

УДК 541.64 : 539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ АСИММЕТРИЧНЫХ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА

*Туманова И. А., Литвинов И. А., Дургарьян С. Г.,
Семенов О. Б., Подольский Ю. Я., Наметкин Н. С.*

Электронно-микроскопическое исследование асимметричных мембран показало, что они имеют сплошные и пористые слои. В сплошных рабочих слоях в пределах разрешающей способности используемых приборов (~ 100 Å) не было обнаружено каких-либо пор. Пористая подложка состоит из открытых пор размерами от долей микрона до нескольких микрон. В случае тонких слоев плотного слоя (0,2–0,3 $\mu\text{м}$) наблюдаются резкие границы между слоями в пористой подложке. Предложена методика исследования асимметричных мембран из поливинилтритиметилсилана, позволяющая получать низкотемпературные сколы удовлетворительного качества без заметного искажения структуры мембран.

Мембранны из различных синтетических полимерных веществ приобретают все более важное значение для создания новой технологии диффузного концентрирования, разделения и очистки разнообразных газовых смесей [1, 2].

Синтезированный в последнее время высокомолекулярный кремнеуглеводородный полимер — поливинилтритиметилсилан (ПВТМС) обладает высокой селективностью в сочетании с хорошей газопроницаемостью по отношению к различным газам [3]. На основе этого полимера получены сплошные пленки и высокопроизводительные асимметричные мембранны [3, 4] со сверхтонкими диффузными слоями (до $\sim 0,1 \mu\text{м}$). Как известно, асимметричная мембрана состоит из двух слоев: тонкого сплошного слоя, ответственного за селективность и производительность мембранны, и пористого слоя, являющегося подложкой для сплошного слоя и обеспечивающим прочность мембранны.

Принцип получения асимметричной мембранны (формование двух слоев) заключается в последовательном сочетании процесса сушки формируемой мембранны в контролируемых условиях и коагуляции. Сплошной слой образуется в процессе сушки, а пористая основа при коагуляции. Необходимо подчеркнуть, что рассматриваемый принцип определяет один из важнейших путей создания полимерных мембранны с весьма тонкими рабочими слоями и, следовательно, характеризующихся высокой производительностью.

Учитывая вышеизложенное, представлялось интересным проведение систематических исследований строения подобного рода мембранны, в частности мембранны на основе ПВТМС, методами электронной микроскопии.

Высокомолекулярный ПВТМС был получен путем анионной полимеризации винилтритиметилсилана под действием *n*-бутиллития [5], $M_w = 1,2 \cdot 10^6$. Из его растворов в циклогексане, хлористом метилене, хлорбензоле (осадителями служили изопропиловый спирт или ацетон) были получены пленки и асимметричные мембранны.

В качестве объектов исследования были взяты сплошные пленки из поливинилтритиметилсилана толщиной 70—100 $\mu\text{м}$ и асимметричные мембранны

ны общей толщиной 150—250 мкм и толщиной диффузного слоя 0,1—0,5 мкм (тип А) и 1—2 мкм (тип Б).

Из-за своеобразия строения асимметричной мембранны (наличие плотного слоя и пористой подложки) необходимо было подобрать или разработать приемлемую электронно-микроскопическую методику изучения их структур.

Методики подготовки объектов, обычно применяемые в электронно-микроскопических исследованиях (низкотемпературное скальвание и получение ультратонких срезов), оказались неэффективными при исследовании мембран из поливинилтри-метилсилана [6].

В процессе получения сколов со сплошных и асимметричных мембран из ПВТМС при низких температурах (-196°) наблюдается заметная деформация поперечных сколов мембран (рис. 1, а). Для получения ультратонких срезов образцы мембран помещали в капсулы, пропитывали смесью эпоксидных смол и заполимеризовывали при 60° в течение 2 суток. Исследование ультратонких срезов с мембран показало, что срезы сминаются и из-за слабой адгезии смолы к мембране наблюдается ее отслаивание от полимера (рис. 1—6, см. вкл. к стр. 1145).

Поэтому в настоящей работе использован способ, заключающийся в предварительной пропитке мембран из ПВТМС такими веществами, как этиловый спирт или ацетон, являющимися иерасторителями для данного полимера, с последующим охлаждением и получением низкотемпературных сколов с образцов.

Для подготовки образцов к электронномикроскопическому исследованию применяли два способа пропитки объектов этиловым спиртом. В первом случае предварительно дегазированные полоски мембран толщиной 150—250 мкм погружали в этиловый спирт, отдегазированный при том же давлении. Во втором случае мембранны погружали на 30 мин. в этиловый спирт при комнатной температуре. Далее методика эксперимента была идентичной. Спирт охлаждали до -100° и мембранны быстро переносили в сосуд с жидким азотом, где после выдержки в течение 30 мин образцы скальванивали в специальном держателе в среде жидкого азота. После этого образцы выносили на воздух и высушивали при комнатной температуре, укрепляли на держателе, напыляли в вакууме слой золота и просматривали в растровом электронном микроскопе типа «Квикскан» при прямых электронно-микроскопических увеличениях 10^3 — 10^6 . При исследовании поперечных сколов, полученных пропиткой спиртом двумя различными способами, результаты были идентичными. На рис. 1, б показан скол с асимметричной мембранны, сделанный по описанной методике. Видно, что в случае сколов, полученных в жидким азоте по обычной методике, структура мембраны сильно деформирована, во-втором случае — деформация практически отсутствует.

Ряд полученных сколов прокрашивали спирторастворимыми красителями и просматривали в оптических микроскопах типов МИН-17 и МБС-1. Травление в среде активированного кислорода проводили на установке типа ПТК при давлении $3 \cdot 10^{-2}$ тор и времени травления от 5 мин. до 6 час. Для получения сколов с симметричных пленок последние подвергали ограниченному набуханию в среде октилового спирта, являющегося плохим растворителем для ПВТМС. Набухшие пленки ПВТМС замораживали в жидким азоте и затем получали низкотемпературные сколы, которые покрывали слоем золота и просматривали в растровом электронном микроскопе.

Сравнительное исследование полученных сколов в оптическом и растровом электронном микроскопах позволило выявить некоторые особенности строения рассматриваемых мембран.

На сколах с образцов, предварительно прокрашенных спирторастворимыми красителями, при работе в оптическом микроскопе на отражение мы наблюдали в случае мембранны толщиной 150 мкм (тип А) — четыре слоя и мембранны толщиной 250 мкм (тип В) — два слоя. На рис. 2 представлена фотография скола с мембранны типа А, полученная в оптическом микроскопе. Четко видны слои пористой подложки: прокрашенный слой толщиной 15 мкм, непрокрашенный — порядка 30—40 мкм и остальная прокрашенная часть в 100 мкм. В последнем слое наблюдаются макропоры произвольной формы. Что касается рабочего слоя, составляющего доли мкм, то он слабо различим при просмотре сколов в оптическом микроскопе. Так как спирторастворимый краситель не взаимодействует с полимером, то наблюданная картина распределения красителя в поперечном сечении мембранны, вероятно, обусловлена различным размером пор в пористой подложке асимметричных мембран. Участки с крупными порами при быстром прокрашивании слабее удерживают краситель, поэтому они вид-

ны в оптическом микроскопе в виде белых полос. Участки, имеющие мелкопористую структуру, лучше удерживают краситель за счет капиллярных сил и поэтому хорошо прокрашены.

Действительно, детальное исследование сколов асимметричных мембран в растровом электронном микроскопе подтвердило наличие пор различного размера в пористой подложке асимметричной мембранны. На рис. 3, 4 показаны общий вид и фрагмент поперечного скола мембранны типа А, где наблюдаются четыре области: 1) сплошной слой, толщиной 0,2—0,3 $\mu\text{м}$; 2) мелкопористый слой толщиной 15 $\mu\text{м}$ с микропорами размером 0,1—0,2 $\mu\text{м}$; 3) крупнопористый слой толщиной 40 $\mu\text{м}$ с размером пор порядка 2 $\mu\text{м}$; 4) пористый слой толщиной 100 $\mu\text{м}$ с порами 0,6—0,9 $\mu\text{м}$. В последнем слое имеются макропоры неправильной формы размером в десятки $\mu\text{м}$. Аналогичную структуру имеет мембрана с плотным сплошным слоем $\sim 0,3$ — $0,4$ $\mu\text{м}$.

Мембранны типа В имеют иную структуру. На рис. 5, 6 показаны общий вид и фрагмент поперечного скола этой мембранны. Она состоит из сплошного слоя в 1 $\mu\text{м}$, мелкопористого слоя с размерами пор от 0,2 до 0,5 $\mu\text{м}$, постепенно переходящего в пористый слой с размерами пор до 1,5 $\mu\text{м}$.

Исследование поперечных сколов с асимметричных мембран показало, что все изученные мембранны состоят из плотного слоя и пористой подложки, имеющей открытые поры от долей микрона до нескольких микрон. Такое строение пористого слоя обусловливает низкие величины сопротивлений пористого слоя при диффузии через него газов. В случае, когда плотный слой является очень тонким (например 0,2—0,3 $\mu\text{м}$), на электронно-микроскопических снимках наблюдаются резкие границы между пористыми слоями, что обусловлено, по-видимому, различными условиями формирования пористых слоев.

Изучение низкотемпературных сколов с пленок, предварительно подвергнутых набуханию в октиловом спирте, являющемуся плохим растворителем для ПВТМС, показало, что поверхность сколов однородна и не содержит дефектов в виде макро- или микропор.

С целью более детального исследования поверхности сколов пленок и рабочего слоя асимметричных мембран их подвергали травлению активированным кислородом. При этом оказалось, что ПВТМС является устойчивым к действию активированного кислорода и при травлении в течение 6 час. удаляется слой полимера в несколько сотен ангстрем, в то время как для других полимеров, например полиакрилонитрила, в аналогичных условиях происходит травление на глубину десятков $\mu\text{м}$.

При тщательном исследовании протравленной поверхности не удалось наблюдать структурную неоднородность полимера. Это можно объяснить тем, что размеры структурной неоднородности исследуемых объектов лежат ниже разрешения растрового электронного микроскопа, составляющего величину порядка 100 Å.

Институт нефтехимического
синтеза им. А. В. Топчиева
АН СССР

Поступила в редакцию
22 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Рейтлингер, Проницаемость полимерных материалов, «Химия», 1974.
2. Технологические процессы с применением мембран, под ред. Р. Е. Лейск и С. Леб, «Мир», 1976.
3. Франц. пат. 2082095.
4. Пат. США 3754375.
5. Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, В. С. Хотимский, Высокомолек. соед., 7, 185, 1965.
6. Сборник докладов «Криогенные методы в электронной микроскопии», г. Пущино, 1974.

**STRUCTURAL STUDY OF ASYMMETRICAL MEMBRANES
FROM POLYVINYLTRIMETHYLSILANE**

*Tumanova I. A., Litvinov I. A., Durgar'yan S. G., Semenov O. B.,
Podol'skit Yu. Ya., Nametkin N. S.*

S u m m a r y

An electron-microscopic study of asymmetrical membranes showed them to consist of continuous and porous layers. No pores were found in the continuous active layers (within the resolving power of the instruments used: ~ 100 Å). The porous substrate consists of open pores measuring from some fractions of a micron to several microns. In the case of very thin dense layers ($0.2\text{--}0.3$ μm) sharp boundaries are observed between the layers in the porous substrate. A low-temperature technique is proposed for examination of asymmetrical membranes from polyvinyltrimethylsilane which makes it possible to obtain spalls of adequate quality without distortion of the membrane structure.