

СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН В СВЯЗИ С УСЛОВИЯМИ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

Лексовская Н. П., Начинкин О. И., Шубина Т. Г.,
Рубан И. Г.

Ранее на примере мембран из алифатического сополиамида и ПВХ было показано [1, 2], что потребительские свойства мембран — эффективность разделения дисперсных систем и проницаемость по фильтрату в основном определяется структурой поверхностных слоев пленки. При этом степень упорядоченности (кристалличности) полимера в поверхностных слоях до 4–5 мкм и в объеме пленки разная. Причиной этого, по нашему мнению, является градиент напряжений в пленке по высоте ее в процессе перехода раствор — студень — твердое тело из-за различия в условиях формования поверхностных и срединных слоев мембранны.

Методами ИК-спектроскопии поглощения и спектров МНПВО изучено конформационное состояние макромолекул в объеме, на верхней, контактирующей в процессе формования с воздухом и осадителем, и нижней, прилегающей к подложке, поверхностях мембраны на основе ПВДФ, сформованных в условиях свободной усадки (метод I) и в фиксированном на стеклянной подложке (II) состояниях. Измерение спектров проведены на приборе «Спеккорд ИК-75» с приставкой МНПВО, элемент КРС-5, число отражений 20, угол падения луча на образец 45°.

Для анализа наличия α -, β -, γ -конформаций макромолекул в ПВДФ может быть использована как традиционная ИК-область спектра [3], так и дальняя 400–40 cm^{-1} [4]. В настоящей работе использованы конформационно-чувствительные полосы поглощения α , β , γ -форм макромолекул, лежащие в области 3000 cm^{-1} , для α -формы дополнительно в области 800 cm^{-1} . Наличие или отсутствие полос поглощения α -формы в спектре МНПВО в области 800 cm^{-1} позволяет определить, что на глубине проникновения луча (~3 мкм) распределение конформеров такое же, как в слое 0,8–1 мкм, или представляет собой смесь конформеров более тонкого верхнего слоя и α -формы.

На рис. 1, а приведены ИК-спектры поглощения ПВДФ-пленок в виде «чистых» α -, β -, γ -конформаций, полученных по методу, подробно описанному в работе [3].

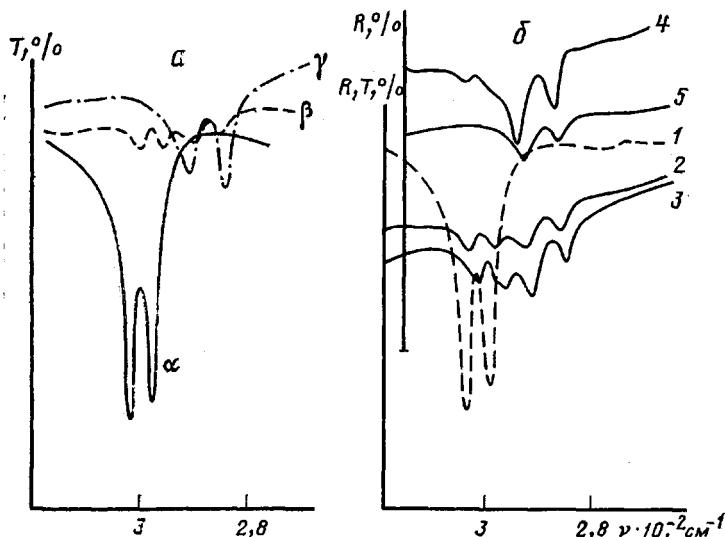


Рис. 1. ИК-спектры поглощения ПВДФ-пленок в виде «чистых» α -, β -, γ -конформаций (а), также ИК-спектр пленки ПВДФ, сформованной в спирт, толщина 20 мкм (1), МНПВО-спектры нижней (2) и верхней (3) поверхностей ПВДФ пленки, сформованной в фиксированном на подложке состоянии; МНПВО-спектры нижней (4) и верхней (5) поверхностей ПВДФ-пленки, сформованной в условиях свободной усадки (6). Спектр смещен по ординате

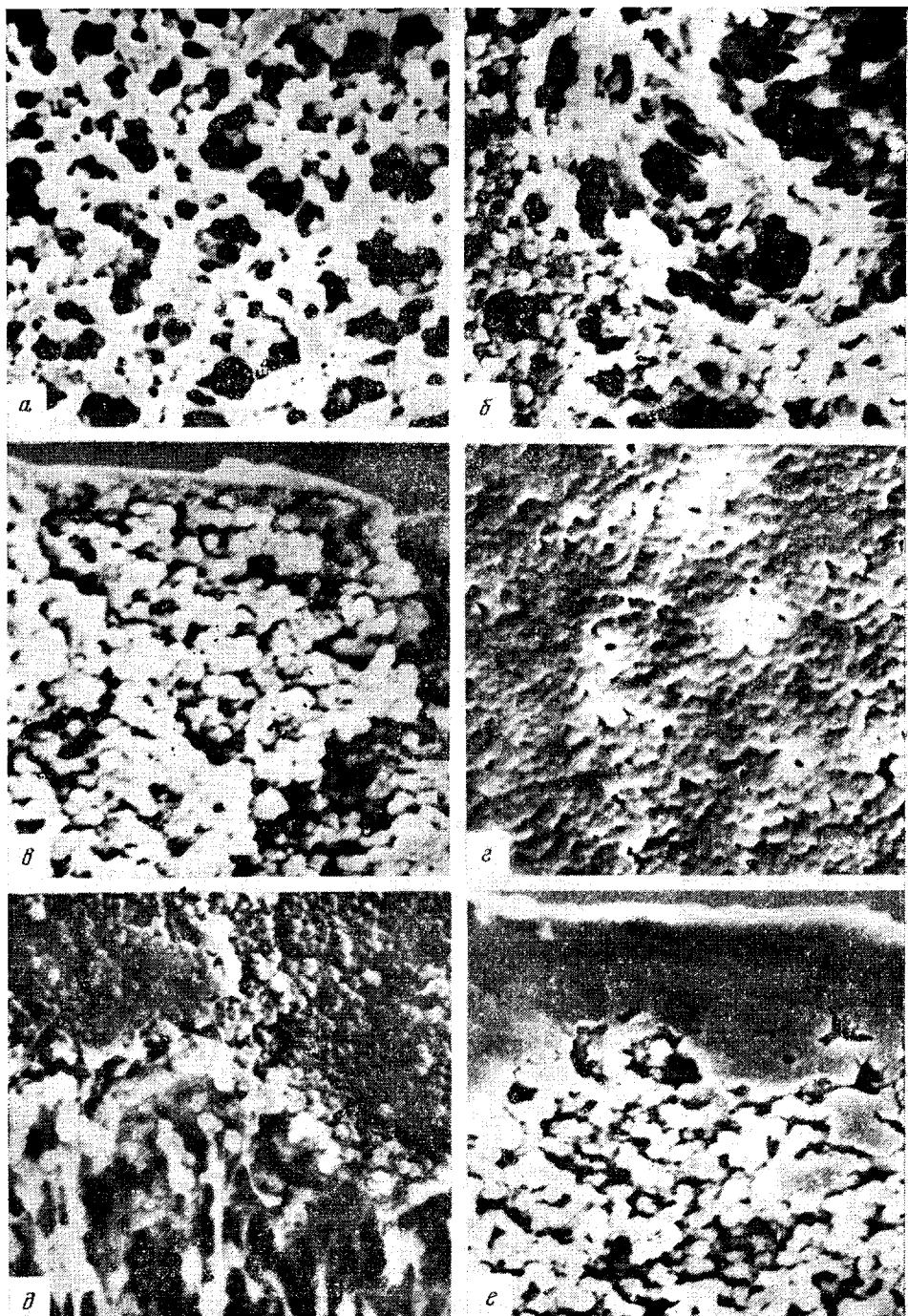


Рис. 2. Микрофотографии верхней (а, г) и нижней поверхности (б, д) и сколов (в, е) ПВДФ-пленок, сформованных по режимам II (а–в) и I (г–е)

сенному в работе [3], на рис. 1, б – ИК-спектры поглощения мембран, полученных по методам I и II и спектры МНПВО верхней и нижней поверхностей этих же образцов. Как видно из рисунка, спектры поглощения для обоих способов получения мембран совпадают.

В области спектра около 3000 см^{-1} глубина проникновения луча в образец составляет $0,8\text{--}1 \text{ мкм}$, в области $800 \text{ см}^{-1}\text{--}3 \text{ мкм}$, что позволяет

судить о наличии макромолекул той или иной конформации в этих слоях [5].

Сопоставление приведенных на рис. 1 спектров дает возможность составить схему распределения конформеров по высоте образца.

	Формование в условиях свободной усадки	Формование в фиксированном на подложке состоянии	Толщина слоя в мкм
Верх	γ	$\beta +$ малое количество γ	0,8 ↑ 3 ↓
	$\gamma + \alpha$	$\beta + \gamma$	3 ↓
	α	α	100
	$\gamma + \alpha$	β	3 ↑
Низ	$\gamma +$ малое количество β	β	0,8 ↓

На рис. 2 приведены электронные микрофотографии тех же образцов мембран. Верхняя и нижняя поверхности мембран, полученных в фиксированном на подложке состоянии, содержат большое количество пор-трещин, (рис. 2, а, б); размер пор по толщине образца постоянен (рис. 2, в) — внутренние поры имеют большой диаметр. Верхняя поверхность мембран, полученных в условиях свободной усадки, имеет малое количество пор, много глобул (рис. 2, г), на микрофотографии скола видно, что поры зачастую не достигают поверхности (рис. 2, е). Низ пленки глубуллизирован (рис. 2, д).

Таким образом, развитие напряжений в объеме полимера сопровождается при переходе от полимерного высококонцентрированного раствора к твердой пористой пленке ориентационными и релаксационными процессами, которые при наличии градиентов температуры и вязкости в наружных и внутренних слоях приводят к градиентной зависимости конформаций и к градиенту размеров пор по высоте образца. Во внутренних слоях макромолекулы имеют возможность реализовать равновесную α -конформацию, поры имеют максимальный размер.

В приповерхностных слоях вследствие контакта с подложкой и осадителем релаксационные процессы затруднены, особенно при формировании в фиксированном на подложке состоянии. Внутренние напряжения вызывают во-первых, появление β - и γ -конформаций (β -форма может быть получена в ПВДФ только при наличии сильного механического поля [4]) и, во-вторых, растрескивание поверхности полимера, т. е. образование поверхностных пор.

При формировании в условиях свободной усадки, когда полимерный раствор не фиксирован на подложке, внутренние напряжения, не встречая сопротивления от закрепленной границы, все-таки придают макромолекулам в приповерхностных слоях γ - и малое количество β -конформаций, но не реализуют трещинообразование.

Величиной внутренних напряжений в приповерхностных слоях, а следовательно, размером и количеством пор можно управлять при том же составе полимерного раствора, изменения температуру и материал подложки, а также толщину слоя раствора на подложке, из которого формуется пленка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Начинкин О. И., Куперман С. И., Строганова С. Д., Рубан И. Г., Лексовская Н. П., Баскин Б. Л. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 8. С. 579.
2. Начинкин О. И., Дудрова А. Г., Лексовская Н. П., Рубан И. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 7. С. 553.

2. Tashiro K., Kobayashi M., Tadokoro N. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 6. P. 1757.
4. Latour M., Montaner A., Gablier M. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1981. V. 19. № 7. P. 1121.
5. Harrick N. I. Internal Reflection Spectroscopy. N. Y., 1967.

Ленинградский научно-исследовательский
институт химических волокон
и композиционных материалов

Поступила в редакцию
19.XI.1986

УДК 541(64+24):547.315.2

О ПРИРОДЕ РЕАКЦИЙ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИБУТАДИЕНА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В УГЛЕВОДОРОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОЛИГОБУТАДИЕНИЛЛИТИЯ

Эренбург Е. Г., Еремина М. А., Згонник В. Н.,
Меленевская Е. Ю., Васильев В. К., Торопов С. А.

При исследовании инициированной щелочными металлами полимеризации углеводородных мономеров в толуоле было обнаружено значительное снижение молекулярных масс образующихся полимеров по сравнению с теоретически рассчитанными [1–5].

Это позволило сделать заключение о том, что толуол является активным передатчиком цепи при анионной полимеризации, инициированной соединениями Na, K и в меньшей степени Li.

Относительные константы передачи цепи (отношение констант скоростей переноса и роста) на толуол при полимеризации бутадиена имеют, по данным работы [4], основанным на вискозиметрическом измерении молекулярных масс, порядок 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} для систем с противоионом K, Na, Li соответственно; при полимеризации стирола на η -BuLi в толуоле, меченном ^{14}C , относительная константа передачи на толуол, по данным радиометрических измерений, оказалась равной $0,5 \cdot 10^{-5}$ [6].

Рассматривая реакцию анионной передачи цепи как частный случай реакции металлирования, авторы работы [7] на основании данных ряда исследований по кислотности водорода в различных углеводородах и их активности в реакции металлирования предложили ряд относительной способности углеводородов к анионной передаче цепи, согласно которому в этой реакции толуол на три порядка активнее, чем бутадиен, на два порядка активнее, чем бензол и в 7 раз активнее олефинов и полибутадиена. Аналогичный качественный ряд приведен для стирола: стирол < бензол < толуол.

Однако ни в одном из проведенных до настоящего времени исследований не было сделано корректного сопоставления степени занижения среднечисленной молекулярной массы \bar{M}_n по сравнению с расчетной M_t , а также ширины ММР (\bar{M}_w/\bar{M}_n) со значением константы передачи на толуол, определенным независимыми методами.

В работе [6], в которой была сделана попытка такого сравнения, значения \bar{M}_n были слишком малы, и точность эксперимента, по мнению самих авторов, была недостаточна для получения надежных результатов (\bar{M}_n рассчитывалась из данных седиментации).

Действительно, теоретически рассчитанное отношение M_t/M_n при константе передачи $\sigma = 0,5 \cdot 10^{-5}$ лишь в одном случае превышало 1,3, а экспериментальные значения были как больше, так и меньше единицы.

В нашем исследовании ММР полистирола [8], полученного полимеризацией в бензole под действием олигостириллития (ОСЛ), было обнаружено закономерное увеличение соотношений M_t/M_n и M_w/M_n с ростом M_t и степенью конверсии и показано, что характер изменения этих величин в