

УДК 541.64:539 (2+3)

ПРОНИЦАЕМОСТЬ И СТРУКТУРА МЕМБРАН, ПОЛУЧАЕМЫХ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНЫХ ПЛЕНОК В ЖИДКОЙ АДСОРБЦИОННО-АКТИВНОЙ СРЕДЕ

Волынский А. Л., Козлова О. В., Бакеев Н. Ф.

Изучен процесс проницаемости воды и водно-спиртовых смесей через полиэтилентерефталатные мембранны, получаемые при растяжении в адсорбционно-активной среде. Такие мембранны обладают рядом свойств, резко отличающих их от разделительных мембранны, получаемых другими методами. Обнаруженные отличия рассмотрены с точки зрения коллоидных явлений, имеющих место в высокодисперсной пористой структуре полимера.

Хорошо известно, что холодная вытяжка полимеров в адсорбционно-активных средах сопровождается их переходом в высокодисперсное ориентированное состояние [1, 2]. В процессе такой деформации полимер приобретает высокодисперсную пористую структуру с размерами структурных элементов в десятки нанометров и расстояниями между ними такого же порядка.

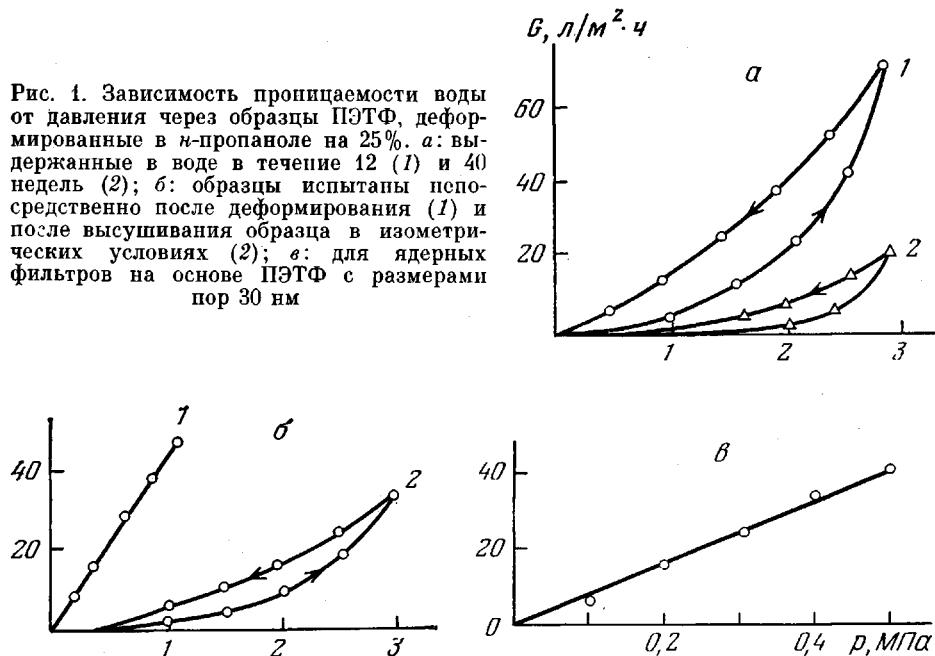
Важной особенностью получаемых материалов является возможность целенаправленного изменения их структуры, которое может быть достигнуто варьированием степени вытяжки полимера в адсорбционно-активной среде [3], заменой одной адсорбционно-активной среды на другую в полимере, уже подвергнутом деформации [4] и имеющем пористую структуру, а также в результате старения материала [5]. Подробно механизм таких структурных перестроек был описан ранее.

В работе [6] была показана принципиальная возможность исследования подобных высокодисперсных полимерных систем методом жидкостного проницания. Этим методом под давлением изучена структура ПЭТФ, деформированного в адсорбционно-активной среде, и влияние ряда факторов на возникающую при этом пористую высокодисперсную структуру.

В работе использовали промышленную аморфную неориентированную пленку ПЭТФ толщиной 50 мкм. Образцы растягивали в среде *n*-пропанола до требуемых степеней удлинения. Продеформированные образцы в свободном состоянии выдерживали в периодически сменимой дистиллированной воде для замены *n*-пропанола в объеме микротрепции полимера. Часть образцов высушивали в зажимах для предотвращения усадки в вакуумном шкафу в течение 1 сут. Проницаемость изучали с помощью металлической ячейки при давлениях до 3 МПа. Микрофотографии были получены на сканирующем электронном микроскопе фирмы «Хитачи» модель ISM-500. Образцы готовили методом хрупких сколов при температуре жидкого азота и оттеняли золотом. Все эксперименты проводили при комнатной температуре. В работе использовали реактивы квалификации х.ч. или ч.д.а. без дополнительной очистки.

На рис. 1, а представлены зависимости проницаемости воды от приложенного давления для двух образцов ПЭТФ, растянутых в *n*-пропаноле на 25 %. Один из них выдерживали в дистиллированной воде в течение 12 недель, второй — 40 недель. Такая процедура была необходима, во-первых, для замены *n*-пропанола, в котором вели деформацию, на воду в пористой структуре полимера; во-вторых, выдерживание высокодисперсного материала в воде позволяет изменять в широких пределах параметры его пористой структуры, что должно отразиться на проницаемости [4]. Из рис. 1, а следует, что оба материала в исследованном интервале давлений показывают нелинейную зависимость проницаемости от давления.

Рис. 1. Зависимость проницаемости воды от давления через образцы ПЭТФ, деформированные в *n*-пропаноле на 25%. *a*: выдержанные в воде в течение 12 (1) и 40 недель (2); *б*: образцы испытаны непосредственно после деформирования (1) и после высушивания образца в изометрических условиях (2); *в*: для ядерных фильтров на основе ПЭТФ с размерами пор 30 нм



Как видно, и при повышении давления, и при его снижении такого рода нелинейность сохраняется.

В отличие от результатов, полученных ранее [6], в области высоких давлений наблюдается отклонение от закона Пуазейля, который выполняется только в ограниченном интервале давлений. Другой важной особенностью представленных данных является наличие отчетливо выраженного гистерезиса. Действительно, в обоих случаях повышение и снижение давления не дает идентичных значений проницаемости. Каждый раз проницаемость ПЭТФ-мембранны при снижении давления оказывается выше, чем при его повышении. Необходимо отметить, что наблюдаемый гистерезис обратим, т. е. его петля воспроизводится при повторных циклах подъема и снижения давления.

Хорошо видно, что выдерживание ПЭТФ-мембранны в воде заметно отражается на проницаемости воды. С увеличением времени старения значительно падает проницаемость во всем исследованном интервале давлений, а также уменьшается площадь петли гистерезиса. В настоящей работе была изучена проницаемость водно-спиртовых смесей и спиртов через ПЭТФ-мембранны, выдержаные различное время в дистиллированной воде. Во всех случаях наблюдалось как снижение проницаемости жидкостей, так и уменьшение петли гистерезиса с увеличением времени выдерживания мембранны в воде.

Как видно, ПЭТФ-мембранны обладают рядом необычных свойств, не характерных для известных обратноосмотических и ультрафильтрационных мембранны [7]. Возникает ряд вопросов. Чем объяснить отклонение проницаемости потока от линейного закона в области высоких давлений? Почему гистерезис имеет необычный вид? Чем обусловлено изменение свойств мембранны во времени?

Для ответа на эти вопросы необходимо рассмотреть известные литературные данные, касающиеся структуры полимеров, деформированных в жидких средах, и механизма структурных перестроек, происходящих в их высокодисперсной пористой структуре. Ранее [4] было показано, что замена поверхностно-активной жидкости (*n*-пропанол) на менее активную (вода) приводит к значительному изменению высокодисперсной структуры полимера. В малоактивной среде, не способной существенно стабилизировать высокий уровень межфазной поверхности в такой специфической коллоидной системе, происходит процесс коагуляции, ведущий к уменьшению межфазной энергии. Такой процесс продолжается в

течение длительных промежутков времени и сопровождается изменением геометрических размеров образцов. В результате происходит уплотнение структуры материала, сопровождающееся уменьшением общего эффективного диаметра пор, а следовательно, уменьшением проницаемости, показанным на рис. 1, а.

Механическая прочность коагуляционной структуры зависит от нескольких факторов. Во-первых, от времени, прошедшего после образования такого рода коллоидной системы, поскольку во времени растет число коагуляционных контактов. В результате этого процесса во времени возрастает и прочность коагуляционной структуры. Во-вторых, от поверхностной активности окружающей среды. Прочность коагуляционных узлов зависит от величины межфазной поверхностной энергии [8]. Чем активнее окружающая среда, тем слабее коагуляционные узлы и тем меньше механическая прочность коагуляционной сетки и наоборот. Все перечисленные факторы заметно отражаются и на свойствах ПЭТФ-мембран, получаемых при растяжении полимера в адсорбционно-активной среде. В результате существенно уменьшается проницаемость мембран с увеличением времени их выдерживания в воде (рис. 1).

Крайней степенью коагуляции высокодисперсной структуры является полное удаление из ее объема активной жидкости. В этом случае система коагулирует наиболее полно, поскольку воздух, заменяющий активную жидкость, не адсорбируется на полимере и, следовательно, не понижает его свободную поверхностную энергию. На рис. 1, б представлены зависимости проницаемости *n*-пропанола от давления для «свежеприготовленного» образца ПЭТФ и образца, высущенного в изометрических условиях. Хорошо видно, что в первом случае имеет место значительная проницаемость. Во втором наблюдается уже известное нам поведение, которое качественно соответствует данным, представленным на рис. 1, а. Это связано с различиями в структуре двух использованных мембран. В первом случае степень коагуляции высокодисперсной структуры невысока, в результате чего система лабильна, подвижна и легко реагирует на приложенное напряжение. Результатом этого является высокая проницаемость, появление которой регистрируется уже с самых небольших значений приложенного давления.

Во втором случае процесс коагуляции структуры прошел в наибольшей степени. Для проникновения жидкости в такую структуру необходимо на первом этапе разобщение (пептизация) слипшихся структурных элементов, что становится возможным при приложении достаточно высокого внешнего давления. Однако, как и в ранних работах [9], оказывается, что в результате такой пептизации структура не восстанавливается полностью, о чем свидетельствует значительно меньшая проницаемость сконсервировавших мембран по сравнению со свежеприготовленными (рис. 1, б). Увеличение давления приводит к все большему раскрытию структуры, в связи с чем поток жидкости нарастает и зависимость проницаемости от давления становится нелинейной (рис. 1, а, б). При уменьшении давления идет обратный процесс коагуляции пористой структуры. Однако вследствие релаксационной природы таких перестроек возникает петля гистерезиса. Такого рода гистерезис резко отличается от соответствующего явления, наблюдавшегося для других видов мембран [10].

Для большинства полимерных мембран скорость потока в начале линейно увеличивается с повышением рабочего давления, однако вскоре материал мембранны настолько уплотняется, что в дальнейшем с ростом давления поток практически не меняется, т. е. снижение эффективной площади мембраны вследствие уменьшения пор происходит быстрее, чем увеличение движущей силы процесса за счет повышения рабочего давления. В результате при снижении рабочего давления кривая проницаемости располагается ниже кривой прямого хода. Площадь петли гистерезиса, описываемой кривой $G=f(p)$ при последовательном увеличении давления от нуля до некоторого значения, а затем измерение давления в обратной последовательности служит критерием жесткости мембраны [10]. Резкое увеличение, начиная с некоторого давления, потока проте-

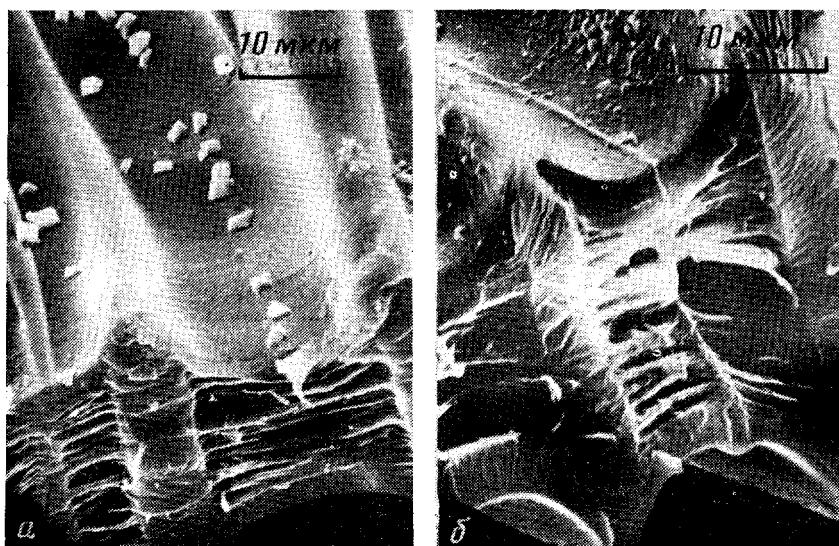


Рис. 2. Электронные микрофотографии образцов ПЭТФ, деформированных в *n*-пропаноле на 100% и высушивших в изометрических условиях.
а – ×1300, б – ×2000

кающей через мембрану жидкости и ход кривой проницаемости при снижении давления свидетельствуют о том, что для полученных нами образцов при повышении давления происходит не уменьшение, как в общем случае, а увеличение общей эффективной площади пор, доступных для протекающей жидкости.

Весьма важное значение для проницаемости рассматриваемых мембран имеет также и поверхностная активность пенетранта. Так, в случае ПЭТФ-мембранны, из которой была полностью удалена поверхностно-активная жидкость (ее проницаемость для *n*-пропанола показана на рис. 1, б, кривая 2), не удается наблюдать заметной проницаемости воды до давлений в 3 МПа. Поскольку молекулярные размеры и вязкость воды меньше, чем пропанола, можно заключить, что поверхностной активности воды в этих условиях недостаточно, чтобы разобщить сетку плотно сконглировавших фибрilll такого гидрофобного полимера, как ПЭТФ.

Естественно, что для мембран, имеющих классическую пористую структуру, описанных эффектов не наблюдается. На рис. 1, б приведена зависимость проницаемости воды от давления для ядерного ПЭТФ-фильтра, имеющего диаметр пор 30 нм. Проницаемость такого фильтра заметно выше по абсолютной величине, чем у ПЭТФ-пленок, растянутых в адсорбционно-активной среде, что связано с малой толщиной и высокой пористостью таких мембран. В то же время проницаемость во всей области исследованных давлений подчиняется закону Пуазейля и является обратимой, о чём свидетельствует отсутствие гистерезиса. Следовательно, обнаруженные нами особенности проницаемости обусловлены специфической структурой получаемых мембран.

Рассмотрим подробнее главные особенности такой структуры. На рис. 2 представлены электронные микрофотографии ПЭТФ-пленки, растянутой в *n*-пропаноле на 100% и высушенной на воздухе с фиксированными размерами. Хорошо видно (рис. 2, а), что коагуляция высокодисперсного материала происходит таким образом, что образец содержит значительное количество микропустот. Однако в поверхностном слое (рис. 2, б) возникшие фибрillлы коагулируют так, что образуют сплошную достаточно толстую (до 3 мкм) пленку, полностью изолирующую внутренние микропустоты от окружающего пространства. Подобная структура несколько напоминает структуру асимметричных мембран, имеющих плотный тонкий слой, нанесенный на пористый каркас для придания разделяющему слою механической прочности. Рассматриваемая мембрана отличается

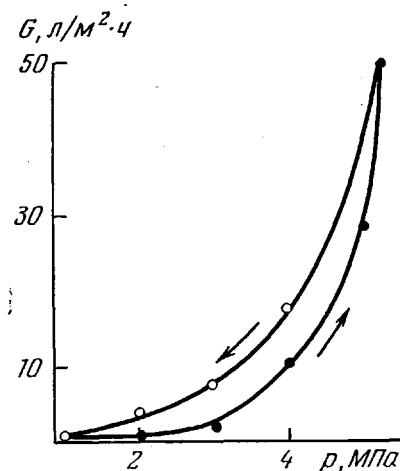


Рис. 3. Зависимость от давления проницаемости воды через образцы ПЭТФ, деформированные в *n*-пропаноле на 100% и высушенные для предотвращения усадки в изометрических условиях. Темные точки – прямой ход, светлые – обратный

область давлений, «безопасных» для проницаемости воды через такую мембрану. Затем наступает линейный участок (от 2 до 3 МПа), где проницаемость подчиняется закону Пуазейля, и, наконец, в области высоких давлений (от 3 до 5 МПа) наблюдается резкий нелинейный рост проницаемости.

Обнаруженное явление может быть связано с изменением поверхностного взаимодействия воды с ПЭТФ под действием внешнего давления. Известно, что при повышении давления инертная при атмосферном давлении вода может стать поверхностно-активной по отношению к гидрофобному полистиролу и вызывать его микрорастрескивание, а также резкое понижение механических свойств [13]. Аналогичное изменение характера взаимодействия наблюдается и при увеличении давления инертных в области комнатных температур газов (азота, кислорода и т. п.) [14]. Увеличение поверхностной активности воды по отношению к ПЭТФ приводит к возможности пептизации по описанному ранее механизму [15] сконденсированной высокодисперсной структуры, что сопровождается появлением ее заметной проницаемости. При дальнейшем повышении давления происходят явления, ничем принципиально не отличающиеся от описанных выше (рис. 1). Просто все эффекты смещаются в область более высоких давлений, что позволяет компенсировать недостаточную поверхностную активность воды.

Таким образом, проницаемость жидкостей через мембранны, получаемые растяжением полимера в адсорбционно-активной среде, имеет ряд особенностей, резко отличающихся от соответствующего поведения для мембран, приготавливаемых другими способами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kambour R. P. J. Polymer Sci. Macromol. Rev., 1973, v. 7, p. 1.
2. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 7, с. 1610.
3. Волынский А. Л., Александров А. Г., Гроховская Т. Е., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 2114.
4. Волынский А. Л., Александров А. Г., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 1855.
5. Волынский А. Л., Логинов В. С., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 4, с. 314.
6. Волынский А. Л., Козлова О. В., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 10, с. 2169.
7. Дубяга В. П., Перепечкин Л. П., Каталевский Е. Е. Полимерные мембранны. М.: Химия, 1981, с. 48.

тем, что такой слой образуется на обеих поверхностях мембранны. Следовательно, чтобы проникнуть через мембранны, жидкость должна дважды преодолеть плотно коагулировавший слой фабрилл на поверхности. В то же время ядерные фильтры на основе того же ПЭТФ содержат хорошо видимые цилиндрические поры, структура которых неоднократно описана ранее [11, 12]; размеры этих пор, естественно, не зависят от природы окружающей жидкости или величины приложенного давления.

Величина приложенного давления может оказаться решающим фактором для проницаемости малоактивных в адсорбционном плане жидкостей через мембранны, получаемые растяжением полимера в адсорбционно-активной среде. На рис. 3 представлена зависимость проницаемости воды через ПЭТФ-мембранны, структура которой приведена на рис. 2. Оказывается, что существует

8. Яхнин Е. Д. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1972.
9. Волынский А. Л., Логинов В. С., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 6, с. 1216.
10. Дыгтерский Ю. И. Обратный осмос и ультрафильтрация. М.: Химия, 1978, с. 97.
11. Hopfe J., Rauscheubach B. Nucl. Tracks, 1980, v. 4, № 3, p. 161.
12. Komaki I., Seguchi T. Polymer, 1982, v. 23, № 8, p. 1143.
13. Matsushige K., Baer E., Radcliffe S. V. J. Macromolec. Sci. B, 1975, v. 11, № 4, p. 565.
14. Kramer E. J. In: Develop. Polymer Fract. London, 1979, p. 72.
15. Волынский А. Л., Логинов В. С., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 5, с. 371.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
15.III.1985

**PERMEABILITY AND STRUCTURE OF MEMBRANES OBTAINED BY THE STRAIN
OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE FILMS IN LIQUID
ADSORPTION-ACTIVE MEDIUM**

Volynskii A. L., Kozlova O. V., Bakeev N. F.

S u m m a r y

Permeability of water and water-alcohol mixtures through PETP membranes obtained by stretching in the adsorption-active medium has been studied. Such membranes are shown to have some properties sharply differing from those of separating membranes obtained by other methods. The observed differences are discussed from the viewpoint of colloid phenomena taking place in high-dispersed porous structure of a polymer.