

УДК 541.64:539.3:547.538

**ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СШИВАЮЩЕГО АГЕНТА
НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОНТОВЫХ
МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ФТОРОПЛАСТА И СОПОЛИМЕРА
2,5-МЕТИЛВИНИЛПИРИДИНА С ДИВИНИЛБЕНЗОЛОМ**

*Майзель Н.С., Старостина Т.П., Скакальская Л.И.,
Недедова Г.З.*

Исследовано влияние содержания дивинилбензола (2–20 вес.%) на физико-механические свойства сухих и набухших в воде ионитовых мембран на основе 2,5-метилвинилпирридина, дивинилбензола и фторопласта-26. Установлено, что с увеличением содержания дивинилбензола растет прочность мембран. Селективной экстракцией показано наличие двух фаз, которые определяют свойства мембран в сухом и набухшем состояниях. Исследованы механические свойства набухших мембран. С увеличением содержания дивинилбензола равновесное набухание мембран в воде уменьшается, что свидетельствует об увеличении степени сшивания. Показано, что формирование сетки сополимера в присутствии фторопласта отличается от аналогичного процесса при сополимеризации в блоке. Установлена связь между потерей влаги предварительно набухшими мембранными, внутренними напряжениями в них и усадкой, приводящими к появлению микротреции, исключающих возможность их практического использования.

Ионитовые мембранны должны отвечать ряду требований: иметь высокий уровень селективности, обменной емкости [1], низкое электросопротивление и т. д. Наряду с этими требованиями важное значение имеют их механические свойства. Одним из основных факторов, определяющих свойства ионитовых мембран, в том числе и механические, является влагосодержание, изменение которого в процессе эксплуатации и хранения может привести к возникновению микротреции, исключающих возможность дальнейшего использования мембран. Благосодержание мембран зависит от густоты сетки полиэлектролита, которая может варьироваться содержанием сшивющего агента, а также условиями сополимеризации.

В настоящей работе исследовано влияние содержания дивинилбензола (ДВБ) как сшивющего агента на физико-механические свойства сухих и набухших ионитовых мембран, полученных на основе 2-метил-5-винилпирридина (2,5-МВП) и фторопласта-26 (Ф-26) в весовом соотношении 30 : 70. Фторопласт в этой системе используют в качестве связующего, а сополимер 2,5-МВП с ДВБ – как ионопроводящий компонент.

Образцы ионитовых мембран получены по следующей методике. Гранулированный Ф-26 подвергали набуханию в смеси 2,5-МВП, ДВБ и этилацетата в течение 12 ч при 40°. Мономеры и растворитель вводили в количестве, обеспечивающем равновесное набухание Ф-26 в данных условиях. Концентрацию ДВБ варьировали от 2 до 20 вес.% по отношению к 2,5-МВП. Мономеры в набухших гранулах Ф-26 подвергали полимеризацию в среде насыщенного раствора поваренной соли в течение 5 ч при 80°. В качестве инициатора полимеризации использовали перекись бензоила. Полученные молекулярно-совмещенные полимеры подвергали вальцеванию до образования пленки (образцы типа В). Диспергированием вальцованной пленки в смеси ацетона и бутилацетата получали 15%-ную дисперсию, поливом которой на стекло изготавливали пленки (образцы типа Р). Пленки Ф-26 получали вальцеванием или поливом на стекло 10%-ного раствора вальцованного фторопласта в смеси ацетона и бутилацетата. Блочные сополимеры 2,5-МВП с ДВБ получали сополимеризацией при 70° в течение 7 ч в присутствии 2 вес.% перекиси бензоила в расчете на сумму мономеров (образцы типа Б).

Испытания набухших и сухих образцов проводили на машине «Инстрон» при скорости деформирования 5 и 50 мм/мин. Равновесную степень набухания измеряли обычным способом. Изменение влагосодержания образцов, набухших до равновесного состояния, определяли взвешиванием их через определенные интервалы времени

при выдерживании на воздухе. Благосодержание Z рассчитывали по формуле

$$Z = \frac{P_t - P_c}{P_c} \cdot 100\%,$$

где P_t — вес набухшего образца в данный момент времени, P_c — вес сухого образца.

Исследование усадки и напряжения во времени проводили на машине фирмы «Инстрон». Усадку определяли в режиме постоянства заданного начального напряжения (режим ползучести), которое составляло 10% от разрывного напряжения. Исследование напряжения во времени проводили в режиме постоянства заданного начального расстояния между захватами (режим релаксации), которое устанавливали так, чтобы исключить провисание образца.

Экстракцией пленок типа В и Р в ацетоне было установлено, что в исследуемых образцах содержится свободный фторопласт, количество которого зависит от содержания ДВБ и способа получения пленок (рис. 1). Наименьшее количество свободного Ф-26 обнаружено в невальцованных

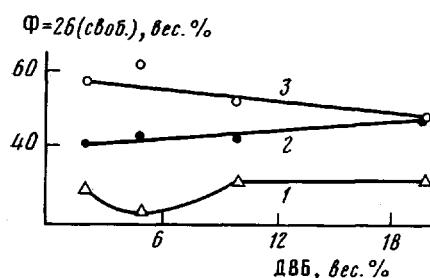


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость доли свободного фторопласта от содержания дивинилбензола в невальцованных гранулах (1) и мембранных типа В (2) и Р (3)

Рис. 2. Зависимость плотности блочного сополимера (1), вальцовых пленок (2) и скорости образования трехмерного сополимера 2,5-МВП с ДВБ (3) от содержания ДВБ; 4 — значения плотности вальцовых пленок, рассчитанные из аддитивности

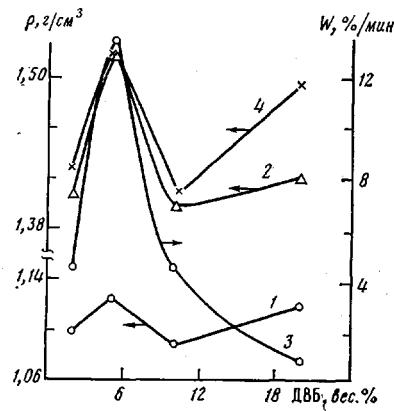


Рис. 2

гранулах, наибольшее — в мембранных, полученных из дисперсий. По-видимому, при вальцевании и последующем диспергировании в растворителях происходит частичное высвобождение Ф-26 в молекулярно-совмещенные полимеры. Можно предположить, что неэкстрагируемая часть фторопласта механически запутана в сетке сополимера, хотя нельзя полностью исключить возможность его химической прививки на фторопласт. В вальцованной пленке с повышением содержания ДВБ количество свободного фторопласта увеличивается, поскольку чем жестче сетка, тем больше вероятность ее разрушения при вальцевании, а следовательно, высвобождения фторопласта. В пленках типа Р количество свободного Ф-26 увеличивается с уменьшением содержания ДВБ, так как при диспергировании в растворителях высвобождение фторопласта из менее густых сеток происходит легче. Таким образом, характер зависимости количества несвязанного фторопласта от содержания ДВБ в пленках разных типов и в мемbrane, полученной из дисперсий молекулярно-совмещенных полимеров в растворителях, несколько различен. Плотность определяли пикнометрическим методом. Кинетику выхода сополимера 2,5-МВП с ДВБ в процессе сополимеризации в среде набухшего фторопласта контролировали через определенные интервалы времени по изменению веса композиции на основе сополимера и фторопласта с учетом экстрагируемых непрореагировавших мономеров и по величине объемной емкости [1].

На рис. 2 приведена зависимость плотности пленок и скорости сополимеризации W от содержания ДВБ. Как видно, все эти зависимости имеют экстремум, соответствующий 5 вес. % ДВБ, причем в этой точке ρ ,

равно рассчитанному из аддитивности. Немонотонный характер зависимости плотности от содержания ДВБ связан, видимо, с особенностями процесса сополимеризации, которая определяет дефектность и рыхлость упаковки. Сопоставление экспериментальных значений плотности с рассчитанными из аддитивности свидетельствует о низкой плотности упаковки исследуемых композиций. Согласно лит. данным [2], возникновение адсорбционных связей макромолекул с наполнителем ограничивает подвижность полимерных цепей вблизи поверхности и приводит к более рыхлой упаковке.

Для сравнительной оценки степени перечного спшивания использовали равновесное набухание в воде; зависимость равновесной степени набухания от содержания ДВБ приведена на рис. 3. Согласно полученным данным, равновесная степень набухания у пленок типа В и Р существенно выше, чем у блочных образцов. Это означает, что при равном содержании ДВБ степень спшивания сополимера в композиции ниже, чем у блочных образцов. Эти данные свидетельствуют также о том, что процесс образования сетки в среде набухшего Ф-26 протекает иначе, чем при полимеризации в блоке. Можно предположить, что в этом случае образуется более дефектная сетка.

Ионитовые мембранны эксплуатируются в набухшем состоянии, поэтому особый интерес представляет исследование набухших мембранны. Для выяснения связи между деформируемостью мембранны и составляющих их отдельных компонентов представлялось целесообразным проследить за изменением механических свойств пленок в набухшем состоянии на разных стадиях получения. На рис. 4 кривые растяжения набухших в воде образцов типа В, Р и фторопласта показаны в координатах напряжение σ — деформация ε .

Как и следовало ожидать, модуль упругости E и разрушающее напряжение у набухших образцов уменьшаются по сравнению с сухими мембранными. Модуль упругости набухших пленок уменьшается с уменьшением содержания ДВБ (таблица).

Кривые σ — ε для пленки типа В и вальцованного фторопласта близки по характеру, а при содержании 2% ДВБ они вообще совпадают (рис. 4, а).

Модули упругости исследуемых материалов

Материал	Влажность	E (МПа) при содержании ДВБ (вес. %)				
		0	2	5	10	20
Ф-26 вальцовый	Сухой	22	—	—	—	—
Ф-26 из раствора	Сухой	31	—	—	—	—
Сополимер, тип Б	Сухой	—	—	525	349	—
	Набухший	—	—	93	—	—
Мембрана, тип В	Сухой	—	343	417	478	432
	Набухший	—	18	25	38	58
Мембрана, тип Р	Сухой	—	—	266	256	334
	Набухший	—	9	66	63	275

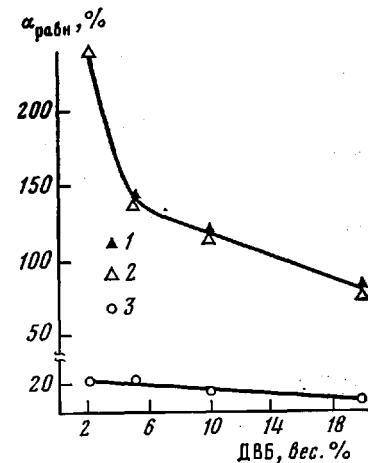


Рис. 3. Зависимость равновесной степени набухания $\alpha_{\text{рабн}}$ от содержания ДВБ для образцов типа В (1), Р (2) и Б (3)

Для растяжения мембран типа Р характерно наличие предела текучести (рис. 4, б). Тип кривых σ—ε в этом случае такой же, как у фторопласти, полученного из растворителей, но на них отсутствует участок кривой ориентационного упрочнения. Деформируемость пленок типа В и Р такая же, как у пленок, полученных из Ф-26 теми же методами.

Увеличение модуля упругости набухших пленок по сравнению с фторопластом дает основание предположить, что полизелектролит является активным полимерным наполнителем и существует прямая связь между его усиливающим действием и модулем упругости, которая объясняется влиянием жесткости наполнителя на вязкоупругие свойства системы в целом [2–6]. При этом эффект наполнения, выражющийся в увеличении E , тем сильнее, чем больше степень поперечного сшивания, а следовательно, и жесткость сополимера. Наличие жесткой компоненты в

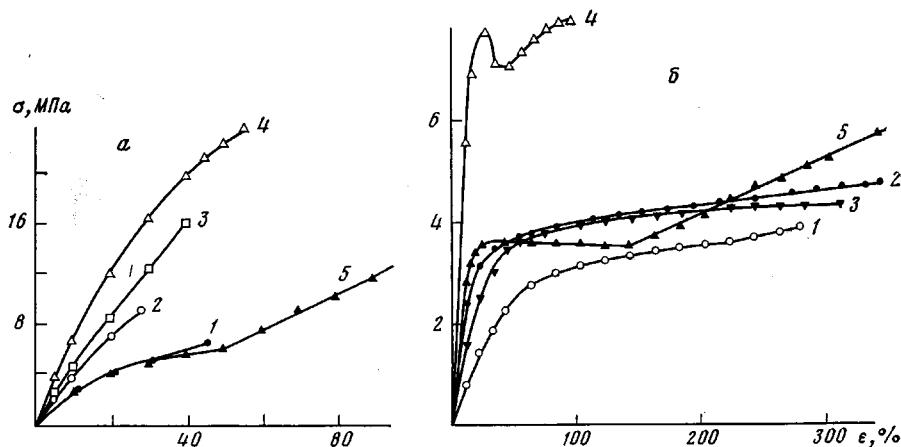


Рис. 4. Кривые напряжение — деформация для образцов, полученных вальцеванием (а) и поливом из растворителей (б) при содержании ДВБ 2 (1), 5 (2), 10 (3) и 20 вес. % (4); кривые 5 относятся к Ф-26

мемbrane типа Р (рис. 4, б), содержащей 20 вес. % ДВБ, сказывается на увеличении предела текучести и уменьшении ϵ . Характер деформационных кривых и высокие значения деформации при разрушении обусловлены наличием Ф-26. Жесткость полизелектролита падает при набухании, особенно в случаях невысокого содержания ДВБ, и он уже не препятствует развитию деформаций, обусловленных подвижностью цепей Ф-26.

Как уже указывалось, изменение влагосодержания в мемbrane в процессе хранения или при установке ее в аппараты может привести к таким нежелательным эффектам, как усадка или возникновение внутренних напряжений, результатом которых являются микротрешины. В связи с этим в настоящей работе определяли усадку набухших пленок типа Р и напряжения, возникающие в пленках, по мере потери ими влаги при комнатной температуре.

На рис. 5 показано изменение влагосодержания, усадки и напряжений при высыхании пленок. Кривая влагосодержание — время демонстрирует наличие двух участков: резкого спада в начале с последующим медленным изменением. Кривые усадка — время, напряжение — время также состоят из двух участков: резкого подъема в начале с последующим медленным изменением.

Сопоставление полученных данных показало, что резкое изменение влагосодержания соответствует наиболее интенсивному развитию усадки и напряжений. По точке пересечения касательных, проведенных к первому и второму участкам кривой, рассчитывали потерю влаги Z' , усадку L и напряжение σ' , соответствующие изменению характера кривой. Эти значения использовали для характеристики процесса потери влаги на первом участке. Их условно обозначили как максимальные. На рис. 6 представлены зависимости этих величин, а также времени, соответствующего их достижению, от содержания ДВБ.

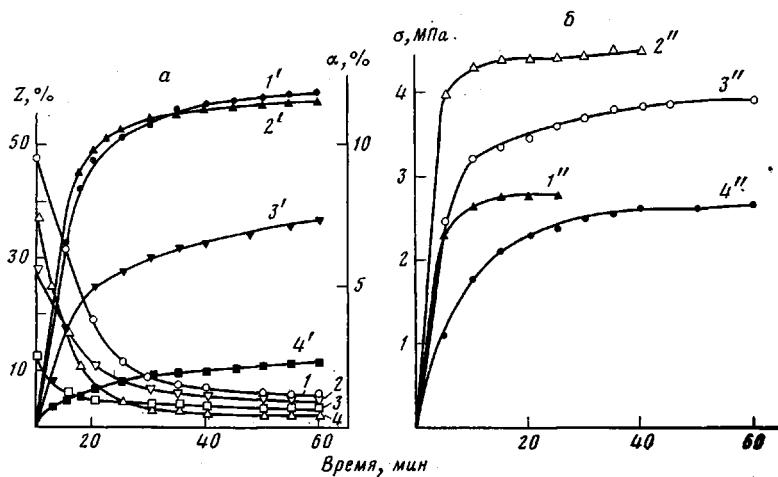


Рис. 5. Влагосодержание (1–4), усадка (1'–4') и напряжение (1''–4'') как функция времени при высыхании пленок, содержащих 2 (1), 5 (2), 10 (3) и 20 вес.% ДВБ (4)

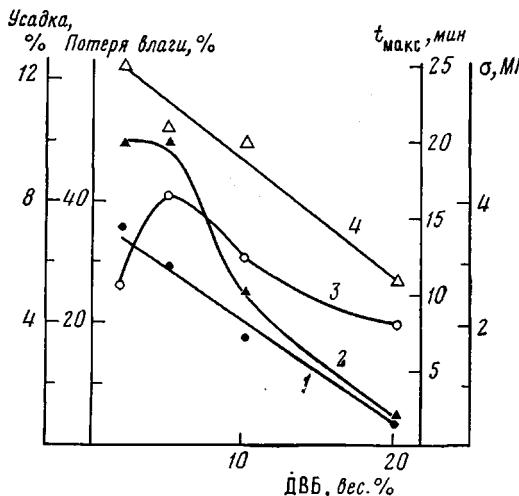


Рис. 6. Зависимость максимальных значений потерь влаги (1), усадки (2) и напряжения при высыхании (3), а также времени, соответствующего максимальным t_{\max} усадкам (4) от содержания ДВБ

Как видно, потеря влаги и время достижения максимального значения усадки увеличиваются прямо пропорционально уменьшению содержания ДВБ, тогда как зависимость напряжения σ' от содержания ДВБ проходит через максимум, который соответствует 5 вес.% ДВБ. В диапазоне 5–20 вес.% ДВБ усадка уменьшается, а при 2–5 вес.% – практически постоянна.

Уменьшение напряжений, по-видимому, связано с тем, что при 2% ДВБ, т. е. в слабо сплошной сетке, интенсивнее протекание релаксационных процессов, в связи с чем напряжения, возникающие из-за потери влаги, успевают частично релаксировать. Сопоставление величин усадки с деформацией при разрушении для сухих мембран типа Р показывает, что они имеют близкие значения. Это значит, что в условиях, когда усадка не может быть реализована, например, при установке в электродиализные аппараты, если мембрана находится не в растворе, может произойти растрескивание мембран.

На основании проведенного исследования можно заключить, что рассмотренные композиции являются двухфазными системами; сополимер 2,5-МВП с ДВБ можно рассматривать как полимерный наполнитель; деформируемость набухших мембран обусловлена Ф-26. В процессе поли-

меризации 2,5-МВП с ДВБ в среде набухшего Ф-26 густота сетки ниже, чем при полимеризации в блоке. Установлена связь между потерей влаги, внутренними напряжениями и усадкой мембран. Проведенные исследования позволяют сформулировать требования к оптимальным условиям режима эксплуатации и хранения мембранных пленок.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 20255.1-74 Иониты. Метод определения статической обменной емкости.
2. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977, с. 303.
3. Липатов Ю. С. В кн.: Композиционные полимерные материалы. Киев: Наукова думка, 1975, с. 75.
4. Роговина Л. З., Слонимский Г. Л. Успехи химии, 1977, т. 46, вып. 10, с. 1871.
5. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980, с. 304.
6. Кулезнев В. Н. В кн.: Композиционные полимерные материалы. Киев: Наукова думка, 1975, с. 93.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
17.VI.1981

INFLUENCE OF CONTENT OF CROSSLINKING AGENT
ON PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF IONITE MEMBRANES
ON THE BASIS OF FLUOROPLAST AND COPOLYMER
OF 2,5-METHYLVINYL PYRIDINE WITH DIVINYL BENZENE

*Maizel' N. S., Starostina T. P., Skakal'skaya L. I.,
Nefedova G. Z.*

Summary

The influence of content of divinyl benzene (2-20 weight %) on physico-mechanical properties of dry and swelled in water ionite membranes on the basis of 2,5-methylvinyl pyridine, divinyl benzene and fluoroplast-26 has been studied. The strength of membranes was found to increase with increasing of divinyl benzene content. The existence of two phases determining the properties of membranes in dry and swelled states was shown by selective extraction. The mechanical properties of swelled membranes were studied. The equilibrium swelling of membranes in water was decreased with increasing of divinyl benzene content. This fact proved an increase of crosslinking degree. The formation of copolymer network in the presence of fluoroplast was shown to differ from the analogous process during the copolymerization in bulk. The relation between loss of moisture of preliminary swelled membranes, internal stresses and shrinkage resulting in the appearance of crazes and preventing their practical usage was found.