



УДК 541.64

Роль сорбционной предыстории в набухании полиамидных пленок

Струсовская Н.Л., Агеев Е.П.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва

Поступила в редакцию 27.05.2015 г.

Изучена сорбция воды и жидкостей, относящихся к различным классам органических соединений, пленками из алифатического и ароматического полиамидов. Рассчитаны относительные количества, как занятых, так и индуцированных сорбционных центров. Показано, что сорбционная предыстория влияет на специфику взаимодействия полимера с сорбатом, вследствие этого сорбционную емкость по отношению к целевому компоненту можно изменить путем предварительной обработки его веществом, обладающим повышенным сродством к полимеру. Приведены примеры различного сорбционного поведения алифатического и ароматического полиамидов.

Ключевые слова: полиамиды, сорбция, предыстория.

The role of the sorption prehistory in swelling of polyamide films

Strusovskaya N.L., Ageev E.P.

M.V. Lomonosov Moscow State University Department of Chemistry, Moscow

The purpose of this work is to get additional confirmation that the sorption prehistory affects the specificity of interaction of sorbate with polymer. Sorption of water and organic liquids of different classes by films of aliphatic and aromatic polyamides was studied. The amount of sorption centers in polymer, the degree of their filling by sorbate and the amount of additional adsorption sites were calculated assuming that the functional groups may be the sorption centers. It is established that the aromatic polyamide in water and acetone swells stronger than the aliphatic polyamide due to the larger number of sorption sites. It was shown that the sorption capacity of polymer relative to target component can be changed by its pretreatment by substance having a higher affinity to the polymer. Examples of different sorption behavior of aliphatic and aromatic polyamides are given.

Keywords: polyamides, sorption, prehistory

Введение

Полиамиды – умеренно набухающие полимерные сорбенты, для которых характерна лабильная структура и макроскопические сорбционные деформации. При набухании у них происходит увеличение подвижности макромолекул и доступного для сорбата объема вследствие возникновения дополнительных (вторичных) сорбционных центров, то есть растет конформационная энтропия, что может приводить к локальному изменению физического состояния полимера. В работе [1] было показано, что сорбционную емкость по отношению к целевому компоненту полимерной первапорационной мембраны из алифатического полиамида можно

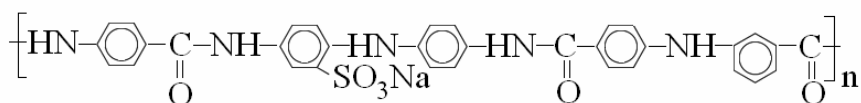
существенно увеличить (на порядок) за счет предварительной обработки ее веществом, обладающим повышенным сродством к полимеру (сорбционная предыстория). Это происходит за счет использования дополнительных сорбционных центров, возникших при набухании полимера.

Ароматические полиамиды в отличие от алифатических часто используют в качестве полимерных сорбентов и материала селективного слоя разделительных мембран [2]. В [3] было проведено исследование влияния химического строения ароматических полиамидов на величину сорбции. Практически важную группу представляют ароматические полиамиды с реакционноспособными заместителями (напр., COOH, OH, SH) в *орто*-положениях ароматических ядер. Вследствие хорошей растворимости в ряде органических растворителей такие полиамиды можно из растворов перерабатывать в изделия [4]. Введение в структуру ионогенных групп позволяет сохранить присущую этим полимерам высокую прочность, термостабильность и в то же время придать им повышенную гидрофильность и ионообменные свойства. На основе этих полимеров были созданы и испытаны катионообменные, первапорационные, ультрафильтрационные и газоразделительные мембраны [5-8]. Взаимодействие полимеров с низкомолекулярными жидкостями играет важную роль в процессах формирования готовых изделий, модификации свойств материала, а также в условиях эксплуатации этих изделий в различных жидких средах.

Целью данной работы являлось изучение сорбции воды и жидкостей, относящихся к различным классам органических соединений, пленками из ароматического полиамида и сравнение их сорбционного поведения с таковым для алифатических полиамидов, которое было ранее исследовано [1]. Основное внимание было уделено изучению влияния предыстории набухания на сорбционную емкость полимера.

Эксперимент

Объектами исследования были пленки из ароматического полиамида, полученного поликонденсацией бензойной кислоты и натрий-2,5-диаминобензолсульфоната (ПАар) (материал был любезно предоставлен Федотовым Ю.А., сотрудн. ЗАО НТЦ. «Владипор»)



а также промышленные пленки алифатического поли-ε-капроамида $[-\text{OC}(\text{CH}_2)_5-\text{NH}-]_n$ (ПА-6). Степень кристалличности ПА-6 была 35%, плотность 1.14 г/см³, толщина 100 мкм. Толщина пленок ПАар составляла 50-60 мкм, разнотолщинностью ±5 мкм. В качестве сорбатов использовали воду, изопропанол, ацетон и диоксан.

Сорбцию жидкостей полимерами проводили весовым методом по методике, описанной в [2]. Степень набухания, выраженную в массовых процентах, рассчитывали по формуле:

$$\alpha_t = \frac{m_t - m_0}{m_0} 100\%$$

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

Обсуждение результатов

Сконцентрируем свое внимание на двух сорбатах: воде и ацетоне. С их участием можно реализовать для каждого полимера три процесса сорбции. Первый без сорбционной предыстории – сорбция воды на исходной пленке полимера. Второй (с сорбционной предысторией) – обменная сорбция воды на полимере, предварительно набухшем в ацетоне. Третий (также с сорбционной предысторией) – сорбция воды на равновесно набухшей в ацетоне пленке, из которой он полностью десорбирован высушиванием на воздухе.

Аналогичные предыдущим варианты экспериментов проводили, взяв в качестве основного сорбата ацетон. Интерес представляло сравнение сорбционного поведения ацетона и изопропанола, молекулярные массы которых близки (58 и 60 соответственно), а по структуре они различаются фрагментами $>C=O$ и $>CH-OH$, имеющими разные дипольные моменты: 2.85 D у ацетона и 1.65 D у изопропанола. Кинетические кривые сорбции ароматическим полиамидом представлены на рис. 1–2, а в таблице 1 приведены результаты равновесной сорбции обоими полиамидами.

Таблица 1. Концентрационная предыстория равновесной степени набухания полиамидов

№ п/п	Сорбат	Состояние пленки	α_{∞} , мас. %		e, ммоль воды/г полимера	
			ПА-6	ПАар	ПА-6	ПАар
1	Вода	исходная	8.8±0.2	14±3	4.9±0.1	8±2
2	Вода	набухшая после сорбции ацетона	8.6±0.1	16.8±0.6	4.8±0.1	9.3±0.3
3	Вода	сухая после сорбции ацетона	6.0±0.2	17±1	3.3±0.1	9.4±0.6
4	Вода	набухшая после сорбции изопропанола	8.8±0.2	17±1	4.9±0.1	9.4±0.6
5	Вода	сухая после сорбции изопропанола	8.8±0.2	20.7±0.9	4.9±0.1	11.5±0.5
6	Ацетон	исходная	2.6±0.3	5.5±0.4	0.45±0.05	0.95±0.07
7	Ацетон	набухшая после сорбции воды	28.3±0.4	10.6±0.4	4.88±0.07	1.83±0.07
8	Ацетон	сухая после сорбции воды	35±1	13.1±0.4	6.0±0.2	2.26±0.07
9	Ацетон	набухшая после сорбции изопропанола	2.7±0.2	9.2±0.4	0.46±0.03	1.59±0.07
10	Ацетон	сухая после сорбции изопропанола		12.8±0.7		2.2±0.1
11	Изопропанол	исходная	8.8±0.1	6±2	1.47±0.02	1.0±0.3
12	Диоксан	исходная	1.4±0.2	0.7±0.6	0.16±0.02	0.08±0.07

Из рис. 1 и таблицы 1 следует, что все варианты концентрационной предыстории при сорбции воды практически не влияют на набухание алифатического полиамида ПА-6 и увеличивают его величину у ароматического полиамида ПАар. В первых трех случаях (см. табл. 1) увеличение сорбционной емкости, выраженной равновесной степенью набухания, одинаковы: от 14 ± 3 до $\sim 17 \pm 1$ масс. % (или $e = 8 \pm 2$ и $9.4 \pm 0,6$ ммоль воды/г полимера, соответственно), а в четвертом – после предварительной сорбции и десорбции изопропанола величина увеличилась до 20.7 ± 0.9 (или $e = 11.5 \pm 0.5$ ммоль воды/г полимера). Аналогичная ситуация наблюдается и для сорбции ацетона обоими полимерами. Возможно, такое изменение степени набухания связано с наличием двух и девяти функциональных групп соответственно в звене полимера, отклик которых на присутствие сорбата может зависеть от типа сорбционной предыстории.

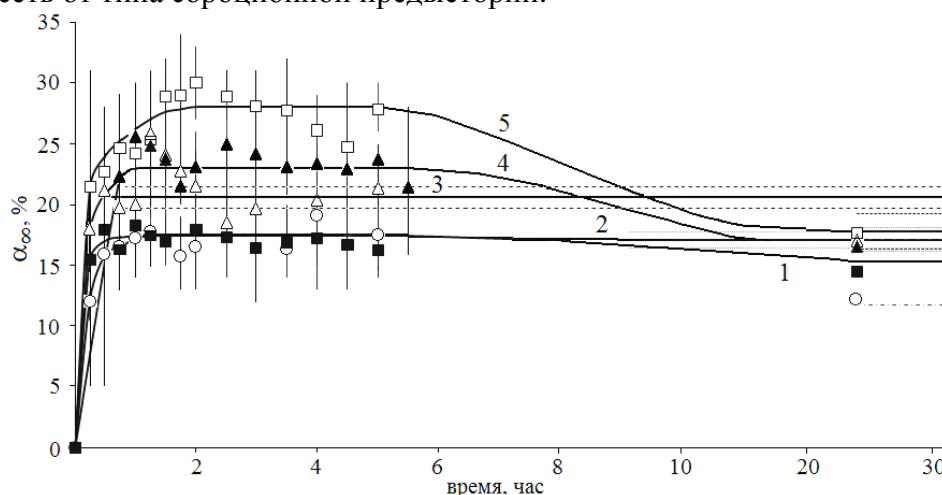


Рис. 1. Начальный участок кинетических кривых сорбции воды ПАар: 1 – вода; 2 – вода после ацетона, влажная пленка; 3 – вода после изопропанола, сухая пленка; 4 – вода после изопропанола, влажная пленка; 5 – вода после ацетона, сухая пленка.

Следует обратить внимание на разброс данных на начальном участке кинетических кривых, который при приближении к равновесию существенно уменьшается. Вполне вероятно, что набухание полимеров, сопровождающееся проникновением молекул низкомолекулярной жидкости и вследствие этого структурной перестройкой полимерной матрицы, следует отнести, по терминологии И.Р. Пригожина [9], к сложному поведению систем, которое характеризуется большим числом взаимодействий между подсистемами (элементами) и неприменимостью статистических подходов. Динамическое поведение таких систем определяется не средним значением переменных, а флуктуациями локальных значений. В нашем случае на начальной стадии набухания распределение растворителя в объеме полимера неоднородно: поверхностные слои, непосредственно контактирующие с растворителем, содержат наибольшее его количество, в средних слоях растворителя нет. Естественно, что на этой стадии набухания образец полимера сильно деформируется, в нем возникают большие внутренние напряжения, вызывающие разрыв наиболее растянутых участков макромолекул [10]. По мере приближения набухания полимера к равновесию растворитель достигает центральных областей набухающего образца, его концентрация в полимере постепенно выравнивается, флуктуации стабилизируются за счет обмена с окружающей средой энергией и энтропией, и система переходит к

обычному поведению, для которого усредненные значения переменных вполне правомерны.

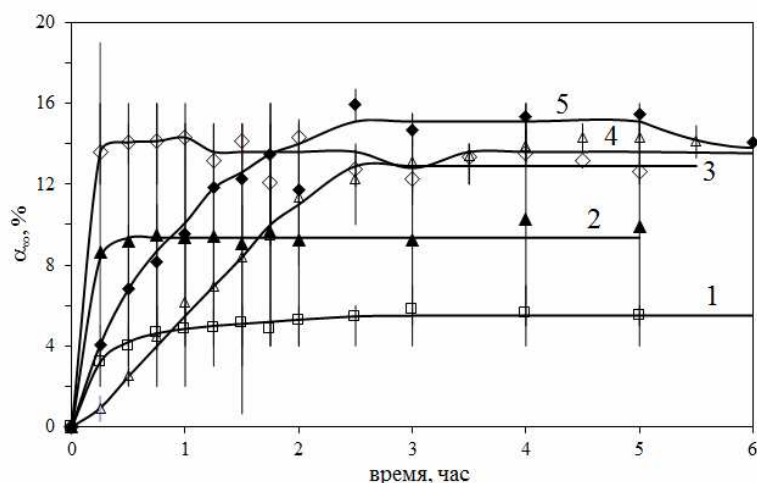


Рис. 2. Начальный участок кинетических кривых сорбции ацетона ПШар:

1 – ацетон; 2 – ацетон после изопропанола, влажная пленка; 3 – ацетон после воды, влажная пленка; 4 – ацетон после изопропанола, сухая пленка; 5 – ацетон после воды, сухая пленка.

Если сравнить равновесные значения степеней набухания пленок с начальными участками кинетических кривых (рис. 1, 2), то можно заметить, что наблюдаются кривые с максимумом (за исключением кривой 3 рис. 1). Такое поведение наблюдается и для других полимеров, например, для кинетики сорбции воды мембраной на основе полиамидокислоты, содержащей остаточный растворитель [11]. То есть при начальном набухании пленки молекулы сорбата не только заполняют пустоту между отдельными звеньями, но и увеличивают расстояния между их центрами масс, не нарушая сплошности полимера. Последующее преобразование полимерной структуры за счет прохождения релаксационных процессов и конформационных перестроек приводит к тому, что система становится более компактной. Уменьшение массы образца во времени объясняется вымыванием остаточного растворителя [11] или растворимых низкомолекулярных компонентов смеси.

Таким образом, вышеизложенное подтверждает полученные ранее результаты о том, что высокое поглощение одной жидкости пластифицировало полимер, генерируя появление дополнительных сорбционных центров в результате межструктурного [1] набухания, которые использовала другая жидкость, сорбируясь на модифицированной структуре полимера.

Как говорилось выше, полимерное звено ПАар включает девять функциональных групп, которые, по нашим предположениям, являются сорбционными центрами. Поэтому по формулам, приведенным в [1], были рассчитаны относительные количества занятых и индуцированных сорбционных центров (см. табл. 2).

Сорбция диоксана как сорбционно-активной среды не вызывает модификацию структуры полимера, поэтому она должна зависеть только от числа доступных сорбционных центров, находящихся на поверхности полимера. Следовательно, разница между числом сорбционных центров, занятых исследуемым веществом и диоксаном, представляет собой число молей сорбционных центров, ставших доступными в процессе набухания полимера.

Таблица 2. Степень заполнения адсорбционных центров полиамидов

Сорбат	Доля занятых сорбционных центров, %		Доля индуцированных сорбционных центров, %	
	ПА-6	ПАар	ПА-6	ПАар
Диоксан	0.90	0.57	0	0
Изопропанол	8.29	7.12	89.15	92.05
Ацетон	2.53	6.75	64.51	91.61
Ацетон после набухания в изопропанол	2.63	11.30	65.82	94.99
Ацетон после набухания в воде	25.33	13.02	96.45	95.65
Ацетон после изопропанола на сухой пленке		15.72		96.40
Ацетон после воды на сухой пленке	34.09	16.09	97.36	96.48
Вода	27.62	55.40	96.75	98.98
Вода после набухания в ацетоне	26.99	66.47	96.67	99.15
Вода после набухания в изопропанол	27.62	67.27	96.75	99.16
Вода после ацетона на сухой пленке	18.83	67.27	95.23	99.16
Вода после изопропанола на сухой пленке	27.62	81.91	96.75	99.31

Доля всех заполненных сорбционных центров отсчитывается от всего числа сорбционных центров, а для расчета доли индуцированных сорбционных центров за 100% принимали число занятых центров, поэтому она имеет большую величину.

Таким образом, показано, что для ароматического полиамида так же, как для алифатических полиамидов [1], имеет место влияние сорбционной предыстории на сорбционную емкость полимера. Равновесная степень набухания ПАар возрастает в ряду сорбатов: диоксан–ацетон–изопропанол–вода. Рассчитано количество сорбционных центров в одном грамме полимера, степень заполнения всех сорбционных центров данным сорбатом и степень появления сорбционных центров, индуцированных набуханием полимера.

Список литературы

1. Агеев Е.П., Струсовская Н.Л., Долгова А.А. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2011. Т. 11. Вып.2. С.211-219.
2. Агеев Е.П., Котельникова Т.А., Лукьянова М.В. // *Журн. анал. химии*. 1996. Т. 51. № 3. С. 340-341.
3. Belyakov V.K., Karachevtsev V.G., Semenova S.I. et al. // *Polymer Science., U.S.S.R.* 1983. Vol. 25. No 9. pp. 2236-2246.
4. Энциклопедия полимеров / Под ред. В.А. Кабанова и др. М.: Изд. «Советская энциклопедия», 1974. Т.2. С.608-609.
5. Кирш Ю.Э., Вдовин П.А., Федотов Ю.А. и др. // *Высокомолек. соед. Б*. 1997. Т. 39. № 5. С. 890-895.
6. Кирш Ю.Э., Малкина И.М., Федотов Ю.А. и др. // *Высокомолек. соед. А*. 1993. Т. 35. № 3. С. 320-324.
7. Федотов Ю.А., Кирш Ю.Э. // *Серия Крит. технологии. Мембраны*. 2000. № 5. С. 17-28.
8. Зудин С.В., Кирш Ю.Э., Федотов Ю.А. // *Серия Крит. технологии. Мембраны*. 2000. № 6. С. 3-11.
9. Николис Г., Пригожин И. *Познание сложного*. М.: Мир, 1990. 344 с.
10. Зуев В.В., Успенская М.В., Олехнович А.О. *Физика и химия полимеров Учебное пособие Санкт-Петербург*. 2010. 46 с.
11. Пулялина А.Ю. *Исследование физико-химических и транспортных свойств*

мембран на основе полигетероариленов. Автореферат дисс. ... канд. хим. наук. Санкт-

Петербург.

Санкт-Петербургский государственный университет. 2012 г.

References

1. Ageev E.P., Strusovskaja N.L., Dolgova A.A., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2011, Vol. 11, No 2, pp. 211-219.
2. Ageev E.P., Kotel'nikova T.A., Luk'janova M.V., *Zhurn. anal. himii*, 1996, Vol. 51, No 3, pp. 340-341.
3. Belyakov V.K., Karachevtsev V.G., Semenova S.I. et al., *Polymer Science, U.S.S.R.*, 1983, Vol. 25, No 9, pp. 2236-2246.
4. *Jenciklopedija polimerov* [Encyclopedia of Polymer], Pod red. V.A. Kabanova et al., M.: Izd. «Sovetskaja jenciklopedija», 1974, Vol. 2, pp. 608-609.
5. Kirsh Ju.Je., Vdovin P.A., Fedotov Ju.A. et al., *Vysokomolek. soed. B*, 1997, Vol. 39, No 5, pp. 890-895.
6. Kirsh Ju.Je., Malkina I.M., Fedotov Ju.A. et al., *Vysokomolek. soed. A*, 1993, Vol. 35, No 3, pp. 320-324.
7. Fedotov Ju.A., Kirsh Ju.Je., *Seriya Krit. tehnologii. Membrany*, 2000, No 5, pp. 17-28.
8. Zudin S.V., Kirsh Ju.Je., Fedotov Ju.A., *Seriya Krit. tehnologii. Membrany*, 2000, No 6, pp. 3-11.
9. Nikolis G., Prigozhin I. *Poznanie slozhnogo* (Exploring Complexity), M.: Mir, 1990, 344 p.
10. Zuev V.V., Uspenskaya M.V., Olehnovich A.O. *Fizika i khimiya polimerov Uchebnoe posobie* [Physics and Chemistry of polymers], Study Guide. St. Petersburg, 2010, 46 p.
11. Pulyalina A.Yu. *Issledovanie fiziko-khimicheskikh i transportnykh svoystv membran na osnove poligeteroarilenov. [Investigation of physicochemical and transport properties of membranes based on polyheteroarylenes]*, Abstract of diss. ... cand. chemical. sciences. St. Petersburg, Saint Petersburg State University, 2012.

Струсовская Надежда Львовна - к.х.н., ст. научн. сотр., Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра физической химии, Москва, tel:(495)9391087

Агеев Евгений Петрович – профессор, д.х.н., проф., Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра физической химии, Москва

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, email: nls@phys.chem.msu.ru

Ageev Evgenie P. – Professor, 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