

УДК 541(64+18)

СОРБЦИЯ ПАРОВ ВОДЫ ВОЛОКНАМИ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ

© 2006 г. Л. Я. Коновалова, Г. С. Негодяева, М. М. Иовлева

Общество с ограниченной ответственностью "ЛИРСОТ"
141009 Мытищи Московской обл., ул. Колонцова, 5

Поступила в редакцию 27.02.2006 г.

Принята в печать 31.05.2006 г.

Получены изотермы сорбции паров воды в широком интервале относительного давления (p/p_s от 0 до 0.8–0.9) на волокнах из ароматических полиамидов нескольких видов. Различающееся влагопоглощение, выявленное по изотермам сорбции, сопоставлено с такими молекулярными и структурными характеристиками, как термодинамическая жесткость макромолекул, суммарная удельная поверхность по неактивному сорбату (криптону), средний угол разориентации и фазовое состояние структуры. Высказано соображение о том, что разница влагопоглощения исследованных волокон обусловлена преимущественно их фазовой структурой, в частности преобладанием либо мезофазной, либо кристаллической упорядоченности.

Для любого вида полимерных волокон и материалов из них свойство поглощать влагу из жидкой и парообразной фаз имеет важное значение. Влагопоглощение из паровой фазы волокнами, нитями, тканями является одним из показателей, входящих в перечень основных характеристик.

Влагопоглощение из паровой фазы измеряют и приводят в качестве характеристик в литературе и технологических регламентах при одном, иногда при двух значениях относительного давления паров воды, в частности, при $p/p_s = 0.65$ и 0.95. Такие сведения достаточны для общего описания и сравнения свойств различных волокон и материалов, но они не дают полного представления о всех особенностях влагопоглощения объекта. Поэтому для получения более полных данных изучают влагопоглощение во всем интервале относительного давления паров (от 0 до 1), проводя сорбцию и выражая ее значения в виде изотерм. Изотермы сорбции позволяют (наряду с оценкой способности к влагопоглощению) судить в известной степени о механизме сорбции, а также о структуре полимерного сорбента. С этой точки зрения изотермы сорбции паров воды полимерными волокнами представляют не только прикладной, но и научный интерес. Многочисленные примеры обстоятельный анализа изотерм сорб-

ции паров воды волокнами целлюлозной природы с целью выяснения механизма сорбции и структуры сорбента содержатся в монографии [1]. В то же время систематического изучения изотерм сорбции паров воды синтетическими волокнами из полимеров хотя бы одного химического класса не проводилось.

Настоящая работа посвящена исследованию сорбции паров воды волокнами нескольких видов из класса ароматических полиамидов. Объектами исследования служили волокна (нити) из поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТА), поли-*n*-фениленбензимидазолтерефталамида (ПФБТА), поли-*n*-дифениленсульфонтерефталамида (ПСТА) и со-полиамида из ПФТА и ПФБТА. Все исследуемые волокна следует относить к категории готовых, так как предыстория каждого из них включает все технологически регламентированные стадии. Изотермы сорбции паров воды получали на высоковакуумной сорбционной установке с весами Мак-Бена при 20°C. Точность измерения величин сорбции составляет ± 0.05 мас. %, давления ± 5 Па. Перед началом измерения образцы вакуумировали до постоянной массы и остаточного давления 10^{-2} Па.

Полученные изотермы сорбции паров воды приведены на рис. 1. Начиная анализировать полученные изотермы сорбции, следует иметь в виду прежде всего то, что все волокна, являясь ара-

E-mail: konovalova1@rambler.ru (Коновалова Лариса Яковлевна).

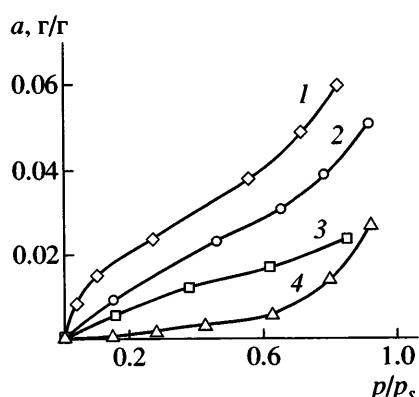


Рис. 1. Изотермы сорбции паров воды при 20°C волокнами ароматических полиамидов: 1 – сополиамид ПФТА–ПФБТА, 2 – ПФБТА, 3 – ПФТА, 4 – ПСТА.

мидными, содержат в полимерной цепи амидные группы, имеющие сродство к воде и ее парам. Это дает основание при самой общей классификации [2] отнести все рассматриваемые изотермы к сорбционным кривым с неинертными сорбатами.

Каждая изотерма сорбции (рис. 1) позволяет надежно определять влагопоглощение волокном в широком интервале относительного давления паров, а именно, 0.1–0.9. При $p/p_s \sim 0.9$ и выше происходит капиллярная конденсация, на значения которой могут влиять даже незначительные колебания температуры. Поэтому измерение изотерм мы прекращали при $p/p_s \sim 0.8$ –0.9.

Влагопоглощение при $p/p_s = 0.65$, которое часто представляет наибольший интерес, для исследуемых волокон приведено в таблице. Как видно, наибольшее влагопоглощение при $p/p_s = 0.65$ наблюдается для сополиамида, а наименьшее для ПСТА. Такой картина в целом остается, если

сравнивать влагопоглощение и во всем интервале относительного давления (рис. 1). Слабо выраженную тенденцию к некоторому отступлению от этой картины можно отметить для ПСТА при $p/p_s \sim 0.9$, когда, как уже было сказано выше, возникает опасность получения некорректных данных в условиях капиллярной конденсации.

Исходя из самых общих представлений, можно предполагать, что одним из молекулярных показателей, способных влиять опосредованно на влагопоглощение, является термодинамическая жесткость/гибкость молекул ароматических полиамидов. В таблице приведены значения сегмента Куна A, характеризующие термодинамическую жесткость каждого из изученных ароматических полиамидов. В соответствии с данными таблицы арамиды по возрастанию значения сегмента Куна располагаются в ряд ПСТА–сополиамид–ПФБТА–ПФТА.

Сопоставляя этот ряд с положением изотерм сорбции (рис. 1), видно, что какая-либо корреляционная взаимосвязь между термодинамической жесткостью макромолекул и влагопоглощением волокон не намечается. Более того, ближе всего друг к другу располагаются изотермы сорбции для волокон из ПСТА и ПФТА, т.е. полиамидов, значения термодинамической жесткости макромолекул которых отличаются в наибольшей мере.

Возможно, что из структурных факторов, способных оказывать влияние на сорбцию паров воды волокнами, является пористость. Пористость волокон можно характеризовать значением суммарной удельной поверхности, определяемой экспериментально по какому-либо инертному сорбату. В настоящей работе в качестве инертного сорбата использовали криптон. Полученные значения

Влагопоглощение волокнами ароматических полиамидов при $p/p_s = 0.65$ и значения некоторых молекулярных и структурных показателей

| Полимер | Влагопоглощение, мас. % | Сегмент Куна A, нм | Суммарная удельная поверхность $S_{уд}$, м ² /г | Угол разориентации, град |
|------------|-------------------------|--|---|--------------------------|
| ПСТА | 0.7 | 7 (в ДМАА) [3] | 4.5 | 15–17* |
| ПФТА | 1.8 | 30 ± 5 (в H ₂ SO ₄) [3] | 0.1 | 7–8* |
| ПФБТА | 3.1 | 20 ± 5 (в ДМАА) [3] | 0.2 | 3–4* |
| Сополиамид | 4.5 | 20–30 (в H ₂ SO ₄) [4] | 0.2 | 3–4** |

* Данные получены Л.П. Мильковой и ** В.А. Платоновым.

суммарной удельной поверхности волокон представлены в таблице. Располагая волокна в ряд по изменению значения суммарной удельной поверхности ($\text{ПФТА} < \text{ПФБТА} = \text{сополиамид} < \text{ПСТА}$) и сравнивая этот ряд с данными рис. 1, следует принять, что корреляции между влагопоглощением и значениями суммарной удельной поверхности волокон не обнаруживается.

Продолжая сравнительный анализ картины влагопоглощения волокнами со структурными показателями, имеет смысл обратить внимание на то, что все исследованные волокна являются ориентированными. Одной из характеристик ориентации волокон служит угол разориентации Φ_{cr}° , определяемый рентгенографически. Для исследованных волокон средние значения угла разориентации приведены в таблице. Исходя из значений угла разориентации и расположения изотерм сорбции (рис. 1), можно усмотреть некоторую тенденцию к корреляции: чем менее ориентирована структура волокна, т.е. чем больше значение угла разориентации, тем меньше влагопоглощение. Другими словами, напрашивается мысль, что ориентация структурных элементов способствует возрастанию влагопоглощения. Такая наметившаяся взаимосвязь представляется не только неожиданной, но даже парадоксальной, если принять во внимание общеизвестное положение о том, что ориентация стимулирует развитие структурного порядка типа обычной кристаллизации, которая не благоприятствует влагопоглощению. В связи с этим становится необходимым при обсуждении использовать данные не только о значениях угла разориентации, но и об уровнях упорядочения, т.е. о фазовой структуре волокон.

Согласно накопленным в литературе и в нашей исследовательской практике сведениям о фазовой структуре исследованных волокон, можно отнести к отчетливо кристаллизующимся волокна из ПСТА и ПФТА. Что касается волокон из ПФБТА и сополиамида, то однозначности в оценке их фазовой структуры в настоящее время не имеется. Одни авторы оценивают, например, волокна из сополиамида [5] как мезофазные (ЖК-структура), другие рассматривают их как кристаллические [6]. Привлекая приведенные сведения к обсуждению вопроса о первопричинах различающегося влагопоглощения исследованными

волокнами, можно предполагать, что влагопоглощение волокнами из ароматических полиамидов ПСТА, ПФБТА, ПФТА и сополиамида обусловливается в первую очередь преимущественно их различающейся фазовой структурой. Волокна из отчетливо кристаллизующихся полимеров (ПСТА и ПФТА) имеют более низкие значения влагопоглощения по сравнению с волокнами из ПФБТА и сополиамида, имеющими мезофазную структуру.

Дополнительным аргументом в пользу справедливости высказанного предположения могут служить данные, полученные нами ранее при изучении сорбции паров воды волокнами из ПФТА и ПАБИ, предварительно подвергнутыми длительной обработке водой [7]. Согласно этим данным, обработка водой не вызывает изменений в последующей сорбции паров воды и соответственно в положении и характере изотерм сорбции в случае кристаллической структуры волокон, в частности, из ПФТА. В то же время наблюдаются существенные изменения для волокон из ПАБИ, имеющих мезофазную (жидкокристаллическую) структуру [7].

Взаимосвязь сорбции паров воды волокнами из ароматических полиамидов с фазовой структурой является, очевидно, выражением общей закономерности, которая была в свое время доказательно раскрыта многими авторами на волокнах целлюлозной природы. В волокнах целлюлозной природы (хлопковые, вискозные) влагопоглощение обусловливается содержанием аморфной фазы. Благодаря такой корреляции удается количественно оценивать степень кристалличности волокон целлюлозной природы, используя данные о влагопоглощении.

Не исключено, что волокна из ароматических полиамидов имеют, подобно волокнам целлюлозной природы, смешанную фазовую структуру, которая может состоять, например, из аморфной, мезофазной (жидкокристаллической) и кристаллической или из жидкокристаллической и кристаллической составляющих. Это и может приводить к усложнению взаимосвязи структуры волокон с их влагопоглощением.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Папков С.П., Файнберг Э.З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М.: Химия, 1976. С. 231.
2. Цилипомкина М.В. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1980.
3. Иовлева М.М., Прозорова Г.Е., Смирнова В.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 35. № 1. С. 15.
4. Смирнова В.Н., Иовлева М.М. // Хим. волокна. 2003. № 4. С. 42.
5. Levchenko A.A., Antipov E.M., Plate N.A., Stamm M. // Macromol. Symp. 1999. V. 46. P. 145.
6. Платонов В.А., Френкель Г.Г., Щетинин А.М. // Хим. волокна. 2003. № 4. С. 36.
7. Иовлева М.М., Коновалова Л.Я., Негодяева Г.С., Сокира А.Н., Авророва Л.В., Волохина А.В., Папков С.П. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 35. № 10. С. 776.

Water Vapor Sorption by Fibers of Aromatic Polyamides**L. Ya. Konovalova, [G. S. Negodyaeva], and M. M. Iovleva**

*OOO LIRSOT,
ul. Kolontsova 5, Mytishchi, Moscow oblast, 141009 Russia
e-mail: konovaloval@rambler.ru*

Abstract—Isotherms of water vapor sorption by fibers of aromatic polyamides of several types have been obtained in a wide range of relative pressures (p/p_s from 0 to 0.8–0.9). It has been shown that different values of moisture adsorption determined from sorption isotherms correlate with molecular and structural characteristics, such as the thermodynamic rigidity of macromolecules, the integral specific surface area with respect to an inactive sorbate (krypton), the average off-orientation angle, and the phase state of the structure. It has been speculated that a difference in the moisture adsorption of the test fibers is primarily related to their phase structure, particularly, to the prevalence of either mesophase or crystalline order.