

**ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА
МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА,
ДЕФОРМИРОВАННОГО В ЖИДКОЙ АДСОРБИОННО-АКТИВНОЙ
СРЕДЕ**

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

Известно, что полимеры, деформированные в жидкых адсорбционно-активных средах (AAC), представляют собой высокодисперсную пористую систему, состоящую из разобщенных фибрillлярных образований коллоидных размеров ($\sim 100 \text{ \AA}$), соединяющих противоположные стенки специфических крейзов [1]. Такого рода системы, как и любые коллоидные системы, термодинамически весьма неустойчивы и способны к значительным перестройкам структуры и изменению физико-химических свойств под воздействием окружающей полимер среды, влияющей в той или иной мере на межфазную поверхностную энергию полимера. Так, удаление или замена AAC в объеме крейзов на другую среду приводит к значительным усадкам высокодисперсного ориентированного полимера, обусловленным коагуляцией фибрillизованного материала [2].

В настоящей работе сделана попытка путем проведения кристаллизации полимера, деформированного в AAC, добиться получения устойчивой и стабильной структуры и изучить влияние условий проведения кристаллизации на физико-химические свойства образцов.

Объектом исследования служила промышленная пленка неориентированного стеклообразного аморфного ПЭТФ толщиной 50 мкм. В качестве AAC, в которой проводили холодную вытяжку ПЭТФ, использовали *n*-пропиловый спирт. Вытяжку осуществляли с постоянной скоростью 2 см/мин. Для проведения кристаллизации брали образцы ПЭТФ, высушенные после деформирования в AAC в изометрических условиях для предотвращения усадки в вакуумном шкафу в течение 3 сут. Кристаллизацию осуществляли как под действием растворителей ацетона и диоксана при комнатной температуре, так и при отжиге в течение 2 ч при 140°. После кристаллизации образцы отмывали в проточной и кипящей воде для удаления растворителей из объема материала. Для изучения структуры и свойств ПЭТФ, деформированного в AAC, методом проницания жидкостей были использованы серийно выпускаемые НТО АН СССР мембранные ячейки ФМ02 и изготовленные в лаборатории металлические ячейки для высоких давлений прямоточного типа. Образцы для исследования методом проницания жидкостей вырезали вырубным ножом в виде кругов диаметром 25 и 35 мм. Термограммы закристаллизованных образцов ПЭТФ получены методом ДСК на калориметре фирмы «Du Pont 1090». Морфологию полученных образцов изучали в сканирующем электронном микроскопе фирмы «Hitachi» HSM-500. Образцы для исследования получали методом хрупкого скола параллельно оси растяжения полимера при температуре жидкого азота, далее по стандартной методике напыляли золотом. Все эксперименты проводили при комнатной температуре. В работе использовали химические реагенты квалификации х.ч. или ч.д. без дополнительной очистки.

Известно, что аморфный стеклообразный ПЭТФ является кристаллизующимся полимером [3]. Кристаллизацию аморфного ПЭТФ, деформированного в *n*-пропаноле и высущенного с фиксированными размерами, проводили различными способами: часть образцов была закристаллизована отжигом в течение 2 ч при 140°, другая — под действием растворителей при комнатной температуре: ацетона и диоксана. На рис. 1 (кривая 1) изображена термограмма аморфного стеклообразного ПЭТФ, деформированного в *n*-пропаноле на 50% и высущенного в изометрических условиях. Хорошо видны пики, соответствующие процессам расстекловывания, холодной кристаллизации и плавления полимера. На рис. 1 (кривая 2) показана термограмма тех же образцов ПЭТФ, но уже после проведения кристаллизации. Отсутствие на термограммах пиков, соответствующих процессам холодной кристаллизации, свидетельствует о том, что полученные образцы закристаллизованы в максимальной степени.

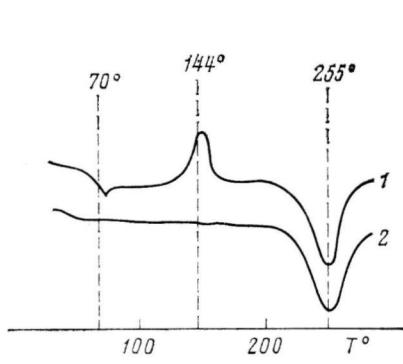


Рис. 1

Рис. 1. Кривые ДТА для образцов ПЭТФ, деформированных в *n*-пропаноле на 50% и высушенных в изометрических условиях (1) или закристаллизованных в различных условиях после высушивания в изометрических условиях (2)

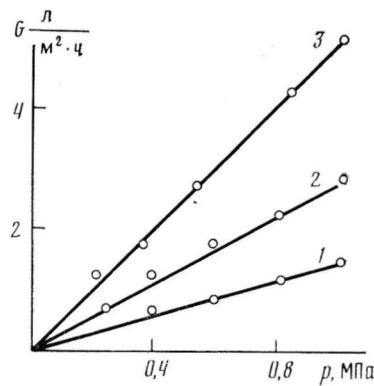


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость проницаемости G воды от давления p через образцы ПЭТФ, деформированные в *n*-пропаноле на 50%, высушенные в изометрических условиях и закристаллизованные под действием диоксана (1), ацетона (2) или при отжиге в течение 2 ч при 140° (3)

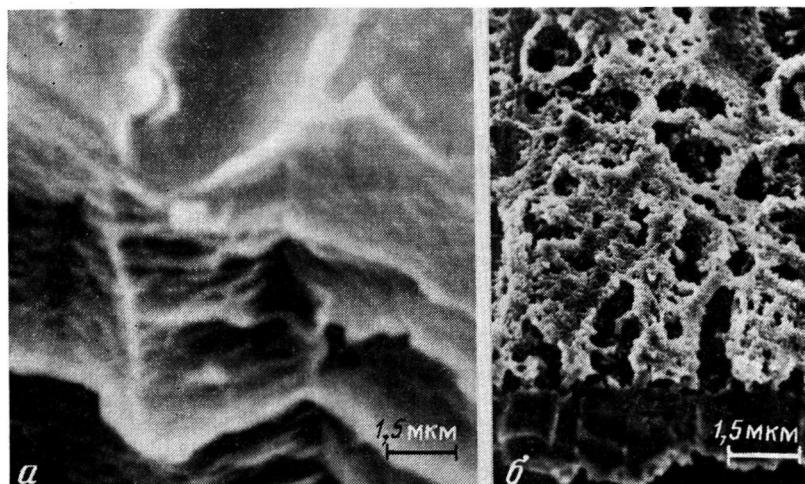


Рис. 3. Электронные микрофотографии образцов ПЭТФ, деформированных в *n*-пропаноле и высушенных в изометрических условиях, до (а) и после проведения кристаллизации (б)

На рис. 2 представлены зависимости величины потока воды через образцы ПЭТФ, закристаллизованные различными способами после деформации в ААС и высушивания с фиксированными размерами. Первое, что следует отметить,— это сам факт появления значительной проницаемости жидкости через все исследуемые образцы после кристаллизации. Достаточно вспомнить [4], что образцы ПЭТФ, высушенные после деформирования в ААС с фиксированными размерами, в диапазоне давлений до 3,0 МПа по воде проницаемы не были. Для изучения морфологии полученных образцов были проведены электронно-микроскопические исследования. На рис. 3 приведены электронные микрофотографии образцов ПЭТФ, деформированных в ААС на 50% и высушенных с фиксированными размерами, до (а) и после (б) кристаллизации. Хорошо видно, что в первом случае внутренняя пористая структура образца изолирована от окружаю-

щего пространства тонкой плотной пленкой, образующейся при удалении ААС. Удаление ААС из объема крейзов сопровождается интенсивным процессом коагуляции фибрилл, причем в поверхностном слое этот процесс протекает с образованием сплошной пленки толщиной до нескольких микрон. Следовательно, чтобы проникнуть через подобную «асимметричную» мембрану, жидкости необходимо дважды преодолеть плотнокоагулировавший слой фибрилл.

На электронных микрофотографиях закристаллизованных образцов ПЭТФ (рис. 3, б) видно, что образец и после кристаллизации сохраняет пористую внутреннюю структуру крейзов, однако обнаружить открытые поры на поверхности образца не удалось. По-видимому, поток жидкости через закристаллизованный высокодисперсный ориентированный ПЭТФ обусловлен тем, что кристаллизация полимера под действием температуры и растворителей приводит к образованию в плотном поверхностном слое сконгелировавших фибрилл открытых микродефектов очень малого размера, не обнаруживаемых с помощью сканирующего электронного микроскопа.

На рис. 2 видно, что в выбранном интервале рабочих давлений зависимость величины потока протекающей через образец жидкости от приложенного давления носит линейный характер, т. е. подчиняется закону Пуазейля. Расчитанные по уравнению Пуазейля с учетом экспериментально найденного значения общей пористости мембран параметры пористой структуры образцов ПЭТФ, закристаллизованных после деформирования в ААС в различных условиях (средний эффективный радиус пор r и среднее эффективное количество пор, приходящееся на единицу поверхности мембраны), приведены ниже.

Условия кристаллизации	$T=140^\circ$	Ацетон	Диоксан
$d, \text{ нм}$	10,0	2,5	1,5
$n \cdot 10^{-10}, \text{ см}^{-2}$	2,5	200	1000

Видно, что при переходе от образцов, закристаллизованных под действием температуры, к образцам, закристаллизованным под действием диоксана, r уменьшается, а n увеличивается. Известные из литературы значения общей растворимости диоксана наиболее близки к значению общей растворимости S ПЭТФ ($S=10,7$ и $10,01$ для ПЭТФ и диоксана соответственно) [3], чем, вероятно, можно объяснить образование при кристаллизации большого числа пор малого диаметра. При кристаллизации под действием ацетона ($S=9,75$) и под действием температуры процесс кристаллизации протекает значительно медленнее, что приводит к укрупнению и коалесценции открытых пор в поверхностном слое, а следовательно, и уменьшению их общего количества. Таким образом, проведение кристаллизации в различных условиях позволяет получать мембранны с различными параметрами пористой структуры на основе одного и того же исходного материала.

Приведенные выше результаты наглядно свидетельствуют о том, что условия проведения кристаллизации под действием температуры или растворителей существенно влияют на структуру и свойства высокодисперсного ориентированного полимера. Таким образом, проведение кристаллизации в различных условиях дает широкие возможности направленного регулирования параметров пористой структуры полимеров, деформированных в ААС. Так, проведение кристаллизации при отжиге или под действием растворителей дает возможность получения механически прочных, стабильных во времени и, что особенно важно с медицинской точки зрения, термически стойких полимерных разделительных мембран. Изменение температуры кристаллизации и химической природы используемых растворителей позволяет получать разнообразные структурные модификации полимера со своим комплексом физико-химических свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984. 192 с.
2. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 7. С. 1610.
3. Rebenfeld L. B., Makarevicz P. J., Weigman H. D., Wilkes G. L. // J. Macromolec. Sci. Rev. Macromol. Chem. 1976. V. 15. № 2. P. 279.
4. Волынский А. Л., Козлова О. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2230.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
5.V.1988

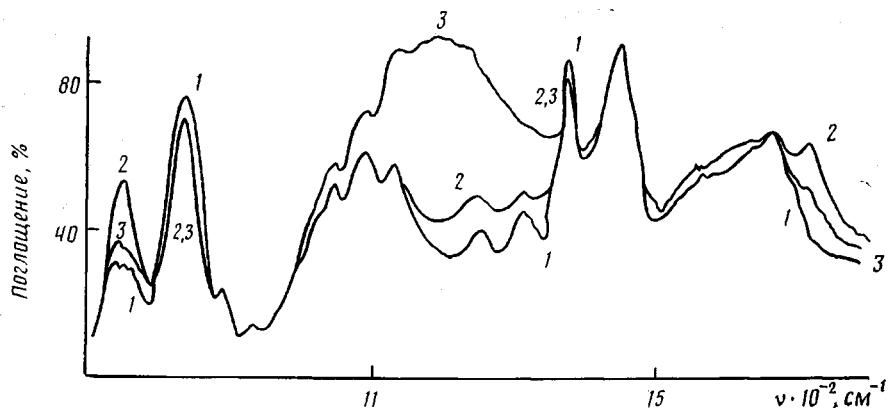
УДК (64+183):678.061

ПОВЕРХНОСТНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ НАТУРАЛЬНОГО ЛАТЕКСА

Вайсман А. М., Скок В. М., Соловьева Т. С.,
Туторский И. А., Хомяков А. В.

Отечественная промышленность выпускает в большом ассортименте резиновые изделия медицинского назначения, значительная часть которых изготавливается из натурального латекса (НЛ). Такие изделия имеют ровную и гладкую поверхность, но при перемещении по внутренним тканям и слизистым оболочкам человека возникает значительное трение, которое осложняет эксплуатацию изделий. Одним из путей снижения коэффициента трения пленок, полученных из НЛ, является метод поверхностной модификации [1, 2], включающий обработку подложки в тлеющем разряде (ТР), нанесение фтороганического подслоя и наращивание пленки из суспензии фторопласта Ф-4Д.

Исследование ИК-спектров МНПВО пленок из НЛ в процессе постадийной поверхностной модификации показало (рисунок), что после обработки исходной пленки в ТР в среде остаточных газов происходит окисление поверхностных слоев (полоса 1710 см^{-1}) и, по всей видимости, образование цис-бутадиеновых структур за счет отщепления метильных групп (полосы 740 и 1370 см^{-1}). После обработки пленок из НЛ в ТР, содержащем фторированные спирты, на поверхности образуется фтороганическая пространственно спитая пленка, о чем свидетельствует мощная



ИК-спектры (МНПВО) пленок из исходного НЛ (1), после обработки в ТР в среде остаточных газов (2) и в среде фторированных спиртов (3)