

УДК 541.64:532.72

© 1990 г. Е. П. Агеев, Н. Л. Струсовская, Н. Н. Матушкина

ТРАНСМЕМБРАННЫЙ ПЕРЕНОС ЖИДКОСТЕЙ, ОСЛОЖНЕННЫЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ ПОЛИМЕРА

Обсуждены основные черты механизма взаимодействия аморфно-кристаллических полимеров (на примере ПЭТФ) с бинарными растворами, один из компонентов которых вызывает кристаллизацию полимера.

Подавляющее большинство полимерных мембран является инертными перегородками, обладающими избирательной проницаемостью, и лишь в некоторых случаях функциональные группы, входящие в состав полимера, из которого сформирована мембрана, могут инициировать химические превращения пенетрантов [1]. Другой путь активного влияния на массо-перенос состоит в изменении свойств мембраны в результате ее структурных превращений. Одним из процессов структурных перестроек является кристаллизация полимера под действием жидкостей, параметры растворимости которых близки к параметру растворимости полимера.

Известную способность полимеров кристаллизоваться с увеличением свободного объема [2–4] никак не использовали для создания разделятельных мембран. Более того, неоднократно отмечали [5, 6], что возрастание степени кристалличности уменьшает проницаемость мембран, и этим как бы предупреждали о бесперспективности исследований в данном направлении. Действительно, плотность кристаллической фазы обычно выше, чем аморфной, поэтому кристаллизация снижает долю свободного объема и соответственно коэффициенты трансмембранных переноса. Однако нельзя исключить возможность реализации прямо противоположной ситуации: увеличения проницаемости кристаллизующихся мембран. Дело в том, что локальное возрастание плотности полимера, снижающее величину трансмембранного потока, только одна сторона процесса. Другая состоит в изменении свойств аморфных областей. Локальное возрастание плотности вследствие появления кристаллической фазы в ряде случаев возможно лишь при локальном разрывлении (уменьшении плотности) аморфных областей, что приводит к образованию микрогетерогенной дефектной структуры полимера.

В предыдущих работах [7–11] подбором природы жидких систем и условий их контакта с пленками из ПЭТФ процессы набухания, кристаллизации и релаксации пытались отрегулировать таким образом, чтобы свободный объем в итоге увеличивался.

В данной работе обобщен экспериментальный материал и сформулированы основные особенности механизма модификации ПЭТФ обработкой растворами, содержащими кристаллизующий полимер растворитель.

Исследовали аморфно-кристаллический ПЭТФ со средней ММ $2,3 \cdot 10^4$, толщиной 50–60 мкм, с разнотолщинностью ± 5 мкм и исходной степенью кристалличности 26–30% (по ИК-спектрам). Проницаемость определяли в процессе испарения через мембрану по методике [8]. Степень набухания определяли весовым методом. Изменение структуры полимера регистрировали спектрофотометрами UR-20 и «Specord IR-75» в интервале волновых чисел $(7,5-10,5) \cdot 10^{-4}$ м⁻¹ по изменению содержания транс-изомера, а также с помощью электронного микроскопа «Tesla BS-413» по методике [8]. Электронное увеличение составляло $1,7 \cdot 10^4$. Оценку эффективности воздействия сред на полимер проводили по степени изменения величины разрушающего напряжения пленок при комнатной температуре на разрывной машине типа «Instron» по методике [12], при скорости растяжения 31 мм/мин. Поверхностное напряжение рассчитывали по стандартной методике.

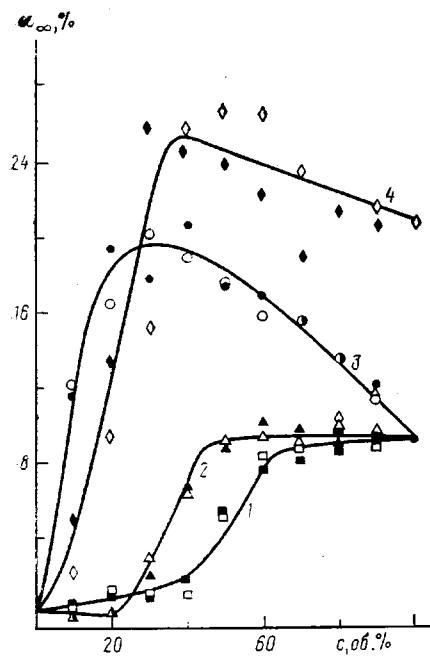


Рис. 1

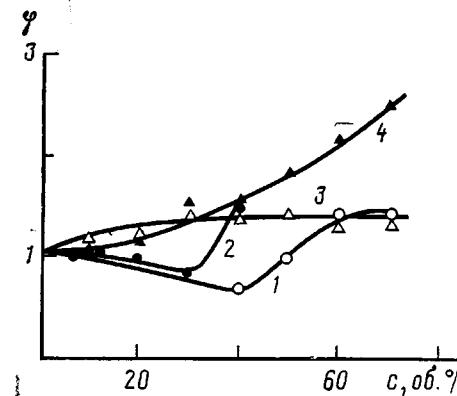


Рис. 2

Рис. 1. Изменение степени набухания α_∞ ПЭТФ в зависимости от концентрации раствора. Здесь и на рис. 2 и 3 данные для систем ацетон – вода (1), ацетон – изопропанол (2), ацетон – четыреххлористый углерод (3) и диоксан – четыреххлористый углерод (4)

Рис. 2. Изменение относительной степени кристалличности ϕ ПЭТФ в зависимости от концентрации раствора (по данным ИК-спектроскопии)

Выбор раствора был основан на сопоставлении параметров растворимости δ отдельных растворителей и ПЭТФ ($\delta=21,9 \cdot 10^3$ (Дж/м³)^{1/2}). По этому критерию ацетон ($\delta=19,9$ (Дж/м³)^{1/2}) и диоксан ($\delta=20,7$ (Дж/м³)^{1/2}) были взяты в качестве кристаллизующих (активных) компонентов, а четыреххлористый углерод ($\delta=17,7$ (Дж/м³)^{1/2}), гексан ($\delta=15,0$ (Дж/м³)^{1/2}), изопропанол ($\delta=29,7$ (Дж/м³)^{1/2}) и вода ($\delta=-47,9$ (Дж/м³)^{1/2}) в качестве неактивных компонентов. Применили вещества квалификации ч.д.а. и х.ч. Эксперименты проводили при 293 К.

Условно изученные бинарные растворы по отношению к ПЭТФ можно разделить на группы А и В, руководствуясь качественно различными характеристиками концентрационных кривых набухания (рис. 1), степени кристалличности (рис. 2) и проницаемости в процессе испарения (рис. 3). К группе А относятся водные растворы ацетона и диоксана, а также ацетоновые растворы изопропанола. Для них имеет место отрицательное отклонение степени набухания от аддитивности при малых концентрациях активного компонента, скачкообразный рост степени кристалличности и экстремумы на кривых проницаемости.

К группе В относятся системы ацетон – четыреххлористый углерод, диоксан – четыреххлористый углерод и диоксан – гексан. Для нее наблюдаются положительное отклонение степени набухания от аддитивности и плавный ход кривых степени кристалличности и проницаемости.

По характеру взаимодействия ПЭТФ с растворами группы А можно выделить четыре качественно различные области концентрации (рис. 4). Рассмотрим для примера поведение системы ПЭТФ – ацетон – изопропанол.

Область I соответствует сохранению фазового состава и физического состояния полимера, постоянству степени кристалличности, а величина равновесной степени набухания $\alpha_\infty < 1\%$. С ростом концентрации ацетона падает предел прочности σ_p полимера (рис. 5) и возрастает проницаемость. Это обусловлено тем, что при сорбции в полимере возникают локальные нестационарные напряжения, достигающие на начальной стадии величины, превышающей прочность полимера. Внутренние напряжения в

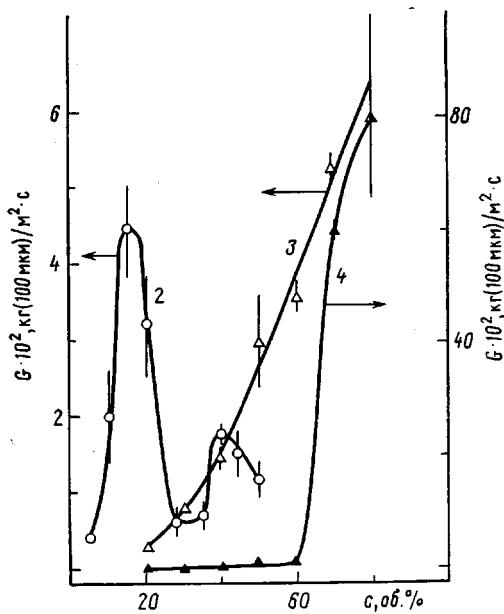


Рис. 3. Изменение проницаемости G через пленку ПЭТФ в расчете на стандартную толщину 100 мкм в зависимости от концентрации раствора

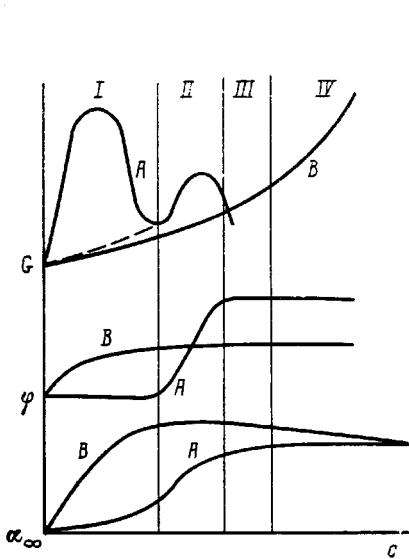


Рис. 4

Рис. 4. Схема изменения свойств ПЭТФ в зависимости от состава раствора
Рис. 5. Концентрационная зависимость предела прочности σ_p при растяжении ПЭТФ для систем ацетон – изопропанол (1) и ацетон – вода (2)

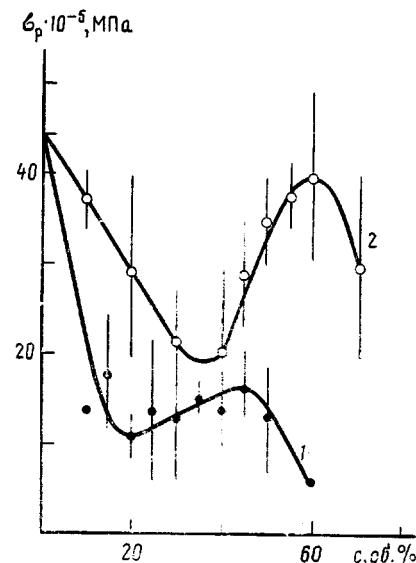


Рис. 5

мемbrane вызывают появление микротрещин и микродефектов, которые в данной системе наблюдаются визуально. Наличие микродефектов частично изменяет характер трансмембранныго переноса. Наряду с активированной диффузией возникает фазовая и поверхностная диффузия, приводящие к росту проницаемости полимерной мембраны. Дальнейшее увеличение концентрации активного растворителя в этой области приводит к возрастанию степени набухания ($\alpha_\infty \approx 1\%$), снижению доли ненабухшей части полимера, уменьшению внутренних растягивающих напряжений в набухших областях до величин, не превышающих предел прочности полимера. Поэтому дефекты не образуются, и проницаемость падает.

Проницаемость ПЭТФ по отношению к индивидуальным веществам

Растворитель	Проницаемость $G \cdot 10^2$, кг(100 мкм)/м ²		
	через аморфную пленку	через пленку, обработанную 25 об.% водно-диоксановым раствором	через пленку, обработанную 50 об.% водно-ацетоновым раствором
Вода	0,25	1,88	0,95
Этиловый спирт	0,22	5,07	1,37
Пропиловый спирт	0,44	0,90	0,78
Гексан	0,22	5,26	7,67
Четыреххлористый углерод	10,84	94,42	140,00

Область II соответствует дальнейшему повышению степени набухания ($\alpha_{\infty} \approx 8\%$), переходу ПЭТФ вследствие снижения температуры стеклования в высокоэластическое состояние и началу кристаллизации. Перераспределение вещества в объеме полимерной матрицы при кристаллизации также генерирует внутренние напряжения в ПЭТФ, приводящие к локальному разрушению материала. Результатом является повторный рост проницаемости (рис. 3). В зависимости от концентрации активного растворителя в рассматриваемой области на электронных микрофотографиях проявляется структура разной морфологии. Например, в системе ПЭТФ — ацетон — вода возрастание концентрации ацетона сопровождается переходом от крупных дефектных ламелярных кристаллов до мелкосферолитной структуры. Это обстоятельство приводит к уменьшению трансемембранныго потока.

Область III соответствует достижению наибольшей степени кристалличности при сохранении целостности материала. В области IV количество мелких сферолитов растет, и материал разрушается.

Для каждой системы концентрационные границы областей индивидуальны. Кроме того, поведение системы полимер — раствор низкомолекулярной жидкости определяется в том числе и структурой раствора. Например, в системе ПЭТФ — ацетон — вода наиболее низкие значения величины α_{∞} и отсутствие кристаллизации в растворах, содержащих <40 об.% активного растворителя, объясняются тем, что ацетон прочно связан сеткой ассоциатов воды. Разрушение этой сетки начинается с 40 об.% ацетона и сопровождается ростом вязкости раствора вследствие возникновения водородных связей (ОН...ОН, СО...ОН) [15].

Для поведения растворов группы В характерны перевод ПЭТФ в высокоэластическое состояние при малых концентрациях активного компонента, т. е. фактически вырождение области I, в которой полимер, контактируя с жидкостью, продолжает оставаться в стеклообразном состоянии. Для этих систем развито внутриструктурное набухание, увеличивается кинетическая подвижность полимерных цепей, что облегчает протекание релаксационных процессов. Эти обстоятельства приводят к плавному росту степени кристалличности и монотонному возрастанию проницаемости с увеличением концентрации лучше сорбируемого компонента.

Обработка пленок из ПЭТФ растворами кристаллизующих полимер компонентов, как следует из таблицы, является простым способом модификации структуры, приводящей к росту проницаемости.

Таким образом, главной причиной образования дефектной структуры ПЭТФ и интенсификации трансемембранныго переноса является локальное проявление эффекта Ребиндера, которому способствует наличие внутренних растягивающих напряжений, локально превышающих прочность материала, пониженнную присутствием ПАВ, и слаборазвитые релаксационные процессы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Заболоцкий В. И., Гнусин Н. П., Шельдышов Н. В. // Электрохимия. 1985. Т. 21. № 7. С. 912.
2. Desai A. B., Wilkes G. L. // J. Polymer Sci. Symp. 1974. № 6. Р. 291.
3. Lawton E. L., Cates D. M. // Text. Res. J. 1978. V. 48. № 8. Р. 478.

4. Khan A. H., Venkatesh G. M. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1981. V. 19. № 4. P. 589.
5. Дытнерский Ю. И. Мембранные процессы разделения жидких смесей. М., 1975. 232 с.
6. Рейтингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М., 1974. 270 с.
7. Агеев Е. П., Струсовская Н. Л., Цимоев Г. Ф. А. с. 715591 СССР // Б. И. 1980. № 6.
8. Агеев Е. П., Неверов А. Н., Струсовская Н. Л. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1982. Т. 23. № 2. С. 75.
9. Агеев Е. П., Струсовская Н. Л. // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 1984. Т. 25. № 6. С. 605.
10. Агеев Е. П., Струсовская Н. Л. // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия, 1985. Т. 26. № 4. С. 371.
11. Струсовская Н. Л., Матушкина Н. Н., Агеев Е. П. // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 1988. Т. 29. № 1. С. 39.
12. Синевич Е. А., Огородов Р. П., Бакеев Н. Ф. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 212. № 6. С. 1383.
13. Зуев Ю. С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред. М., 1972. 32 с.
14. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976. 416 с.
15. Белоусов В. П., Панов М. Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л., 1983. 264 с.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
10.01.89

Ye. P. Ageev, N. L. Strusovskaya, N. N. Matushkina

**TRANSMEMBRANE TRANSFER OF LIQUIDS COMPLICATED
WITH CRYSTALLIZATION OF A POLYMER**

S u m m a r y

The mechanism of interaction of amorphous-crystalline polymers (PETP) with binary solvents one of the components of which results in crystallization of a polymer is discussed.