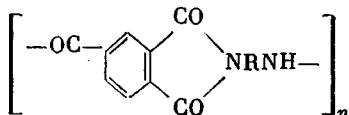


**МОРФОЛОГИЯ И ПРОНИЦАЕМОСТЬ МЕМБРАН
НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДОИМИДА**

*Погодина Т. Е., Лаврентьев В. К., Шатаева Л. К.,
Гусинская В. А., Батракова Т. В., Ромашкова К. А.,
Родионова О. А.*

В настоящее время в связи с решением ряда прикладных задач в области микробиологии и вирусологии разрабатываются подходы к получению фильтрующих материалов и пористых мембран на основе термостойких полимеров. В частности, пористые мембранны для ультрафильтрации получают методом осаждения из растворов полимеров типа «Номекс» [1], полифениленизофталамида [2]. Известны также фильтрующие материалы на основе лавсана и поликарбонатов, полученные травлением соответствующих пленок, предварительно обработанных ускоренными ионами аргона или ксенона (ядерные фильтры) [3]. В последнем случае мембранны имеют весьма низкую пористость (не выше 20–25 %) по сравнению с материалами, полученными методом осаждения полимеров из раствора (60–75 %) [1, 4]. Пористость и анизотропия мембранны, получаемых методом осаждения, зависит как от концентрации исходного раствора полимера и «жесткости» осадителя, так и от скорости осаждения (разделения фаз), т. е. от степени неравновесности процесса [1].

Цель данной работы — исследование влияния условий фазового разделения и термообработки на структуру мембранны из полииамидоимида (ПАИ) [5]



В качестве осадителей были выбраны вода, этанол и диоксан. Осаждение проводили в условиях, максимально приближенных к равновесному течению процесса, т. е. когда процесс осаждения (разделения фаз) проходил в контакте с парами растворителя — осадитель.

Использование пористых фильтров для микрофильтрации микробных и вирусодержащих жидкостей предполагает термическую стерилизацию этих материалов. В то же время известно, что в полимерах типа ПАИ в области 160–200° происходят структурные изменения, связанные со спицанием. В связи с этим в работе было исследовано изменение структуры и проницаемости пористых мембранны на основе ПАИ при термообработке указанных материалов.

Мембранны отливали из предварительно вакуумированного 10%-ного раствора ПАИ ($[\eta]=2,0$ мл/г) в N-метилпирролидоне на чашках Петри диаметром 4–5 см, помещая чашки в экскатор с парами этанола, диоксана и воды при 20–25°. Формование вели 48 ч, при этом раствор ПАИ мутнел, контрактировал и происходило разделение жидкой и твердой фаз. После удаления жидкости мембранны были отжаты между листами фильтровальной бумаги и высушены в вакуумной сушилке при нагревании до 60° в течение 1 сут. В результате были получены мембранны толщиной 0,1–0,18 см. Морфологию полученных пористых мембранны изучали методом сканирующей электронной микроскопии на растровом электронном микроскопе MSM-V. Перед исследованием на поверхность образца наносили слой золота толщиной 200–300 Å путем термического вакуумного напыления в установке VEF. Это позволяло создавать проводящее покрытие на изучаемой поверхности и предотвращать искажения в изображении образца. Исследовали две поверхности пористых мембранны ПАИ, обращенные к газовой фазе осадителя и к стеклу, а также поверхность разлома мембранны (разлом проводили при комнатной температуре).

Мембранны с максимальной сквозной пористостью (полученные в парах диоксан: вода=1:1) уравновешивали с водой и использовали для исследования их однородности и проницаемости по отношению к малым и средним ионам. Несколько мембран

этой серии были прогреты при повышенной температуре (160 – 165°), после чего их также уравновешивали с водой и измеряли проницаемость и структуру. Степень неоднородности прогретых и непрогретых пористых мембран рассчитывали по данным малоуглового рентгеновского рассеяния, используя метод Гинье для оценки радиуса инерции R (среднего и минимального) рассеивающей неоднородности, и метод Порода для расчета интегральной поверхности раздела рассеивающей фазы [6, 7].

По разнице веса мембранны в сухом и уравновешенном с водой состояниях определяли пористость материала (объемную долю сквозных пор образца).

Проницаемость непрогретых и прогретых мембран исследовали в обычных установках для мембранных переноса [8]. Объем каждой камеры мембранный ячейки составлял 50 мл, диаметр окошка – 2 см, скорость оборотов пропеллерной мешалки ~ 380 – 450 об/мин. В левую камеру ячейки помещали поочередно 0,1 н. раствор соляной кислоты, 0,1 M раствор натриевого (фосфатного) буфера при pH 7,8; раствор инсулина с концентрацией 2 мг/мл при pH 2,0, раствор гемоглобина с концентрацией 5 мг/мл при pH 7,5. В правую камеру помещали дистиллированную воду. Через определенные отрезки времени в правой камере измеряли концентрацию ионов водорода или натрия (стеклянным водородным или натриевым электродом), а в случае диффузии белков – оптическую плотность раствора при длине волны 280 нм (для

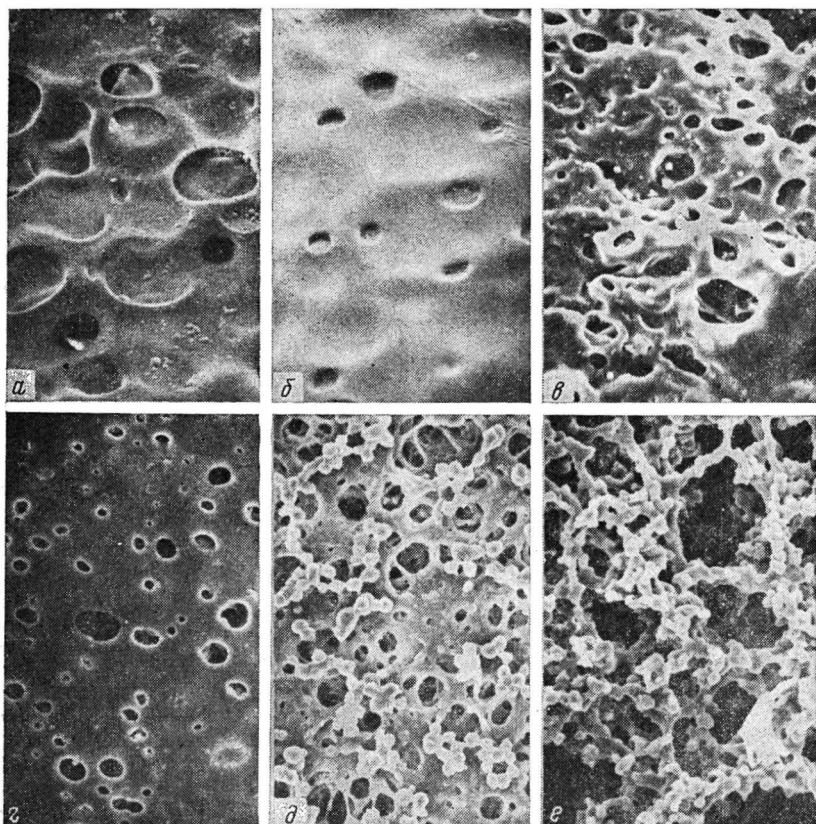


Рис. 1. Микрофотографии поверхностей мембран ПАИ, полученных осаждением в присутствии паров этанола (a, б), воды (в, г) и диоксана (д, е), со стороны подложки (б, г, е) и с верхней поверхности (а, в, д). $\times 1000$

инсулина) и 542 нм (для гемоглобина). Кинетические кривые «обрывали» на третьи сутки (нестационарный перенос). Коэффициент проницаемости рассчитывали по формуле [9]

$$Q_i = \frac{p_i c_i}{\Delta x} \left(t - \frac{\Delta x^2}{6D_i} \right),$$

где Q_i – количество пронизавшего компонента через единицу площади мембраны в момент t , c_i – концентрация компонента в левой камере, p_i – коэффициент проницаемости, Δx – толщина мембраны.

Сравнение микрофотографий мембран ПАИ (рис. 1), полученных осаждением в присутствии паров этанола, воды и диоксана, со стороны подложки с верхней поверхности показывает, что присутствие всех этих осадителей даже в микролитиях (диффузия из паровой фазы) и в условиях очень малой скорости осаждения приводит к формированию пористой структуры. Размер образованных пор зависит от природы как осадителя,

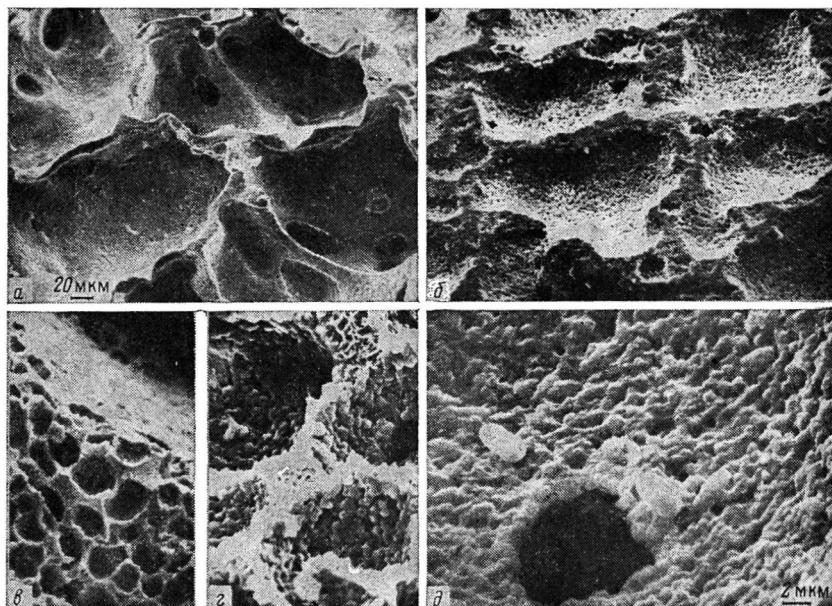


Рис. 2. Микрофотографии поверхностей (а, б) и поперечного скола (в-д) мембранны ПАИ, полученной осаждением в присутствии смеси паров воды и диоксана (1 : 1). а – верхняя поверхность, б – сторона подложки; а – $\times 400$, в – $\times 700$, г – $\times 3000$, д – $\times 5000$

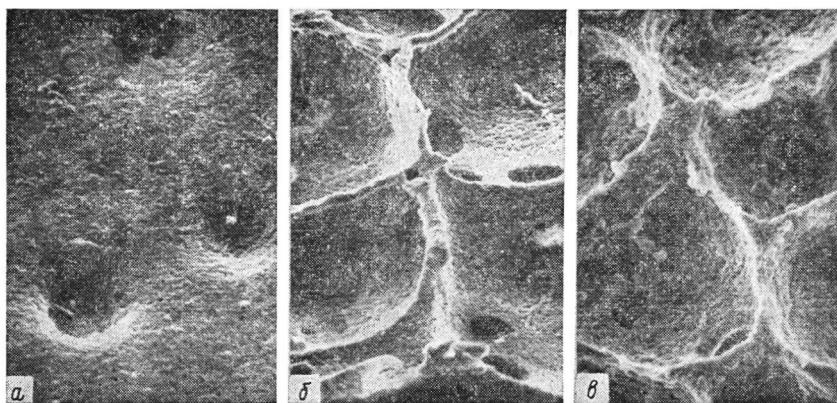


Рис. 3. Микрофотографии поверхности мембранны ПАИ, полученной осаждением в присутствии смеси паров воды и диоксана (1 : 1), после прогревания до 160° в течение 2 ч (а) и 5 сут (б, в). б – верхняя поверхность ($\times 700$), в – сторона подложки ($\times 1000$)

так и стороны мембранны: в изученных системах морфология мембранны со стороны подложки иная, чем с верхней поверхности (анизотропия пористости) (рис. 1).

При использовании смеси вода: диоксан = 1 : 1 были получены мембранны с максимальным числом сквозных пор на единицу площади мембранны

(рис. 2, а, б). При этом общая структура мембранных была весьма близка к губчатой, как показывает поперечный скол (рис. 2, в, г). Сквозные поры структуры имеют диаметр 300–400 нм, что хорошо видно на рис. 2, д. Мембранные, полученные в присутствии смеси диоксан — вода были выбраны для детального исследования микроструктуры и проницаемости в исходном состоянии (после осаждения) и после прогревания (дополнительного сшивания) пористого полимера.

Во всех случаях прогревания мембран при 160° в течение нескольких часов происходила контракция материала, и мембрана из гибкой и мягкой становилась жесткой и хрупкой.

Во всех случаях, когда температура 160° достигалась быстрее, чем за 5 сут, контракция приводила к быстрому разрыву мембранны (как правило, трещины были в радиальном направлении). Пример оправления структуры и уменьшения пористости при быстром нагревании показан на рис. 3, а. Поэтому был отработан режим постепенного прогревания мембранны: от 60 до 160° температура поднималась со скоростью 5 град./сут. Это позволяло сохранять мембрану в плоской форме (края мембранны не изгибаются) и избегать растрескивания материала. На рис. 3, б, в представлена микрофотография такой прогретой структуры с верхней поверхностью и скол мембранны.

Рис. 4. Кинетические кривые переноса (диффузионной проницаемости) ионов водорода (1), ионов натрия (2) и молекул гемоглобина (3) через непрогретую мембрану ПАИ, полученную осаждением в присутствии смеси поваров воды и диоксана (1:1)

Видно, что, хотя края пор приобрели более оправленный контур по сравнению с непрогретой структурой, средний размер макропор почти не изменился. Изменения макроструктуры ПАИ при прогревании удалось проследить с помощью метода малоуглового рентгеновского рассеяния. Для сравнения (в качестве образцов сравнения) использовали коммерческую мембрану для микрофильтрации на основе полифенилен-изо-фталамида (ФЕН). В таблице представлены основные характеристики исследованных мембранны.

Параметры неоднородности структуры пористых мембранны по данным малоуглового рентгеновского рассеяния

Мембрана	Объемная доля пор	Удельная площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{см}^3$	Радиус инерции неоднородности, нм	
			R_{\min}	R_s
ПАИ до прогревания	0,57	31,0	1,54	49,0
ПАИ после прогревания	0,52	19,7	1,26	31,4
ФЕН	0,44	33,6	2,46	19,9

Полученные данные показывают, что выбранный режим прогревания приводит к оправлению и к исчезновению главным образом микропористой структуры материала, тогда как макропоры, вклад которых в удельную поверхность раздела невелик, изменяются незначительно. Следует отметить, что максимальный размер рассеивающей неоднородности в структуре ПАИ после прогревания имеет тот же порядок величины, что и персистент-

ная длина макромолекулы этого полимера в растворе [10]. Дополнительной характеристикой пористой структуры мембранны является коэффициент проницаемости для компонентов с различной ММ. На рис. 4 представлены кинетические кривые переноса (диффузионной проницаемости) ионов водорода, ионов натрия и молекул гемоглобина через непрогретую мембрану ПАИ. Эти и аналогичные экспериментальные графики были использованы для расчета коэффициента диффузии (проницаемости) p этих компонентов в структуре прогретых и непрогретых ПАИ-мембран. Ниже представлены расчетные данные.

Мембрана	Ион водорода	Ион натрия	Инсулин	Гемоглобин
Значение p_i , см ² /с до прогревания	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$4,1 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$
после прогревания	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$0,9 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$0,5 \cdot 10^{-7}$

Видно, что в случае прогретой мембранны для всех компонентов наблюдается некоторое замедление (понижение проницаемости) по сравнению с непрогретой. Это может быть связано с уменьшением суммарной пористости материала при прогревании (таблица), а также и с некоторым уменьшением свободного сечения сквозных пор (рис. 3, а). Однако нужно отметить, что исследуемые мембранны можно отнести к высокопроницаемым структурам, так как найденные для них коэффициенты проницаемости компонентов только на порядок ниже коэффициентов самодиффузии этих же компонентов в растворе. Например, $D=11 \cdot 10^{-7}$ и $8 \cdot 10^{-7}$ см²/с для инсулина и гемоглобина соответственно [11].

ЛИТЕРАТУРА

1. Strathmann H., Kock K., Amar P., Baker R. W. Desalination, 1975, v. 16, p. 179.
2. Рубан И. Г., Начинкин О. И., Заморянская В. Г., Пейсихис Е. И., Иванова И. К., Шустер А. Н. Пласт. массы, 1979, № 4, с. 50.
3. Гусинский Г. М., Кремер Е. Б., Кремер М. И., Мчедлишвили Б. В. Инженерно-физический ж., 1979, № 6, с. 1119.
4. Черкасов А. Н., Жемков В. П., Мчедлишвили Б. В., Самохина Г. Д., Булыгин А. Н., Третьякова С. П., Козлова Т. И., Потокин И. Л. Коллоидн. ж., 1978, т. 40, № 6, с. 1155.
5. Котон М. М., Гусинская В. А., Сазанов Ю. Н., Батракова Т. В., Ромашкова К. А. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 3, с. 226.
6. Guinier A., Fournet G. Small-angle Scattering of X-rays, N. Y.: John Wiley and Sons, 1955, p. 156.
7. Стэттон Б. В кн.: Новейшие методы исследования полимеров. М.: Мир, 1966, с. 196.
8. Николаев Н. И. Диффузия в мембранных. М.: Химия, 1980, с. 99.
9. Crank J. The mathematics of Diffusion. Oxford-L.: Univ. Press, 1956.
10. Тарасова Г. В., Полоцкий А. Е., Гарманова Т. И., Галенко В. С., Черкасов А. Н., Котон М. М., Гусинская В. А., Батракова Т. В., Ромашкова К. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 3, с. 541.
11. Тэнфорд Ч. Физическая химия полимеров. М.: Химия, 1965, с. 413.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
2.II.1982