

УДК 541.64:539(2+3)

**СВЯЗЬ ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТИ СО СТРУКТУРОЙ
МИКРОПОРИСТЫХ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА,
РАСТЯНУТОГО В АДСОРБЦИОННО-АКТИВНЫХ СРЕДАХ**

**Синевич Е. А., Аржаков М. С., Крыкин М. А., Тимашев С. Ф.,
Бакеев Н. Ф.**

Результаты измерений газопроницаемости использованы для моделирования структуры микропористых пленок ПЭТФ, полученных растяжением в жидких средах. Показано, что уплотненные наружные слои, «запечатывающие» крейзы при изометрической сушке влажных образцов, должны содержать небольшое количество сквозных микроотверстий, сильно влияющих на газопроницаемость.

Микропористые полимеры, получаемые вытяжкой в физически активных жидких средах, могут быть использованы в процессах мембранныго разделения жидкостей и газов [1–3]. При вытяжке ниже температуры стеклования пористость таких материалов обусловлена наличием в них специфических микротрещин (крейзов), обладающих высокоразвитой внутренней поверхностью. На первых стадиях растяжения количество и объем крейзов увеличивается, но при деформациях ϵ больше 100–200% микропористая структура начинает коллапсировать. Это приводит к слипанию микрофибрилл, соединяющих стенки крейза, а также к уменьшению размера и суммарного объема микропор [4]. В результате проницаемость жидкостей через такие пленки растет на первых стадиях вытяжки образцов, а затем начинает снижаться [1, 4]. Резкое уменьшение объема микропор может происходить также при усадке образца во время высушивания, когда адсорбционно-активная среда (AAC) улетучивается из крейзов.

Если образец находится в свободном состоянии, высушивание приводит к почти полному схлопыванию крейзов и потере пористости [4]. Изометрическая сушка одновременно растянутых образцов влияет на их пористость более сложно. Хотя зажимы предотвращают продольную усадку образца, во время высушивания могут происходить перестройки внутренней структуры крейзов, связанные со слипанием фибрилл. Наряду с изменением размера пор при этом возможно образование уплотненного поверхностного слоя в крейзах, влияющего на сорбционные свойства материала [5]. Кроме того, возникающие при изометрической сушке напряжения [4, 6] могут превысить предел текучести и вызвать пластическую деформацию полимера. При $\epsilon > 100–200\%$, когда участки нерастянутого материала между крейзами оказываются тонкими и непрочными, происходит попечечная усадка изометрически высушиваемого образца. Чтобы проследить за изменением пористости, мы исследовали газопроницаемость пленок ПЭТФ, растянутых в AAC и высущенных в изометрическом состоянии.

Использовали неориентированные пленки аморфного ПЭТФ ($M_n \approx 4 \cdot 10^4$) толщиной 170 мкм. Образцы с размером рабочей части 50×60 мм растягивали при комнатной температуре в *n*-пропаноле или в четыреххлористом углероде со скоростью 10 мм/мин до $\epsilon = 10–150\%$, а затем высушивали в изотермическом состоянии. Коэффициенты газопроницаемости P_g микропористых пленок по O_2 , N_2 и CO_2 определяли хроматографическим методом [7]. В процессе измерения мембранны с одной стороны обдували исследуемым газом (O_2 , N_2 , CO_2), а с другой — газом-носителем (Не). Давление по обе стороны мембранны было одинаковым и примерно равным атмосферному.

Поверхности образцов и сколов, сделанных при низких температурах, изучали на сканирующем электронном микроскопе JSM-CF-35. Препараты предварительно покрывали тонким слоем золота методом ионного распыления.

Контрольные эксперименты показали, что количество жидкой среды, захваченной крейзами при $\varepsilon=10-100\%$, линейно возрастает с увеличением ε . Это совпадает с литературными данными [4] и однозначно свидетельствует о монотонном повышении объемной доли пор во влажном образце. Измерение величин Π_c пленок ПЭТФ, изометрически высушенных после растяжения до $\varepsilon=100\%$ в пропаноле, дали для CO_2 , O_2 и N_2 значения $15,8 \cdot 10^{-15}$, $7,83 \cdot 10^{-15}$ и $7,16 \cdot 10^{-15}$ моль·м²·с·Па, на два – три порядка превышающие значения Π_c соответствующих коэффициентов газопроницаемости сплошной пленки аморфного ПЭТФ ($10,1 \cdot 10^{-17}$, $1,98 \cdot 10^{-17}$ и $0,44 \cdot 10^{-17}$ моль·м²·с·Па [8]). Однако величины Π_c исследуемых образцов располагались в том же порядке, что и для сплошной пленки ПЭТФ ($\Pi_{\text{CO}_2} > \Pi_{\text{O}_2} > \Pi_{\text{N}_2}$). Это не позволяло рассматривать микропористую структуру крейзов в изометрически высушенных пленках как систему узких каналов, пронизывающих образец насквозь. Хотя модель таких сквозных каналов с эффективным диаметром порядка 10 нм согласуется с данными о проницаемости жидкостей через влажные образцы, растянутые в ААС [1], измерения газопроницаемости подтверждают, что высушивание крейзованного материала существенно изменяет его микропористую структуру.

Действительно, при кнудсеновском течении газов с молекулярными массами M_1 и M_2 по узким капиллярам, диаметр которых меньше длины свободного пробега молекул газа, для коэффициента селективности α должно выполняться соотношение $\alpha = \Pi_1/\Pi_2 = M_2^{1/2}/M_1^{1/2}$ [9]. В этом случае величины α для пар CO_2/O_2 и CO_2/N_2 составили бы 0,85 и 0,8, тогда как для наших образцов при $\varepsilon=100\%$ значения α равны 2,0 и 2,2. Подобное несоответствие наблюдали также для образцов, растянутых на 100–150% в CCl_4 . Их проницаемость по CO_2 в ~1,5 раза превышала проницаемость по O_2 и N_2 , хотя величины α были гораздо ниже, чем у сплошной пленки ПЭТФ.

С другой стороны, при $\varepsilon=100\%$ поры в крейзах занимают более половины объема образца, т. е. пористость оказывается примерно такой же, как в порошковых, волоконных или «ядерных» микрофильтрах [10]. Однако экспериментальные значения газопроницаемости оказались на пять – шесть порядков ниже, чем у полимерных «ядерных» мембран с порами диаметром 0,1–1 мкм, применяемых для микрофильтрации [10]. Таким образом, микропористую структуру исследуемых образцов нельзя рассматривать ни как набор кнудсеновских каналов, ни как совокупность отверстий большего диаметра.

Газопроницаемость пленок, изометрически высушенных после растяжения в ААС, оказывается промежуточной по сравнению со свойствами сплошных и крупнопористых пленок. Наиболее вероятной причиной этого представляется влияние уплотненного поверхностного слоя, возникающего в крейзах при изометрической сушке [5]. Такой слой был обнаружен и при изучении внутренней структуры крейзов наших образцов (рис. 1). На поверхности сколов хорошо выделялись тяжи из слипшихся микрофибрилл внутри крейзов. Поперечные размеры этих тяжей и пустот между ними намного превышали типичный размер (~10 нм) микрофибрилл и пустот в крейзах образцов перед сушкой [4].

Известно, что фибриллы, соединяющие стенки крейзов в аморфных полимерах, имеют примерно одинаковый диаметр и расположены примерно на равном расстоянии друг от друга [4, 11]. Поэтому трудно ожидать, что при изометрической сушке не слишком тонких образцов слипание фибрилл во внутренней части крейзов будет приводить к образованию сплошных перегородок, снижающих проницаемость мембранны. В нашем случае поперечное сечение тяжей, различимых на микроснимках, имеет скорее округлую, а не вытянутую форму. Таким образом, пористую структуру внутренней части крейзов в изометрически высушенных образцах можно рассматривать как «симметричную» совокупность относительно-

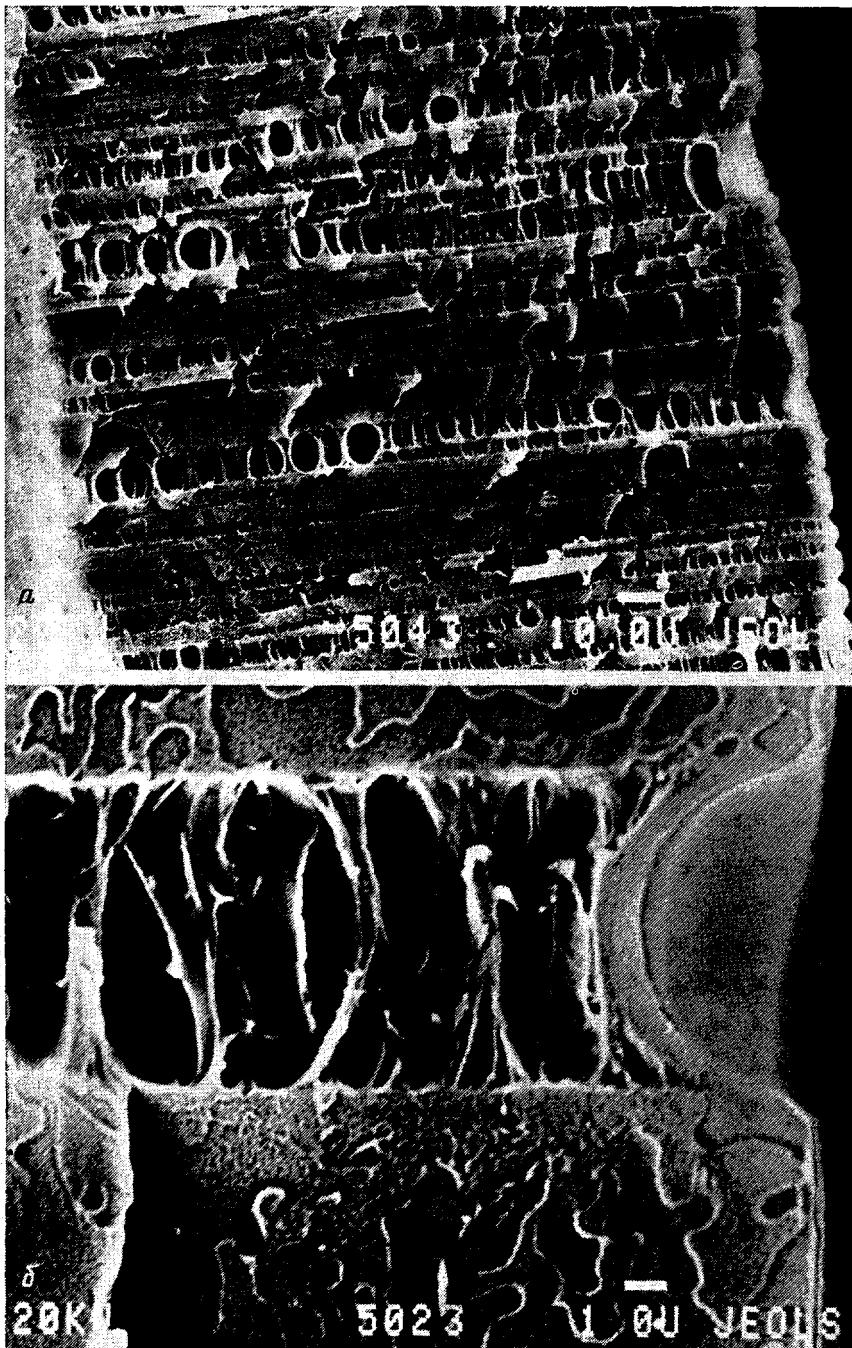


Рис. 1. Поверхность сколов пленок ПЭТФ, изометрически высушенных после растяжения в пропаноле на 50 (а) и 30% (б)

крупных полостей, сообщающихся друг с другом. Напротив, в местах выхода крейзов на поверхность образца «асимметричное» действие капиллярных сил и стремление системы снизить свою поверхностную энергию при испарении жидкости из крейзов вызывает образование сплошного слоя из слипающихся микрофибрилл. Эти своеобразные крышки, как бы «запечатывающие» крейз снаружи (рис. 1, б), могут существенно влиять на газопроницаемость высшенного образца, фактически превращая его в асимметричную мембрану с двумя рабочими слоями и крупнопористой сердцевиной.

Образование уплотненного слоя при изометрическом высушивании должно сопровождаться некоторой деформацией наружных микрофиб-

рилл и(или) связанных с ними участков нерастянутого полимера в промежутках между крейзами. Об этом свидетельствуют характерные впадины-канавки, возникающие в местах пересечения крейзов с поверхностью образца. Естественно предположить, что на процесс такой деформации будет влиять структура материала в крейзах (диаметр и длина микрофибрill, расстояние между ними, степень вытяжки полимера в микрофибрillах и т. п.), во многом определяемая условиями растяжения полимера в AAC [4, 11, 12]. Толщина и другие характеристики уплотненного слоя могут зависеть также от условий испарения жидкости из крейзов, т. е. от режима высушивания.

При электронно-микроскопическом изучении сколов наружные крышки крейзов выглядели сплошными. На вогнутой поверхности канавок была различима фибрillярная структура с элементами более тонкими, чем тяжи во внутренней части крейзов. Имелись и поверхностные дефекты, хотя сквозных каналов, пронизывающих всю крышку крейза, обнаружить не удалось. Однако величины Π_a свидетельствуют о том, что уплотненный наружный слой, образующий крышку крейза, может содержать подобные каналы. Судя по снимкам, средняя толщина уплотненного слоя h_c равна для наших образцов $\sim 0,8$ мкм. Проницаемость по O_2 сплошной пленки аморфного ПЭТФ толщиной 2 $h_c=1,6$ мкм должна составлять $1,24 \cdot 10^{-11}$ моль/м²·с·Па. Соответствующая проницаемость наших мембран толщиной $h_m=170$ мкм при $\epsilon=100\%$ равна $4,6 \cdot 10^{-11}$ моль/м²·с·Па, т. е. в 3,7 раза выше ожидаемой (по N_2 — в 15 раз, по CO_2 — 1,5 раза).

При диффузии O_2 , N_2 и CO_2 через сплошную пленку аморфного ПЭТФ селективность мембранны оказывается более высокой [8], чем при кнудсенновском течении газов по узким каналам [9]. Поэтому образование уплотненных крышек крейзов должно повышать общую селективность и снижать проницаемость высушенной пленки, особенно при значительной толщине и малой дефектности крышек. Увеличение количества дефектов будет в какой-то степени облегчать проникновение газов через подобные крышки по сравнению с диффузией сквозь сплошной полимер.

Эти представления позволили объяснить эффект экстремального повышения газопроницаемости, обнаруженный при изучении пленок с небольшими (10–50%) степенями вытяжки в AAC (рис. 2). Рост проницаемости сопровождался ухудшением селективности мембранны: в области максимума отношение Π_{CO_2}/Π_{O_2} оказалось меньшим, чем при $\epsilon=50–100\%$ (рис. 3). Можно полагать, что появление максимума проницаемости связано с образованием дополнительного количества сквозных каналов в высушиваемой пленке. Такие каналы возникают, по-видимому, под воздействием напряжений, развивающихся [4, 6] при изометрической сушке образца в результате испарения жидкости из крейзов. При однородном распределении крейзов с одинаковой структурой, пересекающих все поперечное сечение образца, на них действовали бы примерно одинаковые напряжения. В неоднородной системе испарение жидкости из крейзов будет проходить неравномерно, и склонывание (сближение стенок) крейзов приведет к растяжению «ослабленных» участков изометрически закрепленного образца, т. е. других крейзов. При этом сплошность наружных крышек крейзов может нарушаться.

Известно, что процессы возникновения крейзов, увеличения их количества и прорастания крейзов через все поперечное сечение образца идут наиболее активно на первых стадиях вытяжки ПЭТФ в AAC. При этом структура образца с крейзами оказывается весьма неоднородной. Максимум на кривых напряжение σ — деформация ϵ соответствует моменту прорастания хотя бы одного крейза через все поперечное сечение, однако основная масса крейзов пересекает весь образец при деформации, соответствующей началу плато на кривых $\sigma-\epsilon$ [4, 13]. Затем количество крейзов в деформируемом аморфном полимере практически перестает увеличиваться, т. е. формирование системы крейзов завершается. При растяжении аморфного ПЭТФ в пропаноле это происходит при $\epsilon \approx 25–30\%$ [4], что хорошо совпадает с положением максимума на кривых $\Pi_a-\epsilon$ (рис. 2). Дальнейшее растяжение ($\epsilon=30–100\%$) приводит лишь к по-

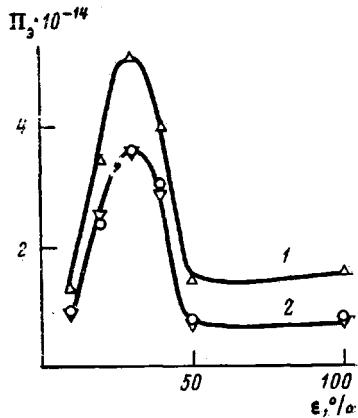


Рис. 2

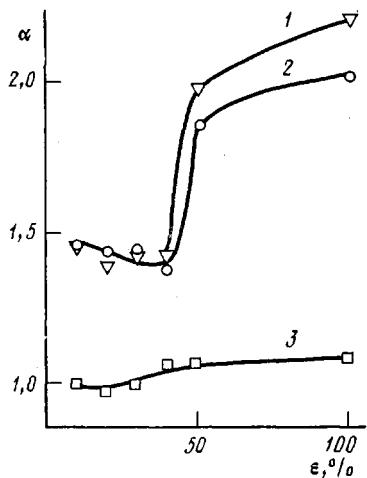


Рис. 3

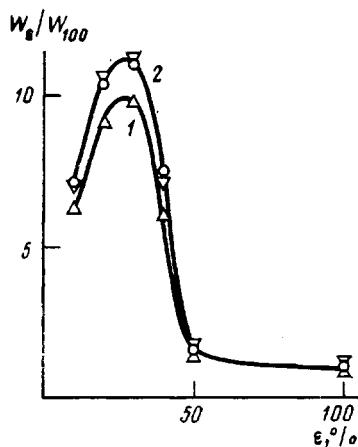


Рис. 4

степенному переходу неориентированного полимера в микрофибриллярное состояние внутри крейзов, пересекающих образец. Такая структура снижает неравномерность распределения напряжений в образце при высушивании и, соответственно, вероятность образования сквозных каналов в крышках крейзов.

Чтобы оценить влияние таких каналов, по аналогии с работой [14] была рассмотрена газопроницаемость модельной мембранны толщиной h_m с крейзами, закупоренными с обеих сторон крышками толщиной h_c из сплошного полимера со сквозными отверстиями. Так как при вытяжке ПЭТФ в ААС до $\epsilon \approx 100\%$ поперечное сечение образцов практически не изменяется [4], а усадка после изометрического высушивания невелика, можно считать, что площадь крышек крейзов $S_k \approx S_m \epsilon / (1 + \epsilon)$, где S_m — площадь наружной поверхности микропористой мембранны.

Поток газа через мембрану J_m складывается из потоков через крейзы J_k и через нерастянутые участки сплошного полимера между крейзами. Последней составляющей в нашем случае можно пренебречь, так как проницаемость сплошной пленки толщиной $h_m = 170$ мкм на два — три порядка ниже, чем исследуемых образцов, а $S_k > 0,1 S_m$ при $\epsilon > 10\%$. В свою очередь поток газа через крейзы можно представить в виде суммы потоков через сплошные участки крышек J_c и через отверстия в крышках J_o . Таким образом, $J_m \approx J_k = J_c + J_o$. Согласно работе [15], поток через мембрану при перепаде парциального давления Δp равен $J_m = \Pi_3 S_m \Delta p / h_m$, причем величина Δp связана с перепадом мольных концентраций Δn соотношением $\Delta p = RT \Delta n$. Соответственно, $J_k = [\Pi_c (1 - W) + \Pi_o W] S_k \Delta p / h_c$, где $W =$

$=S_o/S_k$ – относительная доля площади отверстий S_o в общей площади крышек крейзов.

Предполагая, что крупнопористая «сердцевина» крейзов оказывает лишь незначительное сопротивление стационарному потоку, можно считать парциальное давление исследуемого газа у внутренних поверхностей крышек крейзов одинаковым. В этом случае перепад давлений для каждой крышки равен $\Delta p_c \approx \Delta p/2$. Обозначив $2h_c/h_m = A$, $\varepsilon/(1+\varepsilon) = B$, получили

$$W = \frac{A\Pi_o - B\Pi_c}{B(\Pi_o - \Pi_c)} \approx \frac{A\Pi_o - B\Pi_c}{B\Pi_o},$$

так как $\Pi_o > \Pi_c \gg \Pi_c$. Если допустить, что Π_o не зависит от ε , то

$$\frac{W(\varepsilon_1)}{W(\varepsilon_2)} = \frac{(A\Pi_{o1} - B\Pi_c)B_2}{(A\Pi_{o2} - B\Pi_c)B_1}$$

Рассчитав для разных ε значения W_e/W_{100} , обнаружили, что зависимости $W_e/W_{100}-\varepsilon$ (рис. 4) и $\Pi_o-\varepsilon$ (рис. 2) имеют одинаковую форму. Максимальной проницаемости соответствовало максимальное количество отверстий в крышках крейзов. Однако для O_2 и N_2 совпадали как величины W_e/W_{100} , так и значения Π_o . Для CO_2 значения Π_o оказались более высокими, а W_e/W_{100} при $\varepsilon < 50\%$ – более низкими. Кроме того, коэффициенты селективности для пар CO_2/O_2 и CO_2/N_2 сильно отличались от кнудсеновских, но для пары O_2/N_2 при всех ε они примерно соответствовали кнудсеновскому значению $\alpha=0,93$. Это может свидетельствовать о различии в режимах течения CO_2 и остальных газов, вызванном близостью характерного поперечного размера отверстий b_o к длине свободного пробега l молекул газа. Оценка l по данным работы [16] дала для 293 K значения $l_{O_2} \approx 68$, $l_{N_2} \approx 64$, $l_{CO_2} \approx 44$ нм. Согласно работе [17], поток становится кнудсеновским при $l \geq 0,65d$. Тогда при 95 нм $> b_o > 70$ нм режим течения O_2 и N_2 окажется кнудсеновским, а для CO_2 будет больше соответствовать закономерностям диффузии в режиме сплошной среды. Отметим, что расчет величин l для смесей исследуемого газа с гелием по работе [16] дает значения, не приводящие к существенному изменению этого интервала (например, для эквимольной смеси 160 нм $< b_o < 95$ нм).

Используя уравнения работы [15] для диффузии в режиме сплошной среды, получим выражение для коэффициента проницаемости CO_2

$$\Pi_o = \frac{B}{A} \left[\Pi_c (1 - W) + \frac{D}{RT} W \right],$$

где коэффициент взаимной диффузии CO_2 – He , рассчитанный по работе [16], $D = 0,47 \cdot 10^{-4}$ м²/с. При $\varepsilon = 30\%$ это дает значение $W = 1,03 \cdot 10^{-7}$, а при $\varepsilon = 100\%$ имеем $W = 1,02 \cdot 10^{-8}$.

Соответственно для кнудсеновского течения O_2 и N_2 получаем уравнение

$$\Pi_o = \frac{B}{A} \left[\Pi_c (1 - W) + \frac{4}{3} \frac{S}{H} \sqrt{\frac{8}{\pi M R T}} W \right],$$

где S – площадь одного отверстия, а H – его периметр [15, 16]. Естественно предположить, что отверстия в крышках, образующихся на крейзах при слипании микрофибрилл, имеют форму узких щелей сечением $a \times b$, $a \gg b$. В этом случае $S/H = b/2$, а характерным размером отверстия является ширина щели, т. е. $b_o = b$. Подстановка значений W , рассчитанных по проницаемости CO_2 , дает величины $b_o = 115$ и 100 нм для $\varepsilon = 30$ и 100% соответственно, попадающие в ожидаемый интервал. Модель также предсказывает, что при переходе от $\varepsilon = 30$ к $\varepsilon = 50-100\%$ наряду с уменьшением количества сквозных отверстий должно происходить и некоторое уменьшение их диаметра. Это вполне согласуется с представлениями о более равномерном распределении напряжений при сушке образцов с хорошо развитой системой крейзов.

Оценка дефектности крышек крейзов показала, что даже небольшое количество сквозных микроотверстий в слое плотно слипшихся фибрill может существенно влиять на проницаемость и селективность пленок, изометрически высущенных после растяжения в ААС. При увеличении толщины уплотненного поверхностного слоя все больше отверстий в нем окажется, по-видимому, тупиковыми. Они будут играть лишь роль транспортных каналов, уменьшающих эффективную толщину крышки и повышающих ее проницаемость по сравнению со сплошным полимером. Селективность уплотненного слоя при увеличении его толщины будет поэтому приближаться к свойствам сплошной пленки, т. е. во все большей степени определяться взаимодействием полимер — газ. При уменьшении толщины проницаемость крышек повысится. Однако на селективность будет сильнее влиять характер течения газа по сквозным каналам, т. е. параметры газа и отверстий. Подбором полимера, условий растяжения в ААС и последующей обработки можно добиваться оптимального сочетания проницаемости и селективности получаемых мембран. Дополнительные возможности в этом отношении предоставляет большой по-перечный размер возникающих отверстий, соизмеримый с длиной свободного пробега молекул газа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волынский А. Л., Козлова О. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27.. № 10. С. 2169.
2. Пат. 3813461 США. 1974.
3. Пат. 4290987 США. 1981.
4. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984. 192 с.
5. Волынский А. Л., Логинов В. С., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23.. № 6. С. 1216.
6. Brown H. R., Kramer E. J. // Polymer. 1981. V. 22. № 4. P. 687.
7. Тепляков В. В., Евсеенко А. Л., Новицкий Э. Г., Дургарьян С. Т. // Пласт. массы.. 1978. № 5. С. 49.
8. Brandrup J., Immergut E. H. Polymer Handbook. 2-ed. N. Y., 1975. Р. III-238.
9. Бэррер Р. Диффузия в твердых телах. М., 1948. 504 с.
10. Начинкин О. И. Полимерные микрофильтры. М., 1985. 216 с.
11. Brown H. R., Kramer E. J. // J. Macromolec. Sci. B. 1981. V. 19. № 3. P. 487.
12. Волынский А. Л., Ярышева Л. М., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек.. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 185.
13. Синевич Е. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1912.
14. Осипов О. А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 6. С. 1322.
15. Николаев Н. И. Диффузия в мембранах. М., 1980. 231 с.
16. Дэшман С. Научные основы вакуумной техники. М. 1964.
17. Perry R. H., Chilton C. H. Chemical Engineer's Handbook, 5-ed. N. Y., 1973. Р. 5.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию.
24.XI 1986.

RELATION OF GAS PERMEABILITY WITH STRUCTURE OF MICROPOROUS POLYETHYLENE TEREPHTHALATE FILMS STRETCHED IN ADSORPTION-ACTIVE MEDIA

Sinevich Ye. A., Arzhakov M. S., Krykin M. A.,
Timashev S. F., Bakeev N. F.

Summary

Results of measuring of gas permeability have been used to simulate the structure of microporous PETP films obtained by stretching in liquid media. The more dense external layers «sealing up» the crazes after isometric drying of wet samples are shown to contain some amount of through microholes strongly affecting the gas permeability..