

ЗАВИСИМОСТЬ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ МЕМБРАН ОТ ВРЕМЕНИ ФОРМОВАНИЯ

*Начинкин О. И., Рубан И. Г., Дудрова А. Г.,
Лексовская Н. П., Гусева Л. Я., Баскин Б. Л.,
Строганова С. Д.*

Настоящее сообщение о мембранах ПВХ, используемых в качестве микрофильтров для очистки агрессивных жидкостей от частиц размером 0,2–3,0 мкм. Представляло интерес проследить изменение структуры и свойств мембран от времени формования как фактора, позволяющего регулировать производительность и эффективность очистки.

Использовали промышленный полимер марки С-70; растворитель ДМФ квалификации х.ч. Образцы получали следующим образом: при 75° и интенсивном перемешивании готовили 7,5%-ные растворы полимера, которые затем наносили тонким слоем с помощью щелевой фильтры (ширина щели 200 мкм) на стеклянные подложки и выдерживали заданное время на воздухе (далее – время формования); температуру подложек и окружающей среды поддерживали $22 \pm 0,5^{\circ}$; относительная влажность воздуха составляла 65–70%. При естественном охлаждении и изменении состава (испарение растворителя, сорбция влаги воздуха) полимерная система попадает в область нестабильного состояния, вследствие чего через 2–3 мин от момента нанесения раствора на подложку наблюдали прогрессирующее во времени помутнение, переход в студнеобразное состояние и макросинерезис. В случае использования глянцевых подложек наблюдали тангенциальную усадку жидких пленок; матирование стекла предотвращает это явление (пленки, полученные в условиях усадки, имеются далее для кратности «свободными», пленки, сформованные в фиксированном состоянии плоскости, «фиксированными»). Далее на подложке пленки погружали в проточную дистиллированную воду с температурой $22 \pm 0,5^{\circ}$, выдерживали в ней 30 мин и сушили на воздухе в течение суток до постоянной массы.

С помощью электронного растрового микроскопа JSM-15 при увеличении в 5000 раз просмотрены поверхностные слои пленок. По микрофотоснимкам рассчитан средний диаметр пор в диапазоне 0,1–10 мкм верхнего (контактирующего в процессе получения с воздухом и водой) и нижнего (прилегающего при формировании к подложке) поверхностных слоев. Определены удельная производительность пленок по воде при давлении 0,05 МПа; давление, отвечающее максимальному размеру пор (косвенная характеристика эффективности фильтрации по ГОСТ 8985-59); механическая прочность на растяжение на машине «Instron-1195». Попутно весовым методом получены данные по скорости испарения растворителя и количеству синерезирующей жидкости. Усадку жидких пленок во времени, а также полную усадку «свободных» готовых пленок (после формования на воздухе, выдерживания в воде и суши) оценивали путем сравнения площади пленки к текущему моменту и площади, первоначально занятой раствором. Эти данные представлены на рис. 1.

Из рисунка 1 видно, что при получении мембран из ПВХ наблюдается специфика в изменении скорости испарения растворителя (рис. 1, кривая 1). В отличие от обычно рассматриваемых двух режимов испарения (первый – с постоянной скоростью, второй – с уменьшающейся) [1], в описываемом случае четко можно выделить три режима – постоянная, возрастающая и падающая скорости. Возрастание скорости испарения связано с явлением активного макросинерезиса, имеющего место в двухфазных системах ПВХ – растворитель, в результате чего процесс испарения протекает со свободной поверхности фактически чистого растворителя. Удовлетворительное совпадение максимума синерезиса (рис. 1, кривая 2) и начала периода возрастающей скорости испарения хорошо видно из рис. 1.

Увеличение времени формования при получении «свободных» пленок ведет к нарастанию величины усадки (рис. 1, кривая 3). Начало активного роста усадки приходится на интервал времени 2–3 мин, что совпадает с визуально наблюдаемым моментом начала распада полимерного раствора на фазы (помутнение, макросинерезис). Однако суммарная ве-

личина усадки готовых «свободных» пленок, складывающаяся из усадки на воздухе, в воде и при сушке, не зависит от времени формования в пределах погрешности измерений (рис. 1, кривая 4).

Проницаемость для жидкостей «свободных» пленок мала и практически при давлениях ниже 1 МПа близка к нулю, но с увеличением давления до 2,5–4 МПа достигает нескольких десятых л/м²·мин. Удельная производительность по воде «фиксированных» пленок даже при давлении 0,05 МПа значительно выше, зависит от времени формования и описывается кривой с максимумом, приходящимся на интервал времени

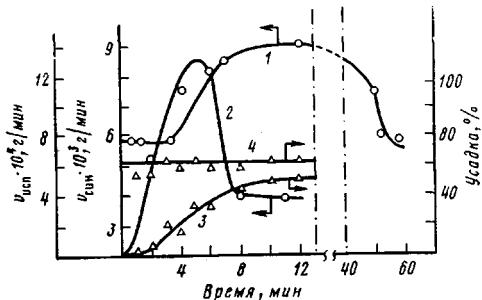


Рис. 1

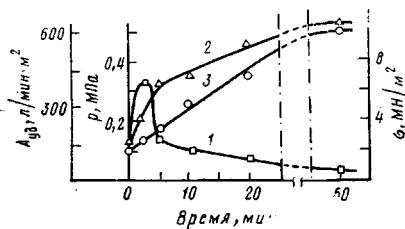


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости испарения $v_{\text{исп}}$ (1), скорости синерезиса растворителя $v_{\text{син}}$ (2), величины усадки жидкой пленки раствора полимера (3) и суммарной усадки «свободной» пленки (4) от времени формования.

Рис. 2. Зависимость удельной производительности $A_{\text{уд}}$ (1), максимального давления (2) и механической прочности (3) мембран от времени формования

2–3 мин (рис. 2, кривая 1). С увеличением времени формования наблюдается рост давления, отвечающего максимальному размеру пор (рис. 2, кривая 2) и механической прочности (рис. 2, кривая 3).

На рис. 3 и 4 представлены микрофотоснимки поверхности «свободных» и «фиксированных» пленок и данные по изменению среднего диаметра пор от времени формования. В обоих случаях в верхних слоях пленок наблюдается изменение диаметра пор по кривой с максимумом; в нижних слоях диаметр пор с ростом времени формования уменьшается. Отличие сводится к следующему: во-первых, для «свободных» пленок характерна в основном глобулярная организация структурных элементов; для «фиксированных» пленок просматривается переход от ячеистой структуры к сетчато-глобулярной, причем для нижних слоев резко выражен рост фибрillизации элементов во времени; во-вторых, у «свободных» пленок (за исключением нулевого времени формования) значительно меньше разница в структуре поверхностей, чем у «фиксированных»; в-третьих, средняя площадь сечения пор у «фиксированных» пленок в 10–20 раз больше, чем у «свободных». Поскольку по закону Гагена – Пуазейля расход жидкости пропорционален четвертой степени радиуса канала, становится понятным экспериментальный факт, что производительность «фиксированных» мембран на 3–4 десятичных порядка выше, чем у «свободных» пленок.

Ранее [2] было высказано предположение, что если в качестве схемы распада гомогенного раствора полимера на две аморфные фазы принять предлагаемый авторами работ [3, 4] механизм, а именно, опережающее возникновение центров зародышебразования одной фазы, состоящей преимущественно из растворителя с низким содержанием полимера, и образование другой фазы, концентрированной по полимеру в виде каркаса, то в структуре мембран могут наблюдаться по меньшей мере два различных уровня пористости, один из которых представлен ячейками полимерного каркаса (заполненными на стадии студнеобразного состояния

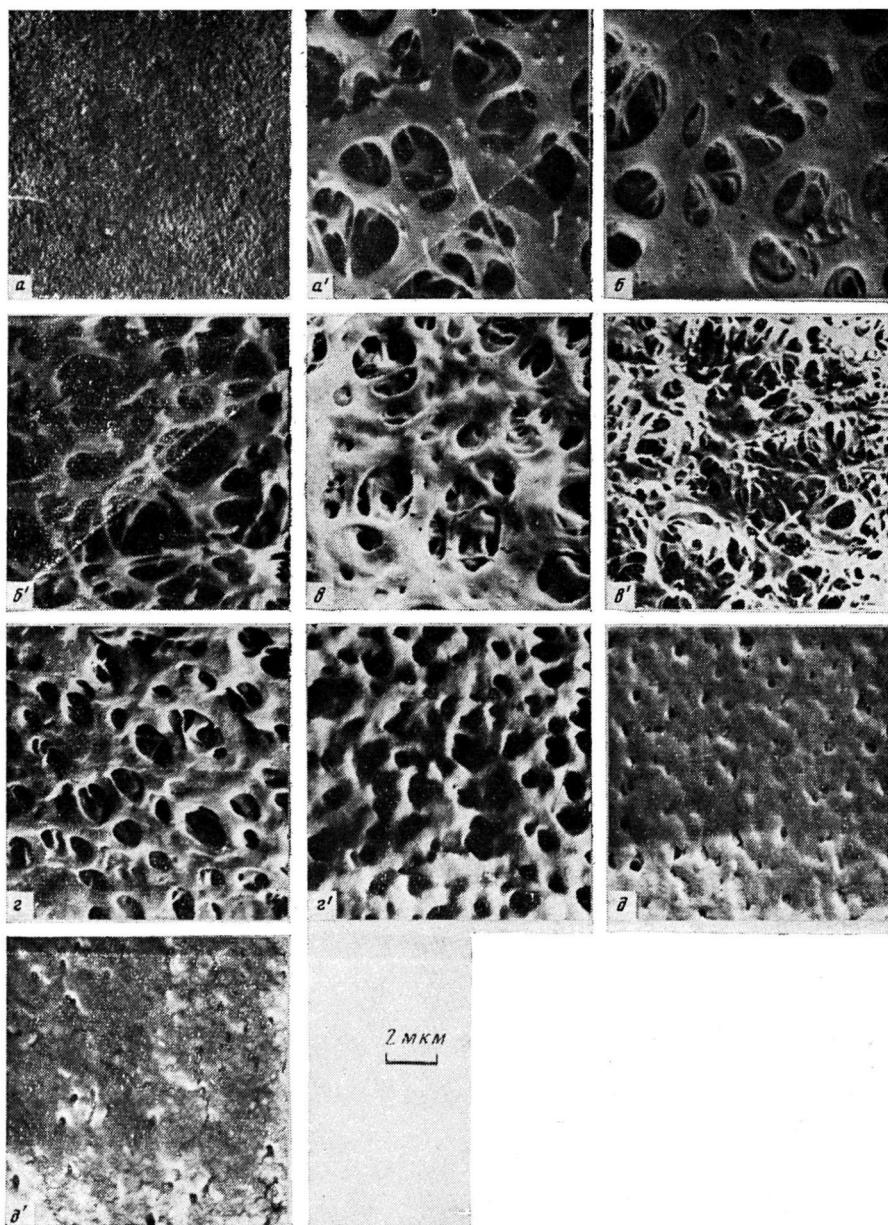


Рис. 3. Электронно-микроскопические фотоснимки структуры верхнего (*a*—*d*) и нижнего (*a'*—*d'*) поверхностных слоев «фиксированных» пленок при времени формования 0 (*a*, *a'*) 2 (*b*, *b'*) и 60 мин (*c*, *c'*) и «свободных» пленок при времени формования 2 (*e*, *e'*) и 60 мин (*f*, *f'*). Масштаб: в 1 см — 2 мкм

практически растворителем), другой — собственно полимерной фазой, образующей стенки каркаса.

Применительно к переносу жидкости в мембранах эти уровни пористости в определенной степени автономны. Перенос жидкости по механизму вязкого течения мог бы быть отнесен к ячейкам (пустотам) каркаса, поскольку проницаемость жидкости через стенки каркаса значительно меньше и в пределе определяется диффузионной кинетикой. Однако наличие ячеек каркаса само по себе еще не обеспечивает проницаемости жидкости по механизму вязкого течения, если ячейки не соединены в систему сквозных каналов. Эти соединения могут быть

представлены как микротреции, возникшие, например, в результате противодействия подложки усадочным напряжениям в распадающейся на фазы полимерной системе, и которые можно считать третьим уровнем «сквозной» пористости, включающим в себя также ячейки полимерного каркаса.

Примечателен факт, что максимальная удельная производительность мембран наблюдается для образцов, которые получены из раствора, находящегося в начальной стадии распада на фазы, но при условии малой степени пересыщения системы («погружение» под бинодаль) относитель-

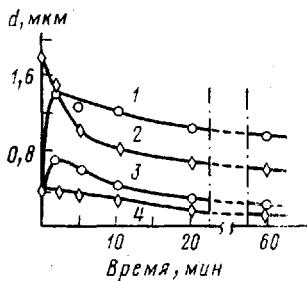


Рис. 4. Изменение среднего диаметра пор d в верхнем (1, 3) и нижнем (2, 4) поверхностных слоях «фиксированных» (1, 2) и «свободных» (3, 4) пленок в зависимости от времени формования

но точки перехода из однофазного в двухфазное состояние на первом этапе формования, т. е. этапе выдерживания на воздухе. При значительном пересыщении системы, как это наблюдается при погружении жидкой полимерной пленки в воду (без формования на воздухе), являющейся «сильным» осадителем полимера, образуется малопроницаемая для жидкостей структура верхнего поверхностного слоя, что очевидно из рис. 3, а. С достаточной достоверностью количественно оценить величины пересыщения из-за методических сложностей не представляется возможным.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Чесунов, Р. И. Васенин, Высокомолек. соед., 9, 2067, 1967.
2. О. И. Начинкин, Пласт. массы, 10, 25, 1979.
3. С. П. Папков, Физико-химические основы переработки растворов полимеров, «Химия», 1971, стр. 49.
4. М. М. Иовлева, Докторская диссертация, МГУ, 1975.

Ленинградский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института искусственного волокна
Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
16.XII.1979

УДК 541(64+14)

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ НА СКОРОСТЬ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОГО ФОТОПРЕВРАЩЕНИЯ АБИЕТИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ТЕРМОПЛАСТИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

Кондратенко П. А., Танцюра Л. Я., Танцюра Т. П.

Пленки раствора абиетиновой кислоты (АК) в термопластической полимерной матрице, сенсибилизованные к видимому свету красителями [1], используют в качестве носителей для регистрации рельефо-фазовых голограмм [2]. Скрытое изображение на таких носителях создается при облучении в результате необратимой реакции фотосенсибилизированного превращения АК; при этом изменяется коэффициент