

УДК 541.64:539.2

О ВОССТАНОВЛЕНИИ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ И ПРОНИЦАЕМОСТИ КРИПТОГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

*Борщев А. П., Перепечкин Л. П., Бибер Б. Л.,
Будницкий Г. А., Рейбарх Я. Р., Ефимова С. Г.,
Сокира А. Н., Матросович М. Н., Афанасьев О. Н.*

При изучении восстановления утраченной во время сушки пористой структуры и проницаемости полупроницаемых капиллярных мембран из полифениленфталамида показано, что восстановление пористости в ряде случаев не сопровождается восстановлением проницаемости материала. Проницаемость материала может быть восстановлена путем его обработки абсолютно смачивающей жидкостью.

Сохранение пористой структуры полимерных студней при сушке или ее последующее восстановление представляет собой достаточно сложную задачу, решение которой имеет важное практическое значение для изготовления полупроницаемых мембран с высокой фазовой проницаемостью. Известно [1], что при высушивании полимерных студней, импрегнированных водой, в результате действия сил, вызывающих капиллярную контракцию, происходит резкое уменьшение пористости материала, причем чем меньше размер пор, тем в большей степени проявляется действие сил капиллярной контракции. Обычно для сохранения пористой структуры полимерного студня при высушивании удаление воды проводят путем инклюдирования. При этом важно, чтобы жидкость, используемая на каждой последующей ступени инклюдирования, вызывала меньшее набухание полимера, чем вытесняемая жидкость. Другой путь предотвращения капиллярной контракции заключается в замене воды жидкостью с низкой упругостью паров, например глицерином [2]. Оба метода имеют существенные недостатки. Первый — весьма трудоемок и, как правило, используется только в практике лабораторных работ. Второй — в ряде случаев оказывается малоэффективным из-за трудной доступности внутренних областей студня для таких вязких жидкостей, как глицерин или гликоли. Поэтому зачастую оказывается более целесообразным не сохранение пористой структуры материала, а ее восстановление после сушки.

Явление полного или частичного восстановления пористости характерно для криптогетерогенных материалов, т. е. для материалов, в которых «память» об утраченной гетерогенности сохраняется в виде системы внутренних напряжений [3].

Объектом исследования служили капилляры (полые волокна) с пористыми стенками. Эти волокна, применяемые в качестве ультрафильтров, получали из полифениленфталамида (ПФФА) методом мокрого формования. Для формования волокна использовали растворы полимера в ДМАА, в качестве осадительной ванны применяли водные растворы последнего. Волокна формировали, используя фильеры с капиллярами в отверстиях; внутрь капилляров подавали воду. Ультрафильтрационные характеристики волокна (селективность и проницаемость) оценивали при разделении водного раствора полиэтиленгликоля (ПЭГ) с $M=40\,000$ (концентрация $1\text{ кг}/\text{м}^3$). Для изучения структурных особенностей полого волокна использовали акустический метод [4] и метод низкотемпературной сорбции криптона. Образцы для изучения сорбционных характеристик волокна готовили путем высушивания

вания гель-волокна методом инклюдирования. В качестве инклюдирующих жидкостей использовали метанол и пентан. Измеряли усадочные деформации волокна при высушивании. Определяли геометрическую плотность гель-волокна [5], которая составляла $334 \text{ кг}/\text{м}^3$, что соответствовало пористости материала 75%.

Высушивание полифениленфталамидного полого волокна при 20° и 65%-ной относительной влажности воздуха в течение 1 суток приводит к снижению влажности с 200–250% (по отношению к массе абсолютно сухого волокна) до 6–8%, что несколько выше его равновесной влажности в кондиционных условиях (4–6%).

При высушивании волокна претерпевают объемную усадку на 5–6%. Методом электронной микроскопии не было обнаружено контракции пор диаметром 100 нм и выше. Это дало основание предположить, что контракции подвергаются поры меньших размеров. Метод низкотемпературной сорбции криптона позволяет судить об изменениях, происходящих именно в этих порах.

На рис. 1 представлены изотермы сорбции криптона волокном, обезвоженным методом инклюдирования (кривая 1), волокном, высушенным на воздухе (кривая 2), и волокном, которое после сушки было обработано 50%-ным водным раствором ДМАА в течение 10 мин, затем промыто и обезвожено методом инклюдирования (кривая 3).

Рис. 1. Изотермы низкотемпературной сорбции криптона полифениленфталамидным полым волокном:

1 — гель-волокно; 2 — волокно, высушенное в течение суток при 20° ; 3 — волокно, высушенное в течение суток и подвергнутое набуханию в 50%-ном растворе ДМАА

дирования (кривая 3). Из представленных данных следует, что высушивание волокна на воздухе приводит к заметному снижению его сорбционной способности. При этом сорбционный объем пор уменьшается с $1,48 \cdot 10^{-5}$ до $0,73 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{кг}$, а удельная поверхность — с $21,5 \cdot 10^{-3}$ до $16 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2/\text{кг}$. В результате набухания полимера в 50%-ном растворе ДМАА сорбционная способность (и, видимо, пористая структура) восстанавливается до уровня, соответствующего исходному гель-волокну. В той же степени восстанавливается сорбционный объем пор и внутренняя поверхность. Аналогичные результаты получены при изучении акустических свойств волокна, являющихся интегральной характеристикой плотности упаковки полимерного материала. В табл. 1 представлены данные об акустических свойствах ПФФА-волокна, подвергнутого различным обработкам.

Как следует из приведенных данных, высушивание гель-волокна приводит к увеличению скорости ультразвука в материале и уменьшению коэффициента затухания ультразвука, что является следствием уплотнения полимера, повышения концентрации межмолекулярных связей, причем этот процесс практически заканчивается в течение суток. При набухании предварительно высушенного волокна его акустические характеристики восстанавливаются до уровня, соответствующего гель-волокну. Это создает впечатление полного восстановления пористой структуры волокна в результате набухания. Однако проницаемость стенок набухшего после сушки волокна оказывается заметно ниже, чем стенок волокна, не подвергавшегося высушиванию (табл. 2). Селективность стенок волокна при разделении раствора ПЭГ с $M=40000$ остается неизменной.

Поскольку и сорбционные и акустические характеристики волокна указывают на восстановление пористой структуры его в результате набухания после сушки, то низкая проницаемость стенок набухшего волокна

Таблица 1

Акустические характеристики полого ПФФА-волокна, подвергнутого различным обработкам

Вид обработки	Акустические характеристики волокна	
	Скорость ультразвука V , м/с	Коэффициент затухания ультразвука a , нн/м
Исходное гель-волокно	684±3	13±0,3
Сушка на воздухе в течение 1 суток, а затем обработка водой	780±4	8,9±0,1
Сушка на воздухе в течение 1 суток с последующим набуханием в 50%-ном растворе ДМАА и отмыкание водой	705±6	13,2±0,6

Таблица 2

Проницаемость стенок полого волокна, подвергнутого различным обработкам

Образец, №	Вид обработки	Проницаемость для воды * 10 ⁷ , м ³ /м ² · с МПа
1	Исходное гель-волокно	140
2	Сушка на воздухе в течение 1 суток	2
3	Сушка на воздухе в течение 1 суток с последующей обработкой агентом набухания и заменой его на воду	16
4	Образец 3 с последующим продавливанием изопропанола через стенки волокна и заменой его на воду	128
5	Образец 3 с последующим продавливанием ацетона через стенки волокна и заменой его на воду	135

* Проницаемость определяли при давлении 0,5 МПа, для сухого волокна — при давлении 1 МПа.

по сравнению с проницаемостью стенок гель-волокна, может быть связана с изменением смачиваемости поверхности пор жидкостью, проникающей через стенки (водой). ПФФА относится к материалам с умеренной смачиваемостью водой (угол смачивания равен 61°). Известно, что если угол смачивания <90°, то в цилиндрическом капилляре имеет место отрицательное капиллярное давление p_k , и жидкость при этом втягивается в капилляр. Величина подъема жидкости H_0 может быть рассчитана из уравнения Лапласа

$$H_0 = \frac{2\sigma_{ж.г.} \cos \theta}{(\rho_{ж.} - \rho_g) gr}, \quad (1)$$

где $\sigma_{ж.г.}$ — поверхностное натяжение на границе раздела жидкой и газовой фаз, θ — угол смачивания, r — радиус капилляра, g — ускорение свободного падения, $\rho_{ж.}$ и ρ_g — плотность жидкости и газа соответственно.

Полое волокно представляет собой цилиндр с центральным каналом, имеющим диаметр 230 мкм. Расчетная величина H_0 для этого диаметра капилляра составляет 60 мм, экспериментально определенная величина H_0 оказалась равной 58 мм (удовлетворительная сходимость). В то же время поры, имеющиеся в стенках полого волокна, подвергавшегося высыпыванию и последующему набуханию, не только не втягивают воду, но и оказывают значительное сопротивление проникновению воды под давлением. Это обстоятельство заставляет предположить, что поры в стенках полого волокна представляют собой лабиринтообразные сообщающиеся межструктурные пространства, причем в лабиринте встречаются и сужающиеся участки, а также участки, представляющие собой «шейку» между двумя конусообразными каналами. Эти участки условно обозначают как X-образные. Согласно Перельману [6], в таких порах (рис. 2) при неравных углах наклона проницаемость для одной и той же жидкости может

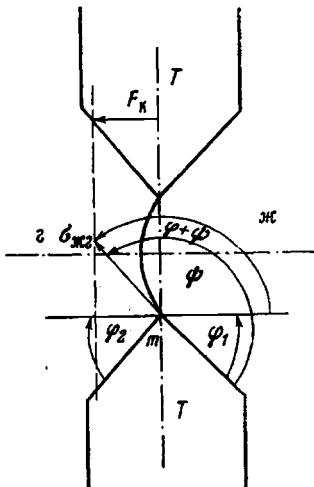


Рис. 2. Схема разреза X-образной поры (пояснения в тексте). $F_k = \sigma_{ж.г} \cos(\varphi_1 + \varphi)$

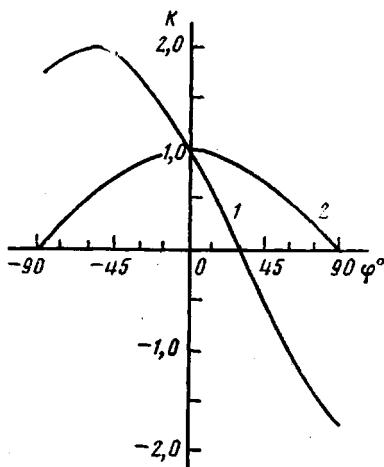


Рис. 3. Зависимость коэффициента наклонения K от угла φ : 1 — воды, 2 — для случая протекания через мембрану изопропанола

оказаться различной по величине и направлению. Воспроизведем рассуждения Перельмана.

Для цилиндрической поры

$$F_0 = \sigma_{ж.г} \cos \theta, \quad (2)$$

где F_0 — напряжение проницания, обусловленное действием сил смачивания, отнесенное к единице длины периметра, $\sigma_{ж.г} \cos \theta$ — адгезионное напряжение, причем

$$\sigma_{ж.г} \cos \theta = \sigma_{т.г} - \sigma_{т.ж} \quad (3)$$

По Ребиндери [7] для конической поры имеет место соотношение

$$F_\varphi = \sigma_{ж.г} \cos(\theta + \varphi), \quad (4)$$

где φ — угол наклона поры.

Уравнение (4) действительно как для сужающихся φ_1 , так и для расширяющихся φ_2 пор. Отношение F_φ/F_0 назовем коэффициентом наклонения K .

$$K = \frac{F_\varphi}{F_0} = \frac{\cos(\theta + \varphi)}{\cos \theta} \quad (5)$$

Коэффициент K является равновесной поправкой наклонения к $\sigma_{т.ж}$ и $\sigma_{т.г}$

$$\sigma_{ж.г} \cos(\theta + \varphi) = K(\sigma_{т.г} - \sigma_{т.ж}) \quad (6)$$

В поре X-образного сечения в общем случае $\varphi_1 \neq \varphi_2$. В критической точке излома m , где сходятся две половины стенки под углами φ_1 и φ_2 , критический краевой угол ψ и критическое напряжение проницания F_k можно определить, учитывая, что поправки K для $\sigma_{т.г}$ и $\sigma_{т.ж}$ различны, так как каждая из этих сил действует вдоль поверхности с разным углом наклона φ_1 и φ_2 .

$$F_k = \sigma_{ж.г} \cos(\theta + \varphi) = \sigma_{т.г} \frac{\cos(\theta + \varphi_2)}{\cos \theta} - \sigma_{т.ж} \frac{\cos(\theta + \varphi_1)}{\cos \theta} \quad (7)$$

Из уравнения (7) следует, что при $2\theta < \varphi_1 < 0$ и $0 < \varphi_2 < 90^\circ$, $F_k < F_0$, т. е. «эффект ребра» является задерживающим для смачиваемой поверхности ($\theta < 90^\circ$). Для несмачиваемой поверхности ($\theta > 90^\circ$) $F_k > F_0$. Пора не будет пропускать жидкость при $F_k < 0$, т. е. при

$$\sigma_{т.ж} \frac{\cos(\theta + \varphi_1)}{\cos \theta} > \sigma_{т.г} \frac{\cos(\theta + \varphi_2)}{\cos \theta} \quad (8)$$

Чтобы определить границы условий непроницаемости пор для конкретной системы пористое тело — жидкость, необходимо знать величины $\sigma_{t,jk}$, $\sigma_{t,gr}$ и θ . Если величина θ может легко быть определена экспериментально, то экспериментальное определение $\sigma_{t,jk}$ и $\sigma_{t,gr}$ представляет собой задачу чрезвычайной сложности. Поэтому величины $\sigma_{t,jk}$ и $\sigma_{t,gr}$ для системы ПФФА — вода были получены расчетным путем по методу, описанному Ван-Кревеленом [8], и составили соответственно $\sigma_{t,gr}=457 \text{ мкн/см}$, $\sigma_{t,jk}=-100 \text{ мкн/см}$. Угол θ , рассчитанный для этой системы по Ван-Кревелену, оказался равным 60° (экспериментально определенная величина θ составляет 61°).

Подставляя полученные значения в неравенство (8), получаем

$$\cos(61+\varphi_1) > 4,57 \cos(61+\varphi_2) \quad (9)$$

Если жидкость растекается по полимеру ($\theta=0$), неравенство (8) принимает вид

$$\sigma_{t,jk} \cos \varphi_1 > \sigma_{t,gr} \cos \varphi_2 \quad (10)$$

Расчеты, проведенные по методу [8], показали, что растекающимися по ПФФА жидкостями являются этанол, изопропанол, ацетон и др. Для системы ПФФА — изопропанол $\sigma_{t,jk}=248 \text{ мкн/см}$.

Проницаемость пор для изопропанола обеспечивается при условии

$$248 \cos \varphi_1 < 457 \cos \varphi_2 \quad (11)$$

На рис. 3 представлены графические зависимости коэффициента наклонения от угла смачивания $K=f(\varphi)$ (кривая 2) и $K=f(\theta+\varphi)$ (кривая 1). Из этих зависимостей следует, что поры будут непроницаемы для воды ($F_k < 0$), если $-90^\circ < \varphi_1 < 30^\circ$ и $30^\circ < \varphi_2 < 90^\circ$.

Капиллярное давление, которое испытывает вода в точках критического излома пор X-образного сечения, для граничных значений φ_1 и φ_2 может быть рассчитано по уравнению

$$p_k = 2F_k/r, \quad (12)$$

где r — радиус поры в точке излома.

При этом отрицательная величина p_k означает, что для протекания жидкости необходимо приложить внешнее давление p , большее, чем p_k . Положительное значение p_k указывает на то, что втягивание жидкости в поры происходит за счет капиллярных сил. Если эта жидкость — вода, уравнение (7) приобретает вид

$$F_k = 45,7 \cdot 10^{-3} \frac{\cos(\theta+\varphi_2)}{\cos \theta} - 10 \cdot 10^{-3} \frac{\cos(\theta+\varphi_1)}{\cos \theta} \quad (13)$$

Для случая протекания изопропанола

$$F_k = 45,7 \cdot 10^{-3} \cos \varphi_2 - 24,8 \cdot 10^{-3} \cos \varphi_1 \quad (14)$$

Значения напряжений проницания и капиллярного давления для граничных значений φ_1 и φ_2 представлены в табл. 3.

Поскольку в стенках полого волокна поры с радиусами до 10 нм в критической точке излома составляют значительную долю всех пор, то становится понятным резкое снижение проницаемости для воды стенок полого волокна после сушки и последующего набухания (табл. 2). Если же воду заменить изопропанолом, тогда $F_k < 0$ только при условии $\frac{\cos \varphi_1}{\cos \varphi_2} > 1,84$, а при замене воды ацетоном значение $F_k < 0$ достигается

только при условии $\frac{\cos \varphi_1}{\cos \varphi_2} > 2,07$. Поэтому изопропанол и ацетон прони-

Таблица 3

Зависимость напряжения проницания и капиллярного давления в критической точке излома от величины углов наклонения

Величина угла наклона, град	$F_K \cdot 10^3$, н/м	$p_K \cdot 10^{-3}$ (н/м ²) при $r, \text{ нм}$		$F_K \cdot 10^3$, н/м	$p_K \cdot 10^{-3}$ (н/м ²) при $r, \text{ нм}$		
		5	10		5	10	
Φ_1	Φ_2	для воды				для изопропанола	
-90	30	-4,4	17,4	8,7	39,6	15,8	79,2
30	90	-11,6	46,6	23,3	-21,6	-86,4	-86,4
30	30	0	0	0	18,2	78,8	36,4

кают через поры X-образного сечения без приложения внешнего давления. После того, как эти жидкости заполняют все поры, на что указывает постоянство проницаемости во времени, спирт или ацетон могут быть заменены водой. Адгезионное напряжение между водой и изопропанолом (водой и ацетоном) отсутствует, поэтому вода проникает во все поры, заполненные изопропанолом (ацетоном). Вследствие этого утраченная при сушке пористого тела (мембранны) проницаемость восстанавливается до величин, соответствующих исходному невысушенному студню (табл. 2).

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
27 III 1979

ЛИТЕРАТУРА

- Г. М. Синицына, Успехи коллоидной химии, «Наука», 1973, стр. 331.
- K. D. Vos, F. O. Burris, Industr. and Engng Chem., Prod. Res. Developm., 8, 84, 1969.
- Г. М. Синицына, И. М. Влодавец, П. А. Ребиндер, Докл. АН СССР, 175, 399, 1967.
- Я. Р. Рейбарх, Л. П. Перепечкин, Г. А. Будницкий, Б. Л. Бибер, Высокомолек. соед., Б19, 207, 1977.
- С. Г. Круглова, В. З. Згаевский, Химич. волокна, 1967, № 3, 62.
- И. М. Перельман, Докл. АН СССР, 85, 153, 1952.
- П. А. Ребиндер, М. Е. Липец, М. М. Римская, А. Б. Таубман, Физико-химия флотационных процессов, Металлургиздат, 1933, стр. 15.
- Д. В. Ван-Кревелен, Свойства и химическое строение полимеров, «Химия», 1976, стр. 86.

ON THE RECOVERY OF POROUS STRUCTURE AND PERMEABILITY OF CRYPTONHETEROGENEOUS SYSTEMS

Borshchev A. P., Perepechkin L. P., Biber B. L., Budnitskii G. A.,
Reibarkh Ya. R., Yefimova S. G., Sokira A. N., Matrosovich M. N.,
Afanas'yeva O. N.

Summary

The recovery of porous structure and permeability of semipermeable capillary polyphenylphthalamide membranes after drying has been studied. It was shown that the porosity recovery was not sometimes accompanied by the permeability recovery. The permeability can be recovered by the treatment of the material with the absolutely moistening liquid.