

УДК 541.64:539.3

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПОЛИМЕРА НА ПРОНИЦАЕМОСТЬ
ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН, ПОЛУЧАЕМЫХ ДЕФОРМАЦИЕЙ
ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК В ЖИДКИХ АДСОРБЦИОННО-АКТИВНЫХ
СРЕДАХ**

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

Изучена жидкостная проницаемость водно-спиртовых смесей через полимерные мембранны на основе пленок ПЭТФ и поликарбамида-6, деформированных в жидких адсорбционно-активных средах. Установлено, что предпочтительная адсорбция одного из компонентов пенетранта является фактором, определяющим характер зависимости проницаемости от состава смесей. Показано, что в отсутствие предпочтительной адсорбции характер зависимости проницаемости от состава определяется только вязкостью пенетранта. С помощью механических испытаний соответствующих полимеров в жидких средах дана оценка взаимодействия пенетрант — мембрана.

Ранее [1] было показано, что разделительные мембранны, получаемые при растяжении полимерных пленок в адсорбционно-активных средах, имеют ряд особенностей, которые резко отличают их от мембранны, получаемых традиционными способами. Указанные особенности обусловлены специфической высокодисперсной пористой структурой. Эту структуру полимеры приобретают в процессе деформации. Не менее важное значение для проницаемости жидкости имеет и характер ее взаимодействия с материалом мембранны. Настоящая работа посвящена изучению процесса проницаемости водно-спиртовых смесей через мембранны, получаемые при растяжении полимерных пленок в активных жидких средах.

В работе использовали промышленную аморфную пленку неориентированного ПЭТФ толщиной 50 мкм и промышленную пленку поликарбамида-6 (ПА-6) толщиной 130 мкм. Пленки ПЭТФ растягивали в среде *n*-пропанола, пленки ПА-6 — в среде диоксана до требуемых степеней удлинения. Также были использованы ядерные фильтры на основе ПЭТФ с заданной пористостью и размерами пор. Изучение жидкостной проницаемости проводили на ультрафильтрационной ячейке ФМО2 при давлениях до 0,5 МПа. Микрофотографии были получены на сканирующем электронном микроскопе фирмы «NITACHI», модель S-500. Образцы готовили методом хрупких сколов при температуре жидкого азота и отсыпали золотом. Динамометрические испытания осуществляли на динамометре фирмы «INSTRON» со скоростью 5 мм/мин. Все эксперименты проводили при комнатной температуре. В работе использовали реактивы квалификации х. ч. или ч. д. а. без дополнительной очистки.

На рис. 1, *a* представлена зависимость проницаемости водно-спиртовых смесей от концентрации спирта в воде через ПЭТФ-мембрану, полученную при деформации полимера в адсорбционно-активной среде. Хорошо видно, что эта зависимость имеет заметное сходство с изотермой адсорбции лэнгмюровского типа. Добавление спирта к воде приводит к резкому снижению проницаемости. Затем, начиная с ~20–40% содержание спирта в воде, проницаемость достигает постоянного значения и перестает зависеть от состава смеси спирт — вода.

Сходство зависимости $G=f(c)$ с изотермой адсорбции позволило предположить в работе [1] следующий механизм проницаемости водно-спиртовых смесей через ПЭТФ-мембрану. Добавление спирта к воде сопровождается его эффективной адсорбцией на ПЭТФ, что неоднократно отмечалось ранее [2, 3]. Такого рода адсорбция в узких порах должна приводить [4] к уменьшению их эффективного сечения и снижению прони-

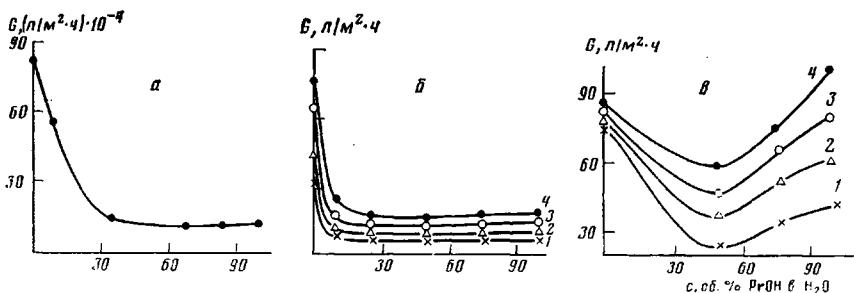


Рис. 1. Зависимость проницаемости смесей *n*-пропанол – вода от их состава через ПЭТФ-пленки, деформированные в адсорбционно-активной среде на 100%, (а) и через ядерные ПЭТФ-фильтры, имеющие средний диаметр пор 30 нм (б) и 0,46–0,51 мкм (в). а: $p=0,3$ МПа; б, в: $p=0,2$ (1); 0,3 (2); 0,4 (3) и 0,5 МПа (4)

циаемости. Естественно, что снижение проницаемости будет происходить до тех пор, пока не возникнет полный монослоистый спирт на поверхности мембранны, после чего снижение проницаемости наблюдаться не будет. Если это так, то зависимость $G=f(c)$ должна определяться в первую очередь характером взаимодействия мембрана – пенетрант. Для проверки данного предположения была изучена проницаемость смесей спирт – вода через ПЭТФ-мембранны, получаемые при бомбардировке полимерной пленки в ядерном реакторе тяжелыми ионами с последующим травлением активными растворителями ядерных треков, так называемые ядерные фильтры. Как следует из рис. 1, б, при этом наблюдаются те же закономерности, что и на рис. 1, а. Однако этот эффект проявляется только в том случае, если поры в мембране достаточно малы и адсорбционный слой способен заметно уменьшить их эффективное сечение. В том случае (рис. 1, в), если диаметр пор достаточно велик, зависимость $G=f(c)$ перестает напоминать изотерму адсорбции, а определяется в основном изменением вязкости смесей спирт – вода [5]. Таким образом, адсорбционные эффекты могут проявляться очень сильно только в достаточно узких порах, сечение которых сравнимо с размерами адсорбционных слоев.

Рассмотрим теперь, какое влияние на проницаемость мембран оказывает изменение характера взаимодействия мембрана – пенетрант. С этой целью проницаемость смесей спирт – вода исследовали через мембранны, полученные при растяжении пленки поликарбоната (ПА-6) в адсорбционно-активной среде. В отличие от ПЭТФ ПА-6 является гидрофильным полимером, где должно принципиально измениться взаимодействие мембрана – пенетрант в смесях алифатический спирт – вода.

На рис. 2 представлена зависимость проницаемости смесей спирт – вода от состава для ПА-6 мембран при двух рабочих давлениях. Хорошо видно, что в данном случае наблюдается экстремальная зависимость $G=-f(c)$, аналогичная представленной на рис. 1, в. Однако этот эффект не удается объяснить существованием пор большого диаметра в ПА-6-мембранных.

На рис. 3, а представлена микрофотография пленок ПА-6, деформированных в адсорбционно-активной среде. Хорошо видно, что как и в случае ПЭТФ (рис. 3, б) растяжение в жидкой среде сопровождается появлением и развитием в ПА-6 микротрецин, имеющих высокодисперсионную структуру. Как видно, на поверхностях образцов, полученных при хрупком сколе, такие микротрецыны пронизывают все поперечное сечение пленки, образуя сквозные каналы, по которым происходит массоперенос жидкости. Края микротреций в обоих случаях соединяют фибриллярные агрегаты макромолекул, что придает полимерам высокоразвитую поверхность и определяет чрезвычайно малый радиус пор.

Параметры пористой структуры ПА-6-мембранны можно оценить из данных по изучению проницаемости. Как было показано ранее [1], использование закона Пуазейля и экспериментально найденного значения пористости позволяют определить размеры пор и их число на единицу по-

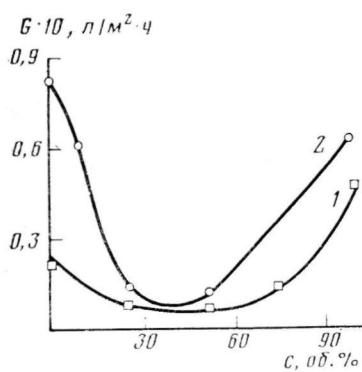


Рис. 2

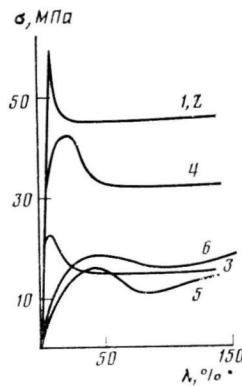


Рис. 4

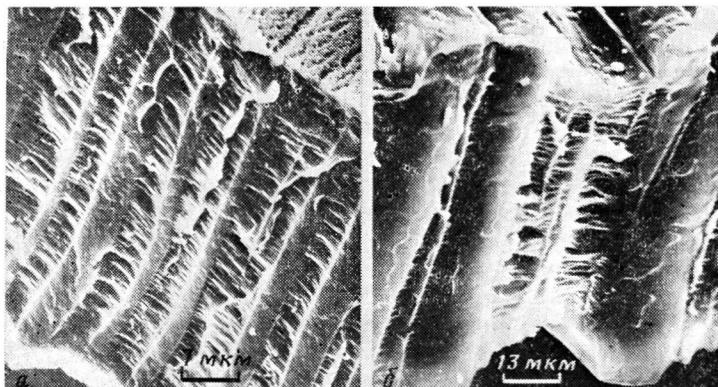


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость проницаемости смесей *n*-пропанол – вода от их состава через ПА-6 пленки, деформированные в диоксане на 100%. $p=0,3$ (1) и 0,5 МПа (2)

Рис. 3. Электронные микрографии пленок ПА-6 (а) и ПЭТФ (б), растянутых в адсорбционно-активных средах и высушенных при фиксированных размерах

Рис. 4: Кривые растяжения ПЭТФ (1–3) и ПА-6 (4–6) на воздухе (1, 4), в воде (2, 5) и в *n*-пропаноле (3, 6)

верхности. Для пористой структуры ПЭТФ, деформированного в адсорбционно-активной среде, полученные значения хорошо коррелируют с соответствующими величинами, определенными другими методами,— электронная микроскопия и малоугловой рентгеноструктурный анализ. Для случая ПА-6 эти значения составили: средний радиус пор $r=7$ нм и их число на единицу поверхности $n=1,1 \cdot 10^{13}$ 1/см², что мало отличается от соответствующих значений для ПЭТФ, для которого $r=6$ нм и $n=1,2 \cdot 10^{12}$ 1/см². Следовательно, форма зависимости $G=f(c)$ для ПА-6-мембранны не связана с большим диаметром пор.

В связи с этим главным отличием рассматриваемой системы оказывается взаимодействие ПА-6 — спирто-водные смеси. Для сравнительной оценки такого взаимодействия рассмотрим некоторые механические свойства ПЭТФ и ПА-6 и влияние на них спирто-водных растворов. Напомним, что ПЭТФ — гидрофобный полимер, практически не набухающий в воде. Естественно поэтому, что кривая растяжения с постоянной скоростью ПЭТФ на воздухе практически не отличается от кривой его растяжения в воде (рис. 4, а), другими словами, вода является инактивной средой по отношению к ПЭТФ. В то же время алифатические спирты, хотя и не вызывают заметного набухания ПЭТФ при комнатной темп-

ратуре, способны значительно снижать его механические характеристики. Сопоставление кривых растяжения на рис. 4 свидетельствует о сильном взаимодействии ПЭТФ со спиртом. Характер этого взаимодействия в основном поверхностный, поскольку при комнатной температуре отсутствует объемная набухаемость этих жидкостей в ПЭТФ, в связи с чем не изменяется его начальный модуль при деформации в контакте с жидкими средами (рис. 4, а). Более подробно это явление рассмотрено в работе [2], а здесь лишь отметим, что зависимость предела текучести ПЭТФ от концентрации водных растворов алифатических спиртов, в которых ведут деформацию, подчиняется адсорбционному правилу Дюкло — Траубе, а сами эти зависимости имеют вид типичных изотерм адсорбции, похожих по форме на зависимости $G=f(c)$, представленные на рис. 1. Итак, взаимодействие в системе ПЭТФ — водно-спиртовые смеси главным образом адсорбционные и резко различаются по интенсивности при переходе от воды к спирту.

Иная картина наблюдается для ПА-6. На рис. 4, б приведены кривые растяжения ПА-6 на воздухе, а также в среде *n*-пропанола и воды. Предварительно образцы ПА-6 выдерживали в контакте со спиртом и водой до равновесия и установили, что равновесная степень набухания в спирте составила 14%, а в воде 10%. Как видно, в обоих случаях набухаемость заметно влияет на механические характеристики ПА-6. В первую очередь существенно уменьшаются начальный модуль упругости и предел текучести полимера. Значительная набухаемость и снижение модуля упругости свидетельствуют об объемном взаимодействии рассматриваемых жидкостей с ПА-6, близким по характеру к истинному растворению компонентов. Хорошо видно, что спирт, как и вода, является весьма сильным набухающим агентом для ПА-6, способным пластифицировать полимер примерно в той же степени.

Именно вследствие объемного характера взаимодействия компонентов не следует ожидать более предпочтительной адсорбции одного из компонентов на полимере, как это наблюдалось для ПЭТФ.

Поэтому добавление спирта к воде не приводит к его предпочтительной адсорбции и заметно не изменяет эффективного диаметра пор. Постоянные размеры пор в средах различного состава определяют характер зависимости $G=f(c)$ для ПА-6-мембран. Экстремальность этой зависимости свидетельствует о том, что определяющим фактором для потока протекающей жидкости оказывается ее вязкость, также экстремально зависящая от состава [5].

Таким образом, характер взаимодействия полимерная мембрана — вода может сильнейшим образом влиять на проницаемость. Качественную оценку такого взаимодействия можно провести путем механических испытаний мембранны в жидких средах, используемых для изучения проницаемости.

Авторы выражают искреннюю признательность Б. С. Эльцефону за предоставленные для исследования ПЭТФ ядерные фильтры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волынский А. Л., Козлова О. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2230.
2. Рыжков А. А., Синевич Е. А., Валиотти Н. Н., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 3. С. 212.
3. Ефимов А. В., Мухаммед Я., Шитов Н. А., Волынский А. Л., Козлов П. В. Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 6. С. 433.
4. Kawaguchi M., Mikura M., Takahashi A. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 10. P. 2063.
5. Timmermans T., Physico-Chemical Constants of Binary Systems. V. 4. N. Y.-L., 1960, P. 151.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
13.IX.1985

**INFLUENCE OF THE NATURE OF A POLYMER ON PERMEABILITY
OF POLYMERIC MEMBRANES OBTAINED BY THE STRAIN
OF POLYMER FILMS IN LIQUID ADSORPTION-ACTIVE MEDIA**

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

S u m m a r y

The liquid permeability of water-alcohol mixtures throughout polymer membranes on the basis of PETP and polycapramide-6 films strained in liquid adsorption-active media has been studied. The predominant adsorption of one of the penetrant components is shown to be a factor affecting the character of the dependence of permeability on mixtures composition. In the absence of predominant adsorption this character depends only on the penetrant viscosity. The penetrant - membrane interaction has been evaluated using the mechanical testing of corresponding polymers in liquid media.