыдущей работе показано [6], что углеродные волокна типа УКН-М-6К (ООО “Аргон”), Umatex – УМТ40-3К-ER, Umatex – УМТ42-12К-EP (K010), HTS-F13-12K-800 tex, Aksaca-03-A38 характеризуются сорбционной емкостью паров воды в интервале относительного давления паров  $P/P_0$  (от 0.1 до 1.0) от 0.5 до 1.3 мас. %, а максимальная сорбционная емкость УВ определяется наличием кислородсодержащих групп, образующихся на стадии термоокислительной и электрохимической обработки волокон.

Таблица 1. Некоторые характеристики ароматических ПА\*

Полимер	Средняя доля фенильных групп		$d^*$ , г/см <sup>3</sup>	$T_c^{**}$ , К
	в мета-положении	в пара-положении		
ФС-1	0.875	0.125	1.33	553
ФС-2	0.800	0.200	1.32	563
ФС-3	0.675	0.325	1.33	—
ФС-4	0.125	0.875	1.34	750**

\* Согласно данным гидростатического взвешивания.

\*\* Согласно данным ДСК.

Арамидные волокна более активно поглощают воду из окружающей среды и характеризуются нестабильностью свойств при длительной эксплуатации и хранении во влажных средах. Так, согласно [5, 7] равновесное количество поглощенной арамидами влаги составляет 9–10 мас. % для всех марок. При этом процесс поглощения воды АВ сопровождается увеличением их размеров, снижением прочностных показателей, уменьшением хрупкости материала, изменением формы образцов. В работе [8] на примере модельных арамидных волокон, полученных на основе поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТА), полиамидбензимидазола (ПАБИ), поли-*n*-бензамида (ПБА) показано, что при сорбции воды наблюдаются процессы вторичной кристаллизации волокон, усадки и изменения деформационно-прочностных характеристик. Все эти процессы, обусловленные в конечном счете перераспределением паров воды между элементами гибридного материала, реализуются при хранении и эксплуатации. Очевидно, что прогнозирование этих процессов, с одной стороны, и разработка рекомендаций по их регулированию, с другой, требует детальной информации о взаимодействии ароматических полиамидов с водой.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния архитектуры макромолекул арамидов на их сорбционные свойства и описание механизма взаимодействия паров воды с функциональными группами мономерных звеньев.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использованы промышленные арамидные волокна среднестатистических сополимеров, полученных на основе пара-фенилендиамин и терефталойлхлорида: Русар-С 600, Русар-С 58,8, Армос НК-600, Русар НТ; волокна Терлон и НСВМ двух модификаций – исходное ориентированное и то же волокно после ориентационной кристаллизации.

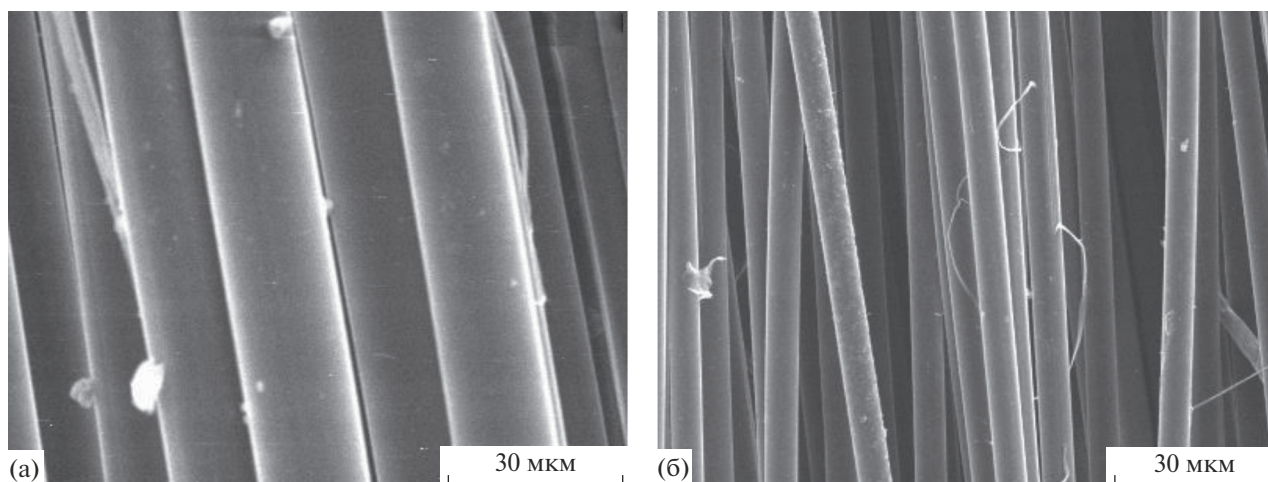
Помимо волокон были исследованы пленочные материалы из сополимеров ароматических полиамидов ФС, полученных по реакциям поли-

конденсации мономеров пара- и мета-фенилендиамин. Характеристики сополимеров представлены в табл. 1. Все образцы волокон и пленок арамидов получены в АО “НПП “Термотекс”, Россия.

Пленки ароматических сополиамидов ФС-1–ФС-4 формировали из 5% растворов в ДМФА при комнатной температуре и медленном испарении растворителя в течение 5–7 сут ФС-1, ФС-2–ФС-4 в течение 2–3 сут. Удаление остаточного растворителя проводили вымачиванием пленок в воде при нормальных условиях в течение 10 сут. Полнота удаления ДМФА за указанное время подтверждена данными масс-спектрометрического термического анализа, согласно которому в продуктах десорбции при повышенных температурах ни молекулярных, ни осколочных ионов амидных растворителей не обнаружено. Перед проведением сорбционных экспериментов образцы вакуумировали до постоянного веса при остаточном давлении  $\sim 10^{-2}$  Па.

С целью получения обобщенной информации о сорбционных свойствах арамидов в статье также были использованы результаты сорбции паров воды волокнами из поли-*n*-бензамида (ПБА), поли-*n*-парафенилентерефталамида (ПФТА) и аморфными волокнами из полиамидбензимидазола (ПАБИ) [8].

Изучение процессов взаимодействия паров воды с различными сорбентами проводили на вакуумных весах Мак-Бена и эксикаторным методом с использованием режимов интегральной и интервальной сорбции [9]. И в том, и другом случае в изобарно-изотермических условиях определяли количество сорбированных (десорбированных) образцами арамидов паров воды и гексана при различных значениях относительного давления паров  $P/P_0$  и заданной температуре  $T$ . В вакуумных весах Мак-Бена масса образца определялась по растяжению калиброванной кварцевой спирали, точность измерения составляла  $10^{-5}$  г. В эксикаторном методе измерения проводили на весах HR-200 A&DCo. LTD (Япония). Все образцы перед проведением измерений кондиционировали в сухом эксикаторе при нулевой влажности.



**Рис. 1.** Типичные микрофотографии исходной поверхности фрагментов арамидных волокон Русар-С600 (а), HCBM 29.4 (б).

Структурно-морфологические исследования арамидов проводили методами электронной микроскопии, комбинационного рассеяния и рентгеноструктурного анализа. Образцы моноволокон, нитей или пленок устанавливали на электропроводящий полимерный скотч и методом термовакуумного напыления на поверхность образцов наносили слой углерода (~1.5 нм) для «снятия» электрических зарядов, появляющихся на поверхности диэлектриков при их просмотре в сканирующей микроскопе JSM-U3 (Япония), снабженным энергодисперсионным микроанализатором WINEDAX (Германия) [10].

Для выявления тонкой структуры образцы подвергали травлению в плазме кислородного разряда в течение 40 мин (глубина протравливания ~150–200 нм). Энергия электронов в зоне травления 5–6 эВ, давление кислорода 0.1 мм рт. ст., время травления 20 мин. Просмотр протравленной поверхности осуществляли методом просвечивающей электронной микроскопии с использованием одноступенчатых угольно-платиновых реплик на электронном микроскопе EM 301 (Philips, Голландия). Степень ориентации фибриллярных образований волокон оценивали по результатам структурно-морфологических исследований протравленных поверхностей методом атомно-силовой микроскопии. Измерения проводили на микроскопе Enirosop (Bruker) в режиме полуконтактной моды [11]. Использовали кантилевер NSP 30 фирмы TipsNano. Резонансная частота 300 кГц. Радиус кривизны кантилевера ~10 нм.

Фибриллярную структуру волокон выявляли на образцах после механического и ультразвукового диспергирования.

Степень кристалличности образцов оценивали методами комбинационного рассеяния (КР) и рентгеноструктурного анализа [12]. Спектры КР были получены на спектрометре Senterra «Bruker». Регистрацию спектров проводили при 180-градусной геометрии, с использованием полупроводниковых лазерных источников с длинами волн 532 и 785 нм при мощности излучения 0.2 и 1 мВт и 50-ти кратном увеличении объектива (диаметр площадки, с которой получали спектры, составляет ~3 мкм). Спектральное разрешение составляет  $4 \text{ см}^{-1}$ ; время накопления сигнала – 500 с. Во всех спектрах КР наблюдались типичные для арамидов линии  $1360, 1588 \text{ см}^{-1}$  (основной тон) и в области  $2600\text{--}3200 \text{ см}^{-1}$  (область обертонов и составных полос) [13].

Широкоугловое рентгеновское рассеяние арамидных волокон изучали с помощью малоуглового дифрактометра SAXS производства фирмы AntonPaar (Австрия). В работе использовано  $\text{CuK}\alpha$  (медное) излучение (длина волны  $1.54 \text{ \AA}$ ). Регистрация рассеянного образцом сигнала осуществляется на детектор типа Imaging Plate.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Типичные микрофотографии арамидных волокон, фрагментов нитей и жгутов представлены на рис. 1, 2.

Информацию о внутренней структуре моноволокон получали, исследуя продукты механического диспергирования и разрушения арамидных волокон при растяжении. На рис. 2 представлены типичные микрофотографии зоны разрушения волокон при растяжении. Можно видеть, что арамидное волокно разрушается путем разрывов фибрилл, после которого трещина распростра-

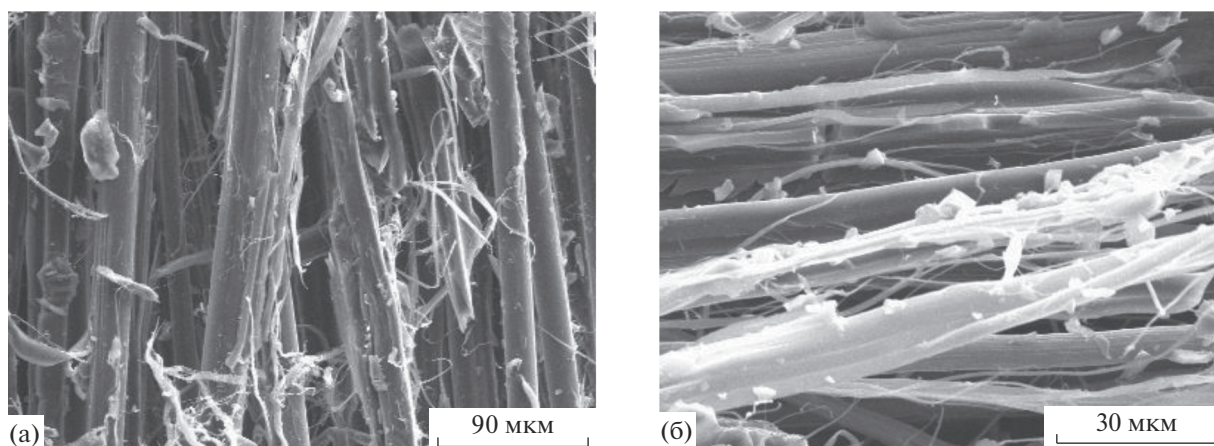


Рис. 2. Фибриллярная структура арамидных волокон Русар-С600 (а), НСВМ 29.4 (б) после разрушения.

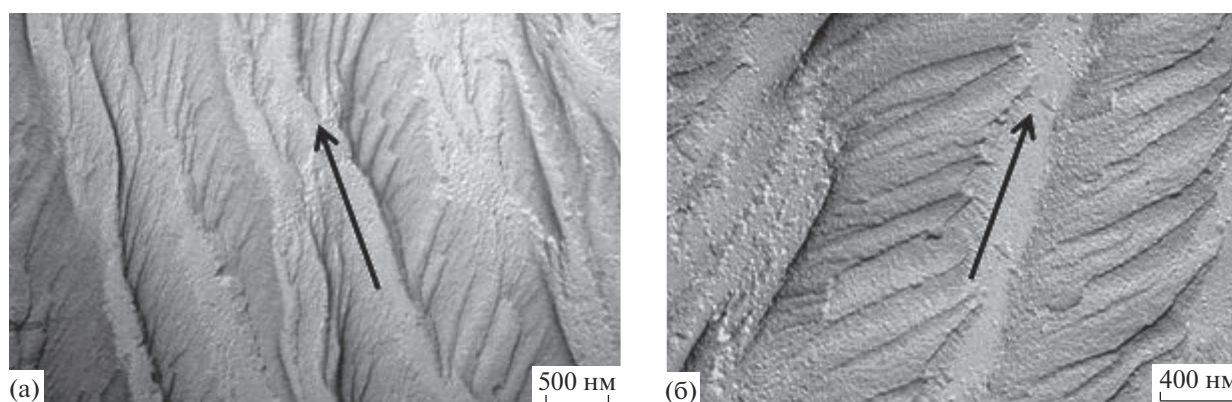


Рис. 3. Электронные микрофотографии тонкой структуры арамидного волокна НСВМ до (а) и после (б) травления. Стрелки указывают направление ориентации.

ется вдоль волокна, в результате чего волокна распадаются на множество микрофибрилл. Расщепление волокон, как правило, сопровождалось обрывом отдельных продольно расположенных в центре волокон фибрилл и их агрегатов. Принято считать, что причины такого растрескивания связаны со слабой адгезией между фибриллами, пористостью и дефектностью межфибрилярного пространства.

На рис. 3–6 представлена информация о наноразмерной морфологии внешней оболочки арамидных волокон, полученная методом просвечивающей электронной микроскопии. Можно видеть, что волокна, несмотря на близость их химической структуры, отличаются друг от друга по своей структурно-морфологической организации. Так, волокна НСВМ и Русар-С 600 характеризуются паркетной структурой микрофибрилл, которая при движении фигуративной точки к поверхности волокон переходит в доменную структуру. Оболочки волокна Русар-С 58.8 характеризуются преимущественно доменной структурой,

элементом которой являются анизодиамитричные образования, ориентированные перпендикулярно направлению ориентации волокон. Волокна Русар НТ занимают промежуточное положение между Русар-С600 и Русар-С 58.8, поскольку их структурно-морфологическая организация характеризуется сочетанием элементов паркетной и доменной структуры.

Особо следует обратить внимание на фазовые образования, расположенные на поверхности исходных волокон (рис. 5). Поперечный размер этих образований достигает 100–200 нм. Мы предполагаем, что формирование отмеченных надмолекулярных структур связано с фазовым равновесием растворов арамидных полимеров. Согласно данным Папкова и Куличихина [14], растворы арамидов характеризуются сочетанием жидкокристаллического равновесия и аморфного состояния. Вариация температурно-концентрационных условий синтеза и формирования волокон позволяет смешать их структуру в сторону образования жидких кристаллов (элементы, представ-



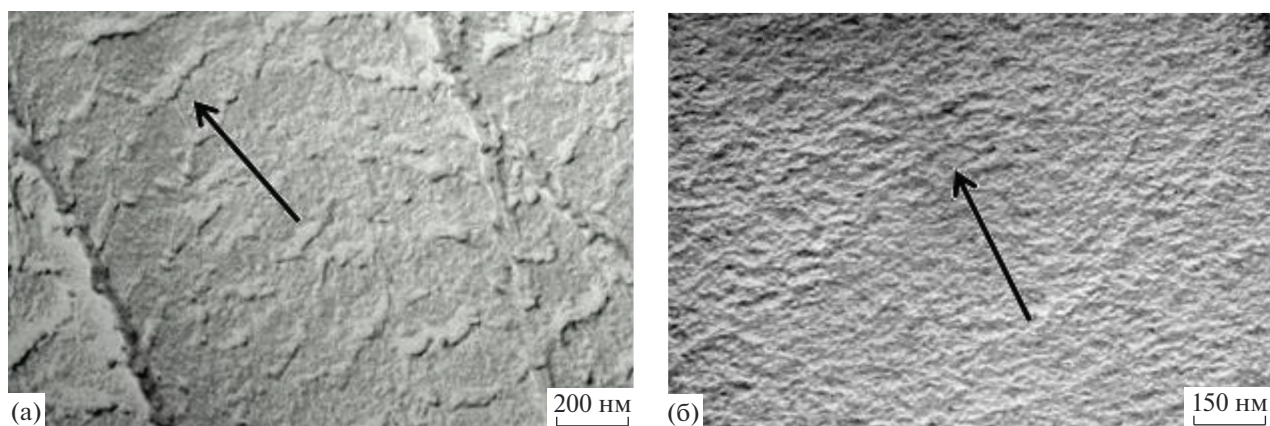


Рис. 4. Электронные микрофотографии тонкой структуры арамидного волокна Русар-С 58.8 (а) и Русар-С600 (б). Стрелки указывают направление ориентации.

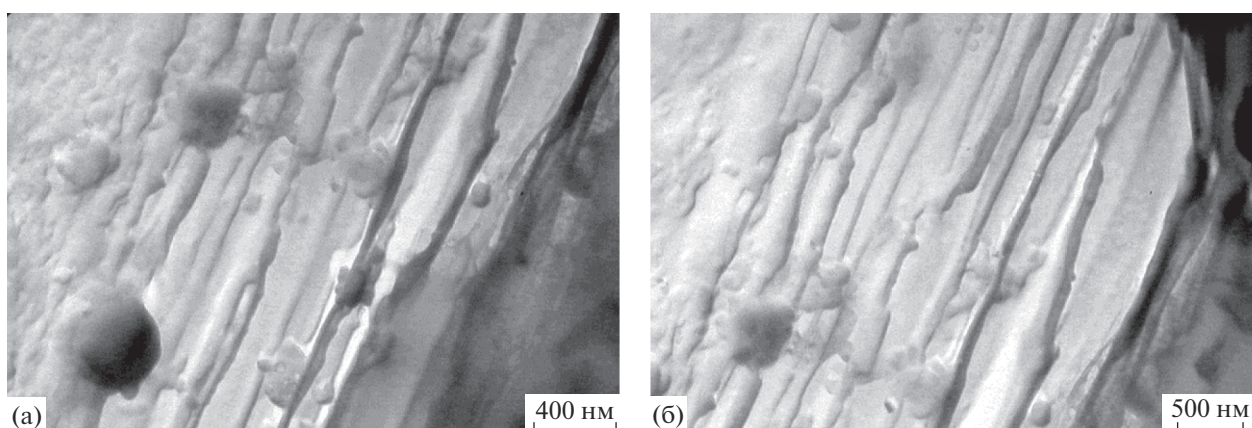


Рис. 5. Микрофотографии тонкой структуры арамидного волокна Армос НК-600 (а), Русар НТ (б).

ленные в виде паркетных структур) или в сторону аморфного расслоения (элементы доменных образований). Фазовые образования, представленные на рис. 5, мы связываем с ММР арамидных макромолекул.

Анализ дифрактограмм исследованных волокон показал, что они являются рентгеноаморфными (рис. 6). Степень кристалличности прогретого Русар-С600 и Русар НТ-1 при 350°C достигает ~20 мас. %. При этом на дифрактограммах появляются три разрешенных пиков, два из которых очень узки и интенсивны. Таким образом, согласно данным структурно-морфологических исследований арамидные волокна следует рассматривать как упорядоченные системы с мезофазами паркетного ЖК-типа. На рис. 7 предложена схема надмолекулярной организации арамидных волокон, согласующаяся с литературными данными.

Принято считать, что поглощение воды происходит в дефектах и аморфных областях волокнообразующего ПА за счет сорбции третичным

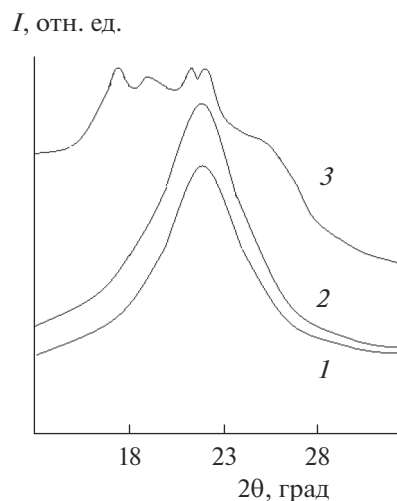
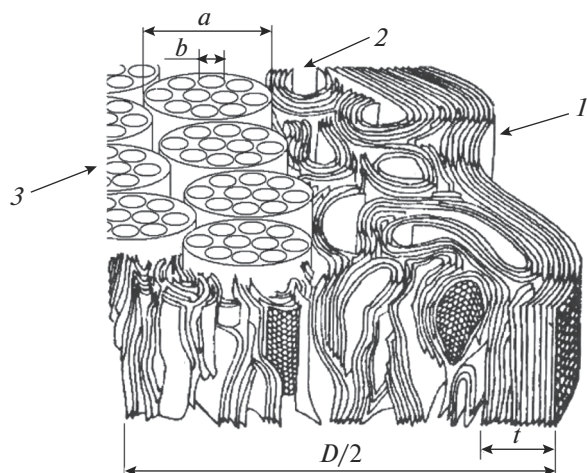


Рис. 6. Дифрактограммы арамидных волокон Русар-С600 (1) и Русар 58.8 (2) в исходном состоянии (1, 2) и после прогрева в течение 60 мин при 350°C (3).



**Рис. 7.** Схема надмолекулярной организации арамидных волокон. 1 – поверхностная оболочка, 2 – переходный слой, 3 – нанофибриллы в ядре волокна [5].

азотом [15, 16]. Фибриллярная структура арамидов, наличие в них пор и капилляров, присутствие активных амидных групп определяет сорбционную емкость и особенности взаимодействия волокон с водой. Так, водопоглощение промышленных волокон типа кевлар-29, кевлар-129, кевлар-119 – 7 мас. %, кевлар-68 – 4.2 мас. %, кевлар-49 – 3.5 мас. %, кевлар-149 – 1.2 мас. %, терлон – 2 мас. %, армос – 6 мас. %, СВМ – 6 мас. % [5, 7].

Однако, исследования по определению удельной поверхности образцов арамидных волокон методом сорбции паров гексана в интервале  $p/p_0$  от 0.1 до 0.8 и расчеты с помощью уравнения полислойной адсорбции БЭТ показали, что промышленные волокна, полученные по технологии мокрого и сухо-мокрого формования, обладают весьма слабо развитой пористой структурой, параметры которой изменяются в диапазоне от 0.1–20 м<sup>2</sup>/г, а суммарный объем пор от 0.1 до 1.0 см<sup>3</sup>/г (табл. 2).

Сополимеры арамидов также относятся к рентгеноаморфным системам с неконтролируе-

мой упорядоченностью. Пленки ФС-1 и ФС-4 (рис. 8) имеют сложную ячеистую микроструктуру, состоящую из плотно упакованных доменов размером 80–200 нм, которые, в свою очередь, состоят из глобулярных образований размером ~30 нм. В работе [2] предполагается, что глобулы соответствуют свернутыми на себя одной или нескольких макромолекул, а вторичные (домены) относятся к паракристаллическим структурам с неконтролируемой упорядоченностью. В некоторых работах их отождествляют с блоками по Де Жону [17]. Недавние исследования структуры аморфных пленок арамидов, полученных из разбавленных растворов полимеров, также установили наличие зернистой структуры с участками параллельной упаковки макромолекул.

Анализ полученных микрофотографий поверхности арамидных волокон (преимущественно боковых поверхностей) позволяет сделать следующие выводы. Во-первых, морфология поверхности арамидных волокон на макроскопическом (микронном) уровне однотипна (рис. 11). Этот вывод касается как моноволокон, извлеченных из нитей, так и из жгутов и тканей.

Во-вторых, в нитях всех образцов среди моноволокон встречаются протяженные извилистые образования, которые мы идентифицировали как ленты и фибриллы. Мы предполагаем, что эти образования связаны с процессами локальных разрушений при механических воздействиях на моноволокна и нити при их переработке. Доля этих образований (по площади) не превышает ~1 мас. %. Распределены они крайне неравномерно по длине нитей.

В-третьих, ориентация арамидов приводит к разрушению доменной структуры и способствует формированию надмолекулярной паракристаллической мезоструктуры.

Во всех спектрах КР (рис. 9) арамидных волокон наблюдаются типичные для этой группы материалов линии 701, 1300 см<sup>-1</sup> [13]. Однако, характер полос и их интенсивность позволяют говорить, что все исследованные образцы обладают слабой упорядоченностью, связанной главным образом с локальной конформационной организацией фрагментов макромолекул.

**Таблица 2.** Удельная поверхность арамидных волокон

Волокно	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Сорбционная емкость паров гексана при $p/p_0 = 0.95$ , г/г
Русар-С600	12.9	0.053
Русар-С 58.8	11.8	0.065
Армос НК-600	9.9	0.028
Русар НТ-1	4.5	0.015
Русар НТ-4	12.4	0.041



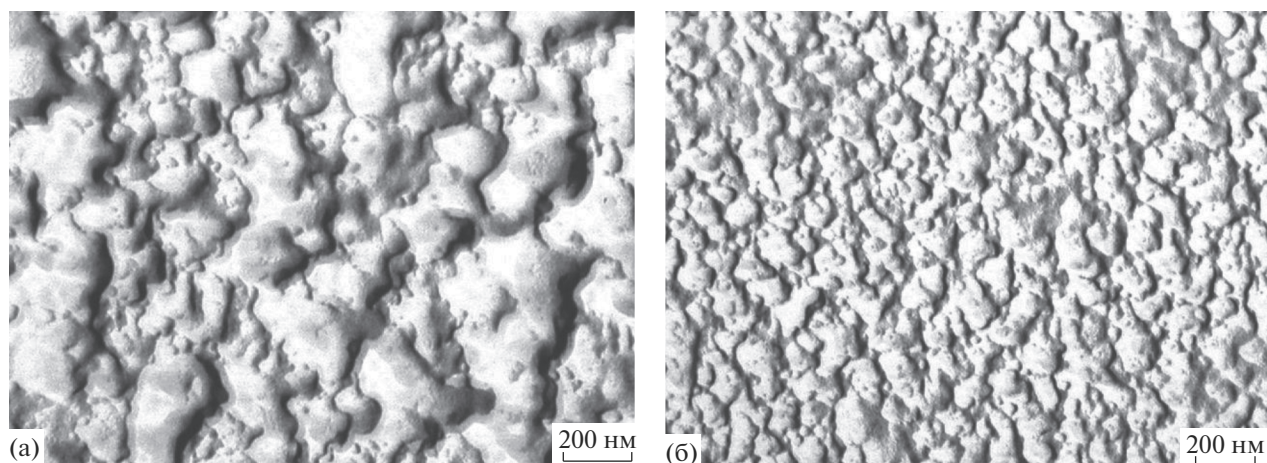


Рис. 8. Электронные микрофотографии тонкой структуры пленок арамидных сополимеров ФС-4 (а) и ФС-1 (б).

#### *Кинетика сорбции и диффузия паров воды арамидными волокнами*

Типичные кинетические кривые сорбции паров воды приведены на рис. 10 и 11.

Несмотря на то, что образцы волокон в условиях сорбционных измерений находились в стеклообразном состоянии, все кинетические кривые сорбции имели нормальный фиковский вид: количество сорбированного (десорбированного) пара линейно зависит от  $t^{1/2}$ , линейная зависимость выполняется в пределах более 60% от степени заполнения сорбата  $\gamma = M/M_\infty$ ; сорбционные кривые, определенные для одного и того же интервала  $p/p_0$  совпадают, если данные нанести на график в виде зависимости  $M_t/M_\infty$  от  $t^{1/2}/R$ . Здесь  $M_t$  и  $M_\infty$  — количество паров, сорбированное волокном радиуса  $R$  при времени  $t$  и в состоянии сорбционного равновесия, соответственно. Принципиально важно, что кинетика установления сорбционного равновесия в режимах интегральной и интервальной сорбции при всех влажностях носит фиковский характер и всю кинетическую кривую можно описать одним коэффициентом диффузии.

Никаких побочных эффектов, связанных с появлением аномалий сорбции (экстремальной или двухстадийной) на волокнистых сорбентах не наблюдается, что свидетельствует о их стабильной с кинетической точки зрения структурной организации. Исключение составляют НСВМ 29.4, для которого в области высокой влажности  $p/p_0 > 0.95$  наблюдается экстремальная кинетика сорбции, которая сопровождается появлением сорбционно-десорбционным гистерезисом [18].

Для пленок-мембран сополиамидов ФС-4 нормальная фиковская сорбция при  $p/p_0 > 0.4$  постепенно переходит в псевдонормальную с ярко

выраженным замедлением на стадии установления равновесия.

Дальнейшее увеличение  $p/p_0$  связано с появлением двухстадийной кинетики. В соответствии с моделью Лонга [19] на первой стадии такой сорбции наблюдается установление сорбционного равновесия за счет диффузионного насыщения исходной структуры сорбентов. На второй — процесс установления сорбционного равновесия контролируется диффузией и релаксацией напряжений в полимерном сорбенте благодаря перестройкам структуры полимерного сорбента под действием осмотического давления растворенных молекул воды. Заметим, что этот процесс сопровождается появлением сорбционно-десорб-

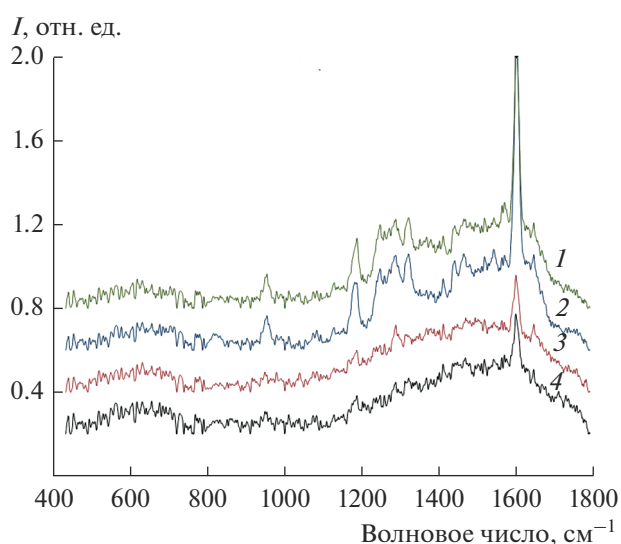


Рис. 9. Спектры комбинационного рассеяния волокон Русар 58.8 (1), Армос НК (2), Русар-С600 (3), Русар НТ-4 (4).

**Таблица 3.** Параметры надмолекулярной структуры пленок арамидов

Образец	Тип структуры	Размер доменов, нм	Объемная доля доменов	Фазовое состояние
ФС-1	Домены	$32 \pm 6$	0.38	Аморфное
ФС-2	Домены	$35 \pm 5$	0.52	Аморфное
ФС-3	Домены	$36 \pm 5$	0.44	Аморфное
ФС-4	Сегрегированные домены	$170 \pm 20$	0.31	Аморфное

ционного гистерезиса, что свидетельствует о необратимости структурных перестроек арамидов.

Из экспериментальных данных, используя уравнения (2) и (3) для времени  $t_{0.5}$  достижения величины  $M_t/M_\infty = 0.5$ , были рассчитаны средние трансляционные коэффициенты диффузии паров воды в арамидных волокнах (1) и пленках – мембранах (2):

$$D = 0.599R^2/\pi^2 t_{0.5}, \quad (1)$$

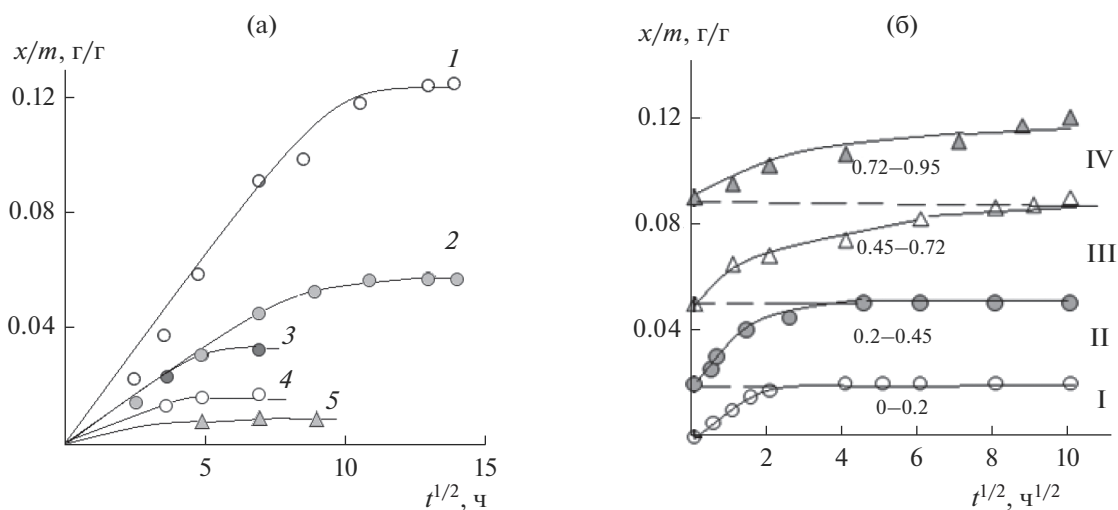
$$D = 1.96L^2/\pi^2 t_{0.5}. \quad (2)$$

Здесь  $R$  – радиус волокна,  $L$  – толщина мембраны.

Зависимости коэффициентов диффузии воды в арамидных волокнах и пленках-мембранах представлены на рис. 12. Видно, что в обоих случаях концентрационную зависимость коэффициентов диффузии можно удовлетворительно представить в виде простой экспоненциальной функции  $D = D(0) \exp(\alpha C)$ , где  $D(0)$  – коэффициент диффузии при  $C \rightarrow 0$ ,  $\alpha$  – эмпирическая константа, характеризующая пластифицирующее действие сорбата. Интересно отметить, что значение  $\alpha$  одинаково для волокон и пленок-мембран, что говорит о тождественности механизма пластификации проходных цепей аморфных фаз арамидов.

Весь диапазон концентраций можно разбить на две области: I и II (рис. 12). Наибольший интерес представляет область высокой влажности (II), где для волокон и пленок-мембран наблюдается достаточно резкое возрастание коэффициентов диффузии. Мы связываем этот эффект с повышением сегментальной подвижности арамидов и началом процесса расстекловывания сорбентов. Заметим, что согласно данным ДСК, температура стеклования волокон в присутствии остаточного содержания воды  $\sim 150^\circ\text{C}$

Коэффициенты диффузии паров воды в арамидных волокнах на порядок меньше, чем для сополиамидных пленок. Этот результат мы связываем с различием в надмолекулярной организации сорбентов. Для мембран характерно статистически однородное распределение доменов по объему, тогда как для волокон фрагменты паракристаллических доменов ориентированы вдоль оси ориентации, а перенос паров воды происходит в направлении, перпендикулярном их ориентации. Вероятно, наличие такой структуры снижает суммарную скорость переноса не только за счет сокращения доступного объема, но и за счет усложнения путей переноса и увеличения средней длины пути переноса, т.е. снижает сум-



**Рис. 10.** Интегральная (а) и интервальная (б) кинетика сорбции паров воды при  $p/p_0 = 0.95$  (1, 2) и  $p/p_0 = 0.61$  (3–5) волокнами 1, 3 – Русар С600; 2, 4 – НСВМ 29; 4, 5 – Русар НТ-4 и пленками ФС-1 при  $25^\circ\text{C}$  при  $p/p_S$ : (а) 0.3, (б) 0.57.



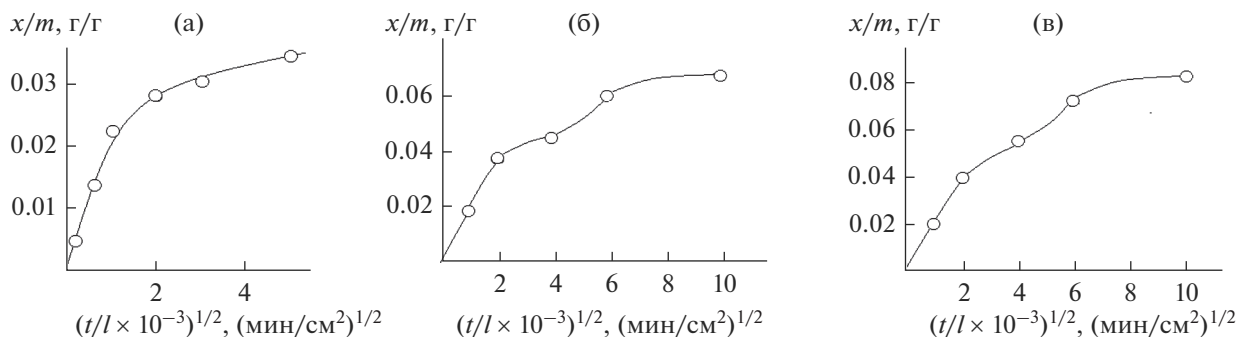


Рис. 11. Интервальная кинетика сорбции паров воды пленкой ароматического полиамида ФС-4 при 25°C при  $p/p_0$ : (а) 0.3, (б) 0.57, (в) 0.72.

марную скорость переноса. Экспериментально фактор  $\tau$  усложнения путей переноса при переходе от мембран сополиамидов к волокнам оценивали на основании модели Клют и Майкельса [19] по отношению коэффициентов диффузии

$$D_2/D_1 = 1/\tau,$$

где  $D_1$  — коэффициент диффузии в пленку,  $D_2$  — коэффициент диффузии паров воды в волокно. Численные значения  $\tau$  приведены в табл. 4. Можно видеть, что для исследованных промышленных волокон  $\tau$  изменяется в диапазоне от 6.5 до 9.5. Заметим, что рассчитанный таким образом фактор усложнения путей переноса имеет оценочный характер, поскольку сравниваются трансляционные коэффициенты диффузии в средах с разной степенью упорядоченности.

Мы связываем этот эффект с влиянием термической и технологической предыстории волокон на их структурно-морфологическую организацию. На основании выражения Майкелса и Бикслера  $t \cong \varphi_{ам}^{-2}$ , связывающего фактор усложнения путей переноса с содержанием непроницаемых паракристаллических мезоморфных частиц, мы оценили долю этих частиц в виде брусков, пластин, лент в волокнах по сравнению с долей сфер и эллипсоидов с однородным распределением в пленках и мембранах (табл. 4). Таким образом, найдено, что параллельная укладка мезофаз при ориентационной вытяжке эквивалентна увеличению степени кристалличности, что также приводит к дополнительной блокировке транспортных каналов.

#### Сорбция паров воды

Известно [19–21], что тщательный анализ изотерм сорбции позволяет получать дополнительную информацию о структуре сорбента, доступности его активных центров, состоянии сорбированных молекул, гидратных числах функциональных групп мономерных звеньев

макромолекул и т.п. На рис. 13–15 представлены типичные экспериментальные изотермы сорбции паров воды арамидными волокнами, пленками, мембранами. Для сравнения там же приведены изотермы сорбции модельных образцов арамидов, заимствованных из работы [8] и рассчитанных по гидратным числам функциональных групп мономерных звеньев [22].

Можно видеть, что сорбционная емкость промышленных арамидных волокон во всем интервале активности паров воды  $p/p_0$  существенно ниже сорбционной емкости их мембран и модельных сорбентов (рис. 15). Традиционно, такое “выпадение” изотерм относят на счет кристаллической фазы полимерных сорбентов, которая, как правило, не участвует в процессе сорбции [19–21]. Действительно, если воспользоваться

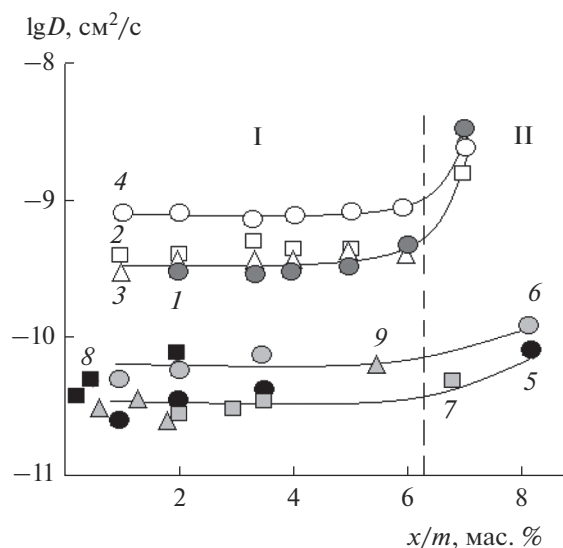


Рис. 12. Концентрационная зависимость коэффициентов диффузии паров воды в ФС-1 (1), ФС-2 (2), ФС-3 (3), ФС-4 (4), Русар 58.8 (5), Армос НК (6), Русар С-600 (7), Русар НТ-4 (8), Русар НТ-1 (9) при температуре 25°C.

**Таблица 4.** Значения фактора усложнения путей переноса при переходе от арамидных мембран к волокнам

Волокно	Фактор $\tau$	Доля непроницаемых частиц
Русар С-600	6.5	0.61
Русар С-58.8	6.7	0.62
Армос НК-600	9.5	0.68
Русар НТ-4	9.4	0.67

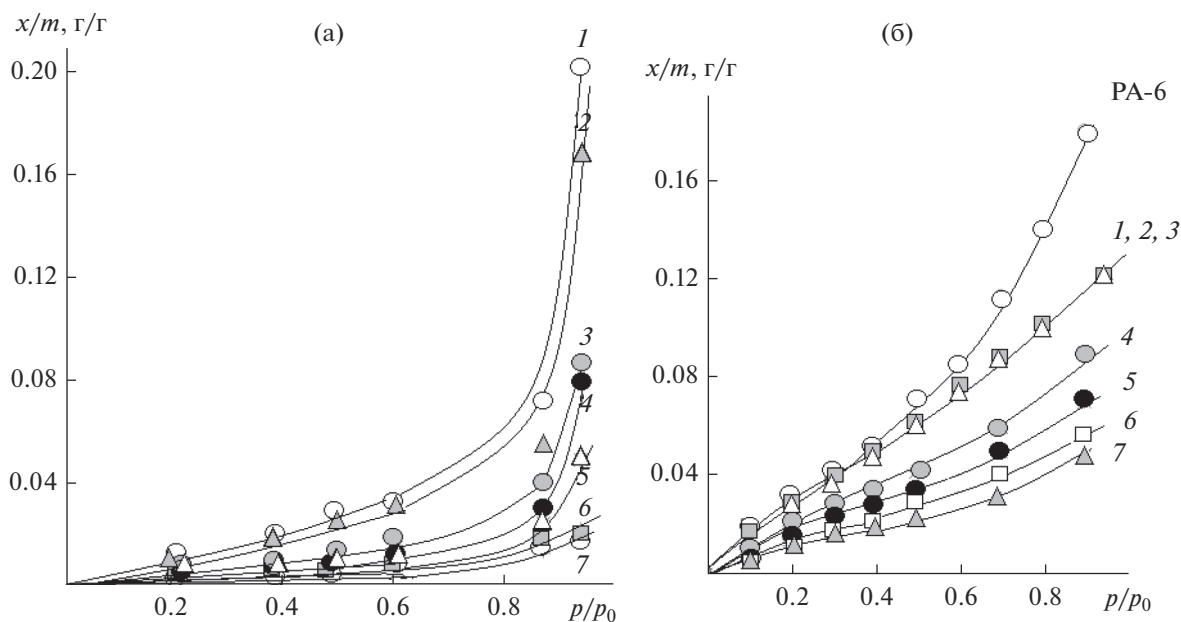
концепцией групповых вкладов Ван Кревелена [22] и рассчитать изотерму сорбции арамидов в предположении полной доступности амидных групп мономерных звеньев (рис. 8, кривая 2), а затем по отношению сорбционных емкостей реальных и модельного сорбента оценить степень недоступности функциональных групп арамидов, то оказывается, что она изменяется в диапазоне от 0.37 до 0.75 и существенно зависит от термической и технологической предыстории волокон.

Ранее нами было показано, что все исследованные ароматические сорбенты являются рентгеноаморфными системам с неконтролируемой упорядоченностью. Это означает, что в качестве “непроницаемых частиц” в арамидах выступают паракристаллические мезофазы. Наибольшая доля этих образований характерна для арамидных волокон Русар НТ-4, ПФТА, ПБА и ПАБИ, наименьшая — для пленок и мембран ФС и ПАБИ

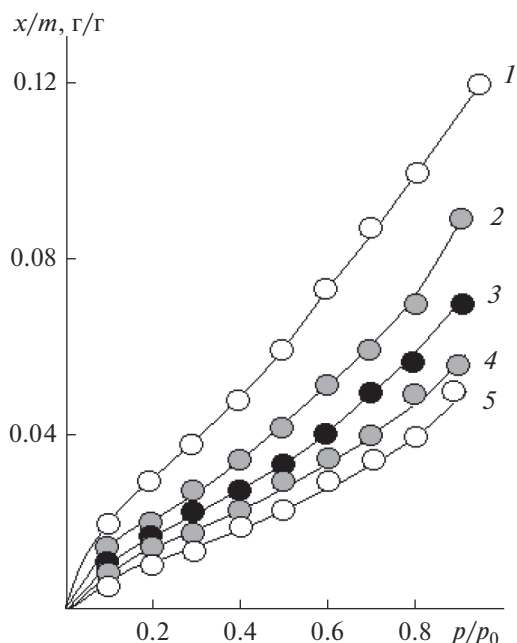
после обработки водой не подвергнутых ориентационной вытяжке. Если воспользоваться информацией о способности арамидов образовывать сетку водородных связей между макромолекулами и их укладкой в ориентированных структурах, то можно предполагать, что в ориентированных волокнах водородные связи в областях мезофаз насыщены и эти амидные группы не участвуют в сорбции молекул воды. Это, в свою очередь означает, что именно мезофазы арамидных сорбентов в процессах сорбции и массопереноса выступают в качестве непроницаемых частиц, тождественных кристаллитам.

Очевидно, что степень недоступности или долю непроницаемых мезоморфных частиц можно количественно оценить по отношению сорбционной емкости данного сорбента  $S$  к сорбционной емкости модельной изотермы Ван Кревелена  $S_0$  при некоторой влажности внешней среды  $(S/S_0) = \varphi_{ам}$ .

По нашему мнению, параметр недоступности может быть использован при выборе оптимальных условий переработки волокон, с целью регулирования их прочностных и деформационных параметров. Полученные по сорбционным измерениям значения  $\varphi_{ам}$  сопоставлены с  $\varphi_{ам}$ , оцененными по результатам диффузии. Линейная корреляционная зависимость позволяет сделать вывод о тождественности механизмов влияния жидкокристаллических мезофаз с незавершенной структурной организацией на статические



**Рис. 13.** Изотермы сорбции паров воды арамидными волокнами (а): 1 – Русар-С600 без замасливателя, 2 – НСВМ 29.4, 3 – Русар С-58.8, 4 – Армос НК-600, 5 – Русар НТ-1, 6 – ткань УПТ-1, 7 – Русар НТ-4; и пленками арамидных полимеров (б): ФС-1 – 1, ФС-2 – 2, ФС-3 – 3, ФС-4 – 4; волокна НСВМ<sub>исх.</sub> – 5, НСВМ<sub>крист.</sub> – 6, терлон – 7.



**Рис. 14.** Сорбция воды неориентированными (1, 2) и ориентированными (3–5) ароматическими полиамидами: 1 – ФС-1, ФС-2, ФС-3; 2 – ФС-4; 3 – СВМ исходный; 4 – СВМ закристаллизованный; 5 – волокно терлон при 25°C.

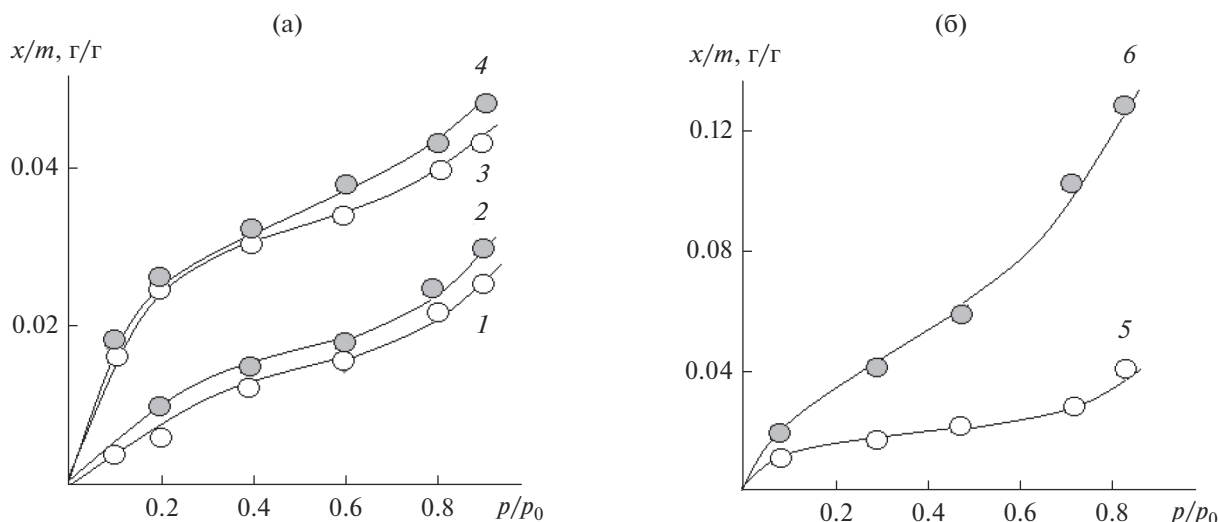
равновесные и динамические диффузионные процессы.

Как видно из рис. 11–15, изотермы для всех изученных ароматических полиамидов имеют S-образный вид и принадлежат ко второму типу по классификации Роджерса [19]. Сорбционные емкости аморфных образцов сополиамидов, за исключе-

нием ФС-4, практически совпадают между собой во всем интервале  $p/p_0$ . Образец ФС-4, отличающийся высокой концентрацией в цепи арильных групп в параположении, обладает существенно меньшей сорбционной емкостью. Заметим, что теоретическая изотерма сорбции, рассчитанная на основе метода групповых вкладов [22], также превышает полученные экспериментальные значения для ароматических ПА, и соответствует результатам для ПА-6. При объяснении наблюдаемых расхождений следует иметь в виду, что гидратные числа, предложенные Ван-Кревеленом, относятся к случаю полной доступности амидных групп. Очевидно, введение в гетероцепь арильных группировок уменьшает доступность амидных групп для молекул воды, причем этот эффект более выражен в случае параположения ароматических ядер. Если воспользоваться зависимостью сорбционной емкости от соотношения  $\text{NHCO}/(\text{CH}_2)_n$  в цепи алифатических полиамидов, то можно показать, что переход от метак пара-ароматическому полиамиду тождественен переходу от ПА-6 к ПА-8.

Изомерия положения амидных групп приводит к образованию соответствующих изомерных ароматических полиамидов. Следует отметить, что поворот по цепи изомерных полиамидов амидной группы приводит к образованию ароматических полиамидов, различающихся направлением дипольного момента амидной связи по отношению к ароматическому ядру, что не сказывается на значениях гидратных чисел функциональной группы.

В отличие от работы [23], где экспериментальные изотермы арамидных волокон анализировали в рамках теории объемного заполнения пори-



**Рис. 15.** Зависимость величины сорбции паров воды от относительного давления  $p/p_0$  волокнами из (а) – ПФТА (1, 2), ПБА (3, 4) и (б) – ПАБИ (5, 6) до (1, 3, 5) и после обработки водой (2, 4, 6).

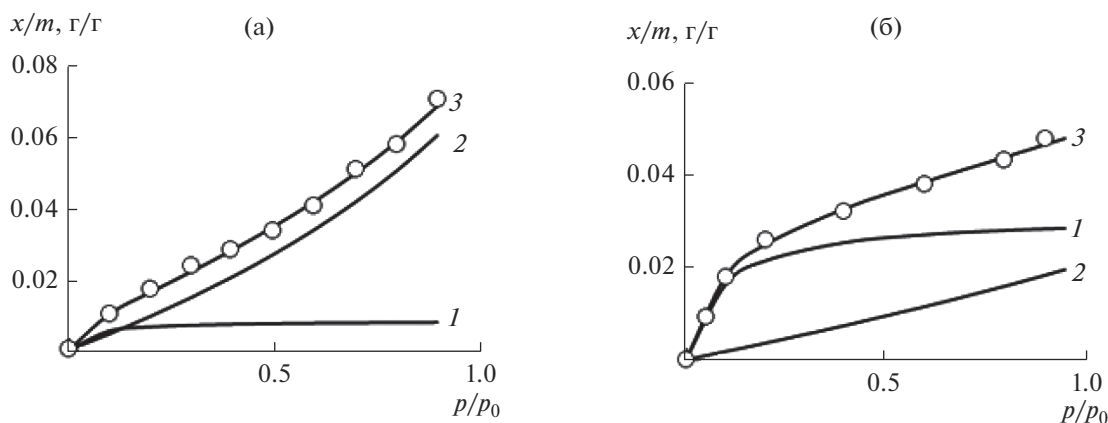


Рис. 16. Разложение изотерм сорбции паров воды Русар-С600 (а) и Армос НК (б); 1 – мода Ленгмюра, 2 – мода Флори–Хаггинса, 3 – исходная изотерма.

стых сорбентов, мы обрабатывали изотермы сорбции в рамках модели “двойной сорбции” [18]:  $C = C_{FH} + C_L$ . Эта модель предполагает, что часть молекул сорбата растворяется в полимере в соответствии с теорией полимерных растворов Флори–Хаггинса ( $C_{FH}$ ), тогда как другая  $C_L$  – иммобилизуется на доступных активных центрах макромолекул, что описывается уравнением, аналогичным уравнению монослойной адсорбции Ленгмюра. В качестве физических моделей описания можно выбрать и более сложные выражения, однако это, по нашему мнению, не приводит к получению принципиально иных результатов.

Таблица 5. Константы уравнения Ленгмюра и Флори–Хаггинса

Сорбент	$C_\infty$ , г/г	$C_\infty/C_{\max}$	$\chi$
ПА-6	0.0091	0.05	1.46
ФС-1	0.0272	0.20	1.57
ФС-2	0.0272	0.20	1.57
ФС-3	0.0272	0.20	1.57
ФС-4	0.0094	0.11	1.67
Терлон	0.0043	0.08	2.07
ПФТА 1	0.0030	0.12	2.65
ПФТА 2	0.0027	0.08	2.50
ПБА 3	0.0324	0.69	3.29
ПБА 4	0.0311	0.59	2.96
ПАБИ 5	0.0089	0.20	2.28
ПАБИ 6	0.0133	0.10	1.42
Русар-С600	Нет	0	1.97
Русар НТ-1	Нет	0	2.44
Русар НТ-4	Нет	0	2.97
Армос НК-600	Нет	0	2.04

Связь между относительным давлением паров сорбата и концентрацией сорбата в сорбенте описывается уравнениями

$$\frac{\Delta\mu}{RT} = \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \ln(C_{FH}) + \left(1 - \frac{1}{r}\right)(1 - C_{FH}) + \chi(1 - C_{FH})^2, \quad (3)$$

где  $C_{FH}$  – объемная концентрация сорбата в системе сорбат–сорбент,  $\chi$  – параметр взаимодействия Флори–Хаггинса,  $r$  – степень полимеризации полимерного сорбента.

$$C_L = \frac{C_\infty k \frac{P}{P_0}}{1 + k \frac{P}{P_0}}, \quad (4)$$

где  $C_\infty$  – емкость монослоя в модели адсорбции Ленгмюра или сорбционная емкость доступных активных центров,  $k$  – энергетическая характеристика.

Типичный пример разложения изотерм сорбции на Ленгмюровскую и Флори–Хаггинсовскую моды приведен на (рис. 16).

Константы уравнений (3) и (4) –  $\chi$ ,  $C_\infty$  определяли численным методом “градиентного спуска”, минимизируя среднее отклонение расчетной изотермы от экспериментально полученной [18]. Результаты разделения представлены в табл. 5.

В начальной области изотермы до  $p/p_0 < 0.3$ , где преимущественно реализуется мода Ленгмюра, осуществляется заполнение молекулами воды свободных активных центров, которыми являются группы  $-\text{NH}-\text{CO}-$ , расположенные в вакансиях избыточного свободного объема полимера и “незадействованные” в образовании межмолекулярной сетки водородных связей. Долю таких центров можно оценить по отношению  $C_\infty/C_{\max}$ .



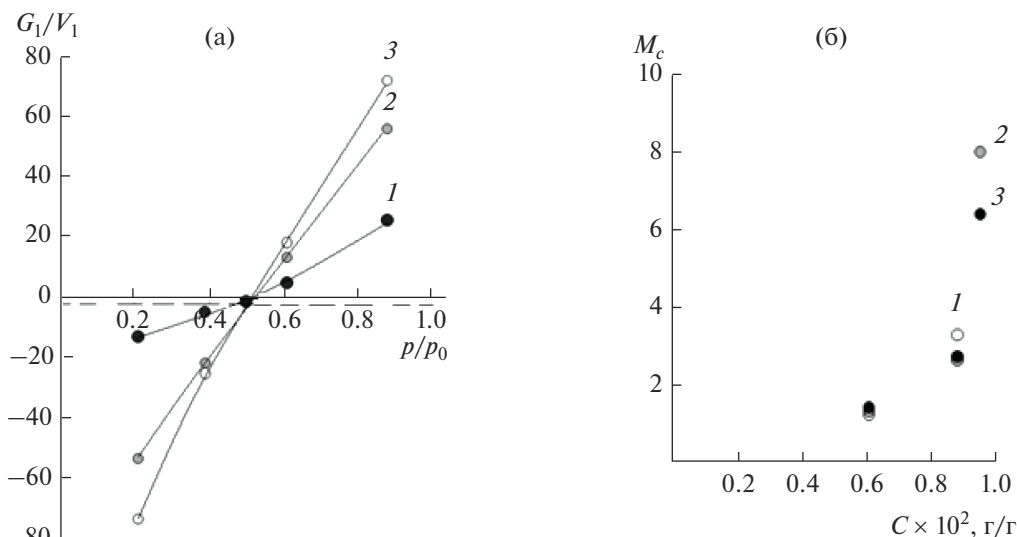


Рис. 17. Концентрационная зависимость интеграла кластерообразования молекул воды в арамидных волокнах (а) и числа молекул воды в кластерах (б) для Русар-С600 (1), Армос НК (2), Русар НТ (3).

Можно видеть, что этот параметр весьма чувствителен к термической и технологической предистории сорбентов. Так, для образцов, полученных через раствор (мокрым методом формирования волокон и мембран) доля свободных центров колеблется в диапазоне от 10 до 20 мас. %. Термический отжиг приводит к снижению этого параметра, а ориентационная вытяжка – к полному исчезновению.

В интервале относительной влажности от 0.35 до 1.0 изотермы сорбции хорошо аппроксимируются уравнением Флори–Хаггинса с парными параметрами взаимодействия  $\chi$ , изменяющимися в диапазоне от 1.57 до 2.65.

Интересно отметить, что  $\chi$  для арамидных сополимеров близко к парному параметру алифатического полиамида ПА-6, для которого  $C = 1.46 \pm 0.02$  [24]. Различие в значениях парных параметров взаимодействия исследованных систем мы связываем с разными значениями параметров растворимости арамидных сорбентов. Дополнительную информацию о состоянии молекул воды в арамидных сорбентах получали, используя уравнения Старквезера [24]. Известно [24], что количественной характеристикой образования ассоциатов-кластеров сорбированными молекулами воды в матрице полимера является интеграл кластеризации  $G_{11}/v_1$

$$G_{11}/v_1 = -(1 - \phi_1) \{d(a_1/\phi_1)da_1\} - 1, \quad (5)$$

где  $v_1$ ,  $\phi_1$  и  $a_1$  – мольный объем, объемная доля и активность компонента 1. Интенсивность кластерообразования в растворах определяется тем, насколько отношение  $G_{11}/v_1$  превышает значение  $-1$ . Напомним, что для идеального раствора  $G_{11}/v_1 = -1$  [24]. Для исследованных нами систем граничное значение сорбционной емкости, характеризующее начало кластерообразования,  $p/p_0 \cong 0.5$ .

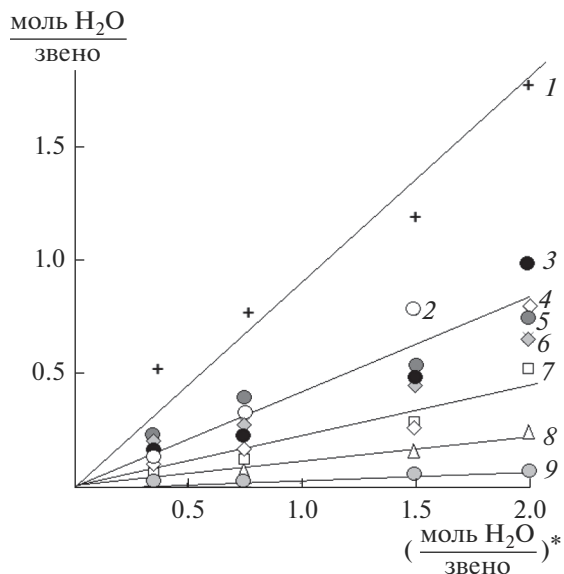
Интересно отметить, что максимум кластеризации приходится на относительную влажность, близкую к переходу в высокоэластическое состояние системы, после чего интенсивность кластеризации падает. На участке падения интенсивности кластеризации резко увеличивается сорбционная емкость и, соответственно, гидратные числа.

Среднее число молекул воды в кластерах  $N_c$  определяли по уравнению (7)

$$N_c = \phi_1(G_{11}/v_1 + 1) + 1. \quad (6)$$

Величины  $N_c$ , рассчитанные из уравнения (6), представлены на рис. 18б. Можно видеть, что среднее число молекул в кластере изменяется с изменением состава раствора по кривой с экстремумом, расположенным в средней области влажности. При этом количество молекул в кластере достигает 8. Вероятно, процесс кластерообразования сопровождается изменением межмолекулярного расстояния, появлением пластифицирующего эффекта, нарушением ЖК-порядка, что сопровождается повышением сорбции водяного пара и структурной аморфизацией. Действительно, для всех сорбентов наблюдается слабовыраженный сорбционно-десорбционный гистерезис, свидетельствующий о перестройке их структуры в процессе сорбции.

Полученные изотермы были проанализированы в рамках концепции гидратных чисел. Известно, что для прогнозирования сорбционных свойств полимеров широко используется концепция групповых вкладов, согласно которой каждой функциональной группе мономерного звена независимо от молекулярной массы цепей присуще свое гидратное число. Видно (рис. 18), что модельные и экспериментальные значения гидратных чисел характеризуются линейной корре-



**Рис. 18.** Корреляционная зависимость гидратных чисел арамидных волокон (1–6) и пленок (7–9), полученных из экспериментальных данных, от теоретических значений (\*) в координатах Де Бура [22].

ляционной зависимостью в координатах Де Бура и имеют одинаковый вид, однако численного соответствия не наблюдается, что связано с различной доступностью активных центров волокон.

Таким образом, из вышеизложенного следует, что с помощью сорбционных измерений возможно проводить структурный анализ сорбционных растворов. Разработанный нами метод позволяет установить, имеет ли место ассоциация и какова степень диссоциации молекул воды; каков характер их ассоциации; наличие образований с постоянным стехиометрическим составом; какова степень недоступности функциональных групп полимерной матрицы. При этом предлагаемый подход использует единственное значение парного параметра, которое является фундаментальной характеристикой взаимодействия полимеров с водой.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-03-00722).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Баженов С.А., Берлин А.А., Кульков А.А., Ошмян В.Г.* Полимерные композиционные материалы. Прочность и технология. М.: Интеллект, 2010. С. 352.
2. *Strong A.V.* Fundamentals of Composite Manufacture. Materials and Application. SME. 2008. P. 683.
3. *Мэттьюз Ф., Ролиниз Р.* Композиционные материалы. Механика и технология. М.: Техносфера, 2004. С. 408.
4. *Перепелкин К.Е.* Армирующие волокна и волокнистые полимерные материалы. СПб.: НОТ. 2009. С. 379.

5. *Михайлин Ю.А.* Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. С. 624.
6. *Чалых А.Е., Петрова Т.Ф., Антипов Ю.В., Алиев А.Д., Матвеев В.В., Телицына М.Ю.* Сорбция воды углеродными волокнами // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2020. Т. 56. № 1. С. 23–32.
7. *Соколов Л.Б., Герасимов В.Д., Савинов В.М., Беляков В.К.* Термостойкие ароматические полиамиды. М.: Химия, 1975. С. 256.
8. *Иовлева М.М., Коновалова Л.Я., Негодяева Г.С., Сокира А.Н., Авророва Л.В., Волохина А.В., Папков С.П.* Структурные особенности полимеров, выявляемые методом сорбции паров воды // *Высокомолек. соед. Б*. 1983. Т. 25. № 10. С. 776–778.
9. *Малкин А.Я., Чалых А.Е.* Методы исследования диффузии и вязкости. М.: Химия, 1979. С. 304.
10. *Чалых А.Е., Алиев А.Д., Рубцов А.Е.* Электронно-зондовый рентгеноспектральный анализ в исследовании полимеров. М.: Наука, 1999. С. 192.
11. *Молчанов С.П.* Многопараметрическая атомно-силовая микроскопия в физикохимических исследованиях микро- и нано-объектов. Дис. ... канд. хим. наук. М. ИФХЭ РАН. 2007. С. 147.
12. *Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д.* Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Бинном, 2012. С. 546.
13. *Будницкий Г.А.* // *Химические волокна*. 1990. № 2. С. 5–13.
14. *Папков С.П.* Физико-химические основы переработки растворов полимеров М.: Химия, 1971. С. 362.
15. *Краков В.Э.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1985.
16. *Смотрина Т.В., Гребенников В.Ф., Бусыгин К.П., Смотрин В.А., Жиженков В.В., Квачадзе П.Г.* // *Высокомолекулярные соед. А*. 2017. Т. 59 № 2. С. 165–173.
17. *Рамбиди Н.Г.* Структура полимеров от молекул до макромолекул. Долгопрудненский изд. дом “Интеллект”, 2009. С. 261.
18. *Чалых А.А.* Влияние деформационно-прочностных характеристик полимеров на их адгезионные свойства. Дис. ... канд. хим. наук. ИХФ РАН. 2003. С. 176.
19. *Роджер К.* Сб. Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М.: Мир, 1968. С. 229–321.
20. *Чалых А.Е.* Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987. С. 311.
21. *Гребенников С.Ф., Эльтеков Ю.А.* Сорбция в полимерных системах. СПб.: ФГБОУВПО “СПГУТД”, 2014. С. 286.
22. *Van Krevelen D.V., Nijenhuis K.* Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions. Elsevier Science & Technology. Oxford, United Kingdom. 2009. P. 1031.
23. *Жиженков В.Ф., Гребенников С.Ф., Бусыгин К.П., Смотрина Т.В., Смотрин В.А., Квачадзе П.Г.* // *Высокомолек. соед. А*. 2017. Т. 59. № 2. С. 156–164.
24. *Вода в полимерах.* Под ред. С. Роуланда. М.: Мир, 1984. С. 555. Water in Polymers. Editor Stanley P. Rowland. Washington. D. C. American Chemical Society. 1980. P. 555.