

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wagner H. L. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1985. V. 14. № 4. P. 1101.
2. Рафиков С. Р., Будгов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М., 1978. С. 192.
3. Fox T. J., Flory P. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1951. V. 73. № 5. P. 1909.
4. Einaga Y., Miyaki Y., Fujita H. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1979. V. 17. № 10. P. 2103.
5. Krigbaum W. R., Flory P. J. // J. Polymer Sci. 1953. V. 11. № 1. P. 37.
6. Bawn C. E., Freeman R. F. J., Kamaliddin A. R. // Trans. Faraday Soc. 1950. V. 46 № 336. P. 1107.
7. Yamamoto A., Fujii M., Tanaka G., Yamakawa H. // Polymer J. 1971. V. 2. P. 799.
8. Nakata M. // Makromolek. Chem. 1971. B. 149. S. 99.
9. Papazian L. A. // Polymer. 1969. V. 10. № 6. P. 399.
10. Oth J., Desreux V. // Bull. Soc. Chim. Belg. 1954. V. 63. P. 285.
11. Benoit H., Grubisic Z., Rempp P., Decker D., Zillox J. // J. Chem. Phys. 1966. V. 63. P. 1507.
12. Boni K. A., Sliemers F. A., Stickney P. B. // J. Polymer Sci. A-2. 1968. V. 6. № 8. P. 1567.
13. Aharoni S. M. // J. Appl. Polymer Sci. 1977. V. 21. № 5. P. 1323.
14. Меньшов В. М., Коршак В. В., Тимофеева Г. И., Павлова С. А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 8. С. 1766.
15. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964. С. 129.

Государственный научно-исследовательский
институт химии и технологии элементо-
органических соединений

Поступила в редакцию
17.12.90

УДК 541.64:539.3

© 1991 г. Л. А. Ершова, Л. Б. Дубилирер, В. И. Кириченко,
А. Ш. Гойхман, Г. К. Мышко, В. К. Осокина

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛЫХ ВОЛОКОН ИЗ ПОЛИ-4-МЕТИЛПЕНТЕНА-1 В ПРОЦЕССЕ ОДНООСНОЙ ДЕФОРМАЦИИ В АДСОРБЦИОННО-АКТИВНЫХ СРЕДАХ

Исследовано влияние условий деформации и термической стабилизации на структуру и свойства мембран в форме полых волокон на основе поли-4-метилпентена-1. Показана возможность получения газоразделительных мембран в форме полых волокон со стабильной микропористой структурой путем деформирования сформованных из расплава поли-4-метилпентена-1 полых волокон в контакте с адсорбционно-активными жидкостями и последующей термической стабилизации структуры.

Эффект образования микротрещин (крейзов) при деформировании полимеров в контакте с адсорбционно-активными средами (AAC) [1, 2] в настоящее время изучен весьма детально на примере целого ряда полимеров [3–8]. Полимеры, деформированные в жидких AAC, представляют собой высокодисперсную пористую систему, состоящую из разобщенных фибриллярных образований коллоидных размеров (100 Å), соединяющих противоположные стенки специфических трещин – крейзов. В ряде работ была показана возможность улучшения характеристик проницаемости полимерных мембран в форме пленок или волокон путем образования субмикропористой структуры при их деформации в различных средах [7, 9–11]. Наблюдаемые эффекты позволяют ожидать прироста производительности мембран без существенного снижения селективности в случае технологической реализации процесса деформирования полых волокон из

Таблица 1

Степень набухания полых волокон из ПМП в жидких средах

Среда набухания	Степень набухания, вес.%	Параметр растворимости δ^* , $(\text{кал}/\text{см}^2)^{1/4}$ [14—16]
Вода	2,8	23,4
Раствор этанола в воде (50 об.%)	2,6	—
Этанол	3,2	13,0
Этиленгликоль	3,4	16,1
<i>n</i> -Пропанол	5,0	11,9
Ацетон	4,4	9,7
<i>n</i> -Гептан	35,9	7,6
Четыреххлористый углерод	238,0	7,8

* Параметр растворимости ПМП $\delta = 10,0 \left(\frac{\text{кал}}{\text{см}^2} \right)^{1/4}$, рассчитывали по методу аддитивности групповых вкладов [14—16].

полимеров в различных средах. В случае генерирования сквозной пористости материал полых волокон может служить подложкой при создании композиционных мембран путем нанесения тонкого слоя другого полимера любым известным способом или имплантацией в поры соединений, являющихся по существу мембранный фазой, или иммобилизованных жидких мембран путем импрегнирования жидкой фазы в поры.

Настоящая работа посвящена изучению процесса деформации полых волокон из поли-4-метилпентена-1 (ПМП) в контакте с ААС и влиянию условий деформации и последующей термической стабилизации на структуру и свойства мембран в форме полых волокон. Проведение таких исследований имеет целью добиться получения стабильной микропористой структуры материала полых волокон, сформованных из расплава ПМП и подвергшихся продольному деформированию в контакте с ААС, и определить технологические потенциальные возможности данного способа модифицирования мембран.

Объектом исследования служили полые волокна из ПМП [12]: *TPX*, марка RT-18; $M_w = 170 \cdot 10^3$; $M_w/M_n = 6,3$; $I_s = 26,0$ г/10 мин (533 К, 5 кГс).

ПМП является перспективным мембранным материалом для процессов обогащения воздуха кислородом или концентрирования азотом (автономные системы генерирования азота и получения обогащенного кислородом воздуха) [13]. Этот полимер имеет сравнительно высокие характеристическую проницаемость P_{O_2} и селективность проницаемости P_{O_2}/P_{N_2} , высокую механическую прочность (предел прочности на разрыв 23,5 МПа), высокую температуру размягчения (446 К) и обладает способностью к переработке экструзией расплава ($T_{pl} = 508 - 513$ К) [12]. Полые волокна (наружный диаметр $57,2 \pm 0,3$ мкм; толщина стенки $13,8 \pm 0,3$ мкм) формировали из расплава ПМП при 568 ± 2 К, скорости истечения расплава $14,4 \text{ см}^3/\text{мин}$ через кольцевое сечение С-образных формующих элементов фильтры с площадью поперечного сечения отверстия $0,4 \text{ мм}^2$. Скорость приема полого волокна составила 500 м/мин. При формировании полые волокна подвергали фильтрной вытяжке до 17 000 %. Полые волокна, сформованные из расплава ПМП, имели гомогенную стенку и характеризовались коэффициентами проницаемости: $P_{He} = 59,0 \cdot 10^{-10}$, $P_{O_2} = 20,0 \cdot 10^{-10}$, $P_{N_2} = 4,6 \cdot 10^{-10}$ ($\text{nsm}^3 \cdot \text{см}/(\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{см Hg})$.

Выбор ААС, в которой производили холодную вытяжку полых волокон из ПМП, определялся как по критериям минимального набухания [2] и совместимости, так и существенным снижением предела вынужденной эластичности [2, с. 57], регистрируемого на кривых нагрузка — удлинение (табл. 1, рис. 1).

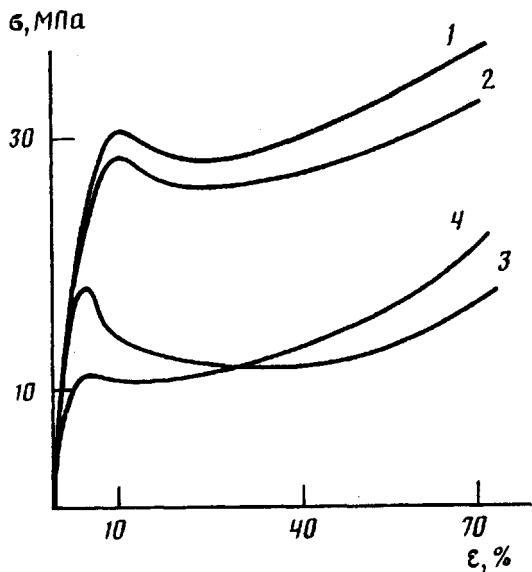


Рис. 1. Кривые растяжения полых волокон ПМП на воздухе (1), в воде (2), *n*-пропаноле (3) и в ацетоне (4)

Анализ данных табл. 1 показывает, что оптимальные среды для осуществления крейзообразования при деформировании — это вода и спирты (или их водные растворы), так как при достаточно низких степенях набухания параметр взаимодействия, характеризующий интенсивность эффекта Ребиндера, в них достаточно высок. Менее полярные среды, такие, как *n*-гептан, тетрахлорид углерода, менее пригодны, так как вызывают интенсивное набухание, что может привести к искажению формы полого волокна и даже закрытию внутреннего канала. Набухание полых волокон осуществляли при комнатной температуре в течение 30 сут. Кривые нагрузка — удлинение получали с помощью динамометра ZT фирмы «VEBTIR» при растяжении полых волокон с постоянной скоростью 10%/мин.

Согласно работам [1, 2], при вытяжке полимеров в контакте с ААС, в которых ненагруженный полимер набухает незначительно, не происходит разрыва химических связей. В этом случае образуются микропустоты, характерные для структуры микротрецин, вследствие раздвигания цепей макромолекул. Представленные на рис. 1 кривые показывают, что ААС оказывает на механические свойства полых волокон из ПМП заметное влияние: предел вынужденной эластичности при деформации в ацетоне, *n*-пропаноле в сравнении с деформацией на воздухе снижается на 63 и 41% соответственно. Можно полагать, что приведенные в табл. 1 жидкости, в которых набухание ПМП составляет 2—7%, должны приводить к проявлению эффекта Ребиндера и могут быть использованы в качестве ААС для деформации полых волокон. Роль ААС состоит в облегчении развития деформации путем локализованной пластификации в центрах зарождения микротрецин.

Вытяжку полых волокон на воздухе или в контакте с жидкой средой осуществляли на лабораторном стенде при комнатной температуре со скоростью 3,7 м/мин.

Выбор степени деформации для получения полых волокон с улучшенными характеристиками проницаемости определялся, с одной стороны, появлением достаточного числа субмикропор ($\varepsilon=10\%$) в стенке полых волокон [1, 4], а с другой стороны, переходом через ту область деформа-

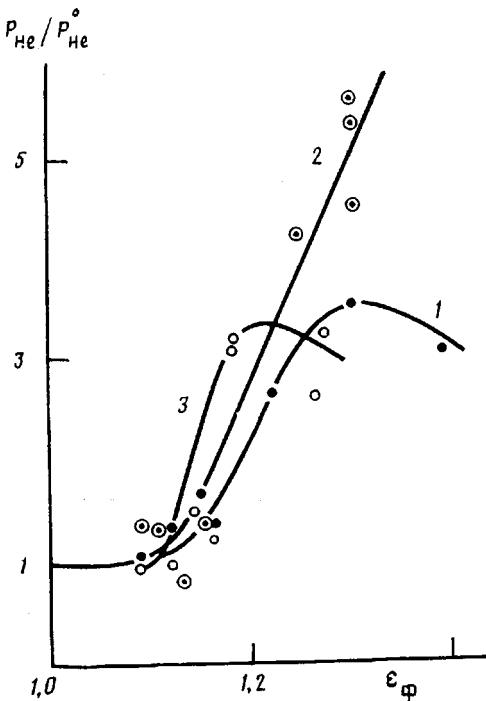


Рис. 2. Зависимость относительной проницаемости полых волокон по гелию от степени деформации на воздухе (1), в ацетоне (2) и в воде (3)

ции, внутри которой возможны активные релаксационные процессы, приводящие к обратным эффектам: появлению коллапса пор и некоторой потере механической прочности. Анализ диаграмм растяжения (рис. 1) показал, что практически для всех ААС при $\epsilon > 10\%$ полимер переходит за область гуковской и за предел вынужденной эластической деформации.

Фактическую степень деформации полых волокон оценивали по соотношению

$$\epsilon_\Phi = \frac{(d_n^0)^2 - (d_{vn}^0)^2}{d_n^2 - d_{vn}^2}, \quad (1)$$

где d_n^0 , d_{vn}^0 — наружный и внутренний диаметры поперечного сечения исходного полого волокна; d_n , d_{vn} — наружный и внутренний диаметры поперечного сечения полого волокна, подвергшегося деформации в контакте с ААС.

Геометрические размеры полых волокон до и после деформирования измеряли методом оптической микроскопии по полученным с помощью микротома поперечным срезам в направлении, перпендикулярном к оси волокна. Подвергшиеся деформации в контакте с ААС полые волокна высушивали, подвергали термофиксации, а затем измеряли геометрические размеры поперечного сечения.

Коэффициенты проницаемости Не и N_2 и скорость проницаемости этих газов определяли объемометрическим методом с использованием газоразделительной ячейки в виде пучка полых волокон с общей поверхностью 20–25 см². Селективность проницаемости оценивали по значению идеального фактора разделения.

Раньше было показано [17], что в процессе деформации полого волокна из ПМП в контакте с различными ААС в стенке волокна генерируется система субмикропор. Образование субмикропористой структуры и умень-

Таблица 2

Газопроницаемость полых волокон из ПМП, модифицированных деформацией в ААС и стабилизацией микропористой структуры

Среда деформирования	Условия стабилизации микропористой структуры		Скорость проницания гелия $(P/l) \cdot 10^{-6}$, $\text{см}^3/\text{с} \cdot \text{см Hg}$	Идеальный фактор разделения $(P/l)_{\text{He}}$ $(P/l)_{N_2}$	Изменение скорости проницания гелия в модифицированных полых волокнах P/P_0
	температура, $^{\circ}\text{K}$	продолжительность, ч			
Воздух	273	720	5,1	15,6	1,4
	343	96	12,0	7,6	3,3
Вода	273	720	4,4	12,8	1,2
	343	96	12,4	10,6	3,4
Ацетон	273	720	5,1	13,9	1,4
	343	96	17,8	2,7	4,9
Этанол	273	720	4,3	15,2	1,2
	343	96	26,9	2,24	7,4

шение вследствие этого эффективной толщины мембранны можно рассматривать как один из реальных путей повышения производительности мембран в форме полых волокон.

Сохранение высокой селективности после деформации свидетельствует об отсутствии сквозной пористости, т. е. о достижении эффекта «асимметричной мембранны» вследствие крейзообразования. Таким путем снижается эффективная толщина стенки при сохранении всех преимуществ газоразделения через ПМП.

По известным представлениям [1, 2] процесс растяжения полимера в ААС сопровождается развитием специфической пористой структуры, пронизывающей все его сечение, в результате чего образуется пористый материал с размерами пор порядка нескольких нанометров. Для полых волокон из ПМП методом малоуглового рассеяния рентгеновых лучей была выполнена оценка как минимальных размеров пор (D_{\min} , линеаризация кривой рассеяния в координатах Гинье), так и средних размеров пор (корреляционной длины неоднородности l_p по Породу). Было показано, что при деформации на воздухе вилоть до $\varepsilon=10\%$ субмикроскопические поры не генерируются или генерируются в небольшом количестве. Выше этого значения деформации возникают в ПМП зародышевые поры с характерным размером 2,0–2,4 нм. Деформация в ААС приводит к другому характерному размеру зародышевой поры – 3,4–3,9 нм. Весьма примечательно также практически полное совпадение значений D_{\min} и l_p . Совпадение этих величин указывает на монодисперсность системы субмикропор по размерам.

Экспериментальные данные, представленные на рис. 2, показывают, что изменение проницаемости газов через стенки полых волокон определяется значением фактической деформации и средой, в контакте с которой осуществляли продольную деформацию полых волокон.

Известно, что после снятия напряжения деформации происходит частичная коагуляция высокодисперсного материала, которая макроскопически проявляется в усадке образца (до 90% от величины деформации). Практическое использование микропористых материалов, полученных таким способом, возможно лишь при условии стабилизации генерированной системы пор. С целью поиска режимов стабилизации пористой структуры полые волокна, подвергшиеся деформации в контакте с воздухом, водой, ацетоном и этианолом, выдерживали в изометрических условиях при комнатной температуре в течение 30 сут или подвергали отжигу при температуре 343 К в течение 4 сут ($T_c=303$ К, [12]). Как видно из табл. 2,

условия стабилизации микропористой структуры полых волокон существенно влияют на их структуру и газоразделительные характеристики. Выбор температуры и продолжительности термообработки определяется необходимостью избежать термоокислительной деструкции полимера. Вместе с тем понижение температуры отжига резко увеличивает время обработки, необходимое для достижения необратимого эффекта термофиксации.

Таким образом, продольная деформация полых волокон из ПМП в ААС на 10–30% и последующая термическая фиксация образующейся субмикропористой структуры позволяют эффективно модифицировать их характеристики при использовании в качестве мембранных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Crazing in Polymer* // *Advances Polymer Sci.* 1983. V. 52/53. P. 1.
2. *Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф.* Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984. 190 с.
3. *Kramer E.* // *Polymer Engng Sci.* 1984. V. 29. № 10. P. 76.
4. *Синевич Е. А., Быкова И. В., Бакеев Н. Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 9. С. 1947.
5. *Волынский А. Л., Козлова О. В., Бакеев Н. Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 10. С. 2169.
6. *Волынский А. Л., Козлова О. В., Бакеев Н. Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2230.
7. *Волынский А. Л., Козлова О. В., Соловьева Т. В., Ярышева Л. М., Бакеев Н. Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 12. С. 915.
8. *Ефимов А. З., Щерба В. Ю., Бакеев Н. Ф.* // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 9. С. 715.
9. *Карпова С. Г., Попов А. А., Замков Г. Е.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 297. № 5. С. 1159.
10. *Козлова О. В.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1986. 138 с.
11. Пат. 4664681 США. 1987.
12. *Polymethylpentene «TPX»*. Mitsui Petrochemical Industries, Ltd. Japan, 1986.
13. *Nakagawa T.* // *Chemical Economy and Engineering Review*. 1987. V. 19. № 1/2, 3. P. 32.
14. *Hay K. L.* // *J. Plant Tecgnol.* 1970. V. 42. P. 76.
15. *Ван-Кревелен Д. В.* Свойства и химическое строение полимеров. /Пер. с англ. под ред. Малкина А. Я. М., 1976.
16. *Аскадский А. А., Колмакова Л. К., Таегер А. А., Слонимский Г. Л., Коршак В. В.* // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 5. С. 1004.
17. *Дубилиер Л. Б., Ершова Л. А., Гойхман А. Ш., Мышико Г. К., Литвинов В. Ф., Кириченко В. И.* // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 7. С. 502.

Киевский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института полимерных волокон

Поступила в редакцию
24.12.90