

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Краткие сообщения

Том (Б) 34

1992

№ 11

УДК 541.64:539.2

© 1992 г. С. А. Праценко, А. В. Бильдюкович,
Н. Р. Прокопчук

ВЗАИМОСВЯЗЬ ФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ
ПОЛИМЕРА С ТРАНСПОРТНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ
УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ ПОЛИАМИДНЫХ
МЕМБРАН

Исследованы свойства ультрафильтрационных мембран на основе ароматического полиамида в зависимости от исходного мономерного состава полимерной матрицы. Показано, что наибольшей проницаемостью обладают мембранны с небольшим содержанием *n*-ароматических циклов. Установлена корреляция между структурно-энергетическими параметрами полимера (сегментом Куна, энергией межмолекулярного взаимодействия, структурно-чувствительным коэффициентом в уравнении Журкова) и его способностью к формированию открытопористой структуры активного слоя ультрафильтрационных мембран.

Развитие мембранных методов разделения, обеспечивающих прогресс в микробиологической, фармацевтической, пищевой и других отраслях промышленности, решение экологических проблем в значительной степени зависят от достижений в области получения новых полимерных мембранообразующих материалов. Одним из перспективных классов полимеров для получения ультрафильтрационных мембран являются ароматические полиамиды вследствие их гидрофильности, высокой химической стабильности, устойчивости к действию температур и биологически активных сред.

Изомерное строение молекул ароматических полиамидов оказывает сильное влияние на структуру и свойства полимеров [1]. В настоящей работе изучено влияние мономерного состава полимерной матрицы на свойства ультрафильтрационных мембран из полифениленфталамида, представляющего собой продукт сополиконденсации *n*-, *m*-фенилендиаминов (ФДА) и хлорангидридов изо- и терефталевой кислоты (ХАИК и ХАТК), взятых в различном молярном соотношении, а также предпринята попытка связать независимые физические параметры полимеров с транспортными свойствами получаемых из них мембран.

Ароматические полиамиды получали методом межфазной поликонденсации из указанных выше компонентов по методике¹ [2]. Краткая характеристика полученных полимеров приведена в таблице.

Формование мембран осуществляли из 15%-ных растворов полимеров в ДМАА по мокрому способу. В качестве осадительной ванны использовали воду.

¹ Образцы полимеров синтезированы Ю. А. Федотовым.

Характеристики исследуемых ароматических полиамидов

Поли- мер, №	Количество исходных компонентов для синтеза полиамида, мол. %				Удельная вяз- кость 0,5%- ного раствора в ДМФА с 5% LiCl	Величина сегмента Куна <i>A</i> , нм	$\Delta E_{\text{мв}}$, кДж/моль
	<i>n</i> -ФДА	<i>m</i> -ФДА	ХАТК	ХАИК			
1	25,0	25,0	5,0	45,0	1,00	6,04	45
2	12,5	37,5	25,0	25,0	0,84	6,61	40
3	5,0	45,0	25,0	25,0	0,92	6,04	38
4	12,5	37,5	12,5	37,5	0,94	5,71	37
5	7,5	42,5	12,5	37,5	1,00	5,42	33
6	2,5	47,5	12,5	37,5	0,99	5,16	33
7	7,5	42,5	7,5	42,5	0,82	5,16	32
8	2,5	47,5	7,5	42,5	1,00	4,92	30
9	5,0	45,0	5,0	45,0	0,99	4,92	26
10	2,5	47,5	2,5	47,5	0,96	4,70	25
11	0	50,0	20,0	30,0	0,88	5,42	20
12	5,0	45,0	10,0	40,0	0,83	5,16	—
13	30,0	20,0	25,0	25,0	0,80	8,45	—
14	12,5	37,5	30,0	20,0	0,82	7,05	—
15	0	50,0	0	50,0	—	30,00	—
16	50,0	0	50,0	0	—	4,50	—

Фильтрационные характеристики мембран определяли на мембранным фильтре ФМ02-200 при давлении 0,1 МПа и 25°.

Электронно-микроскопическое изучение структуры пленок проводили на растровом электронном микроскопе РЭМ-100У. Препарирование образцов для микроскопии осуществляли по методике [3].

Энергию межмолекулярных взаимодействий $\Delta E_{\text{мв}}$ оценивали по методу, основанному на соотношении [4]

$$\Delta E_{\text{мв}} = U_0 = E_a, \quad (1)$$

где U_0 — энергия активации механического разрушения полимерного материала, E_a — энергия активации деструкции расплава того же материала по данным термогравиметрии. Расчет U_0 осуществляли по данным температурной зависимости разрушающего напряжения мембран с помощью уравнения

$$U_0 = T_0 R \ln (\tau_{\text{эфф}} / \tau_0) \quad (2)$$

Здесь T_0 — температура, определяемая экстраполяцией линейного участка экспериментальной зависимости $\sigma(T)$ к $\sigma = 0$ [4]; τ_0 — предэкспоненциальный множитель в уравнении Журкова; $\tau_{\text{эфф}}$ — эффективная долговечность, соответствующая условиям разрушения мембран на разрывной машине и определяемая по формуле [5]

$$\tau_{\text{эфф}} = 3,7 \cdot 10^{-2} (T/T_0 - T) \cdot t, \quad (3)$$

где t — время деформации образца до разрыва; T — температура середины интервала, в котором определяется U_0 .

Определение физико-механических свойств мембран проводили на универсальном приборе УМИВ_3 с размером рабочей части 25×4×0,1 мм; скорость растяжения 5 мм/мин. Интервал задаваемых температур составлял 20–48°. Разрушающее напряжение рассчитывали по уравнению

$$\sigma = \sigma_0 (1 + \varepsilon)^{\mu} \quad (4)$$

Здесь σ_0 — прочность в расчете на исходное сечение образца; ε — относительное удлинение, %; μ — коэффициент Пуассона (для ПА — 0,5 [6]).

Рис. 1. Диаграмма фазового состояния системы полифениленфталамид — ДМАА — вода. Здесь и на рис. 4 и 5 номера кривых и точек соответствуют номерам полимеров в таблице

Рис. 2. Зависимость производительности полиамидных мембран по воде от мономерного состава полимера

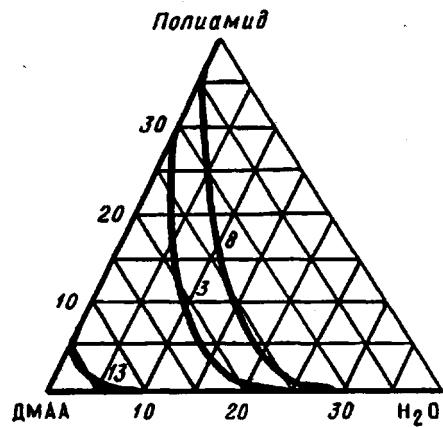


Рис. 1

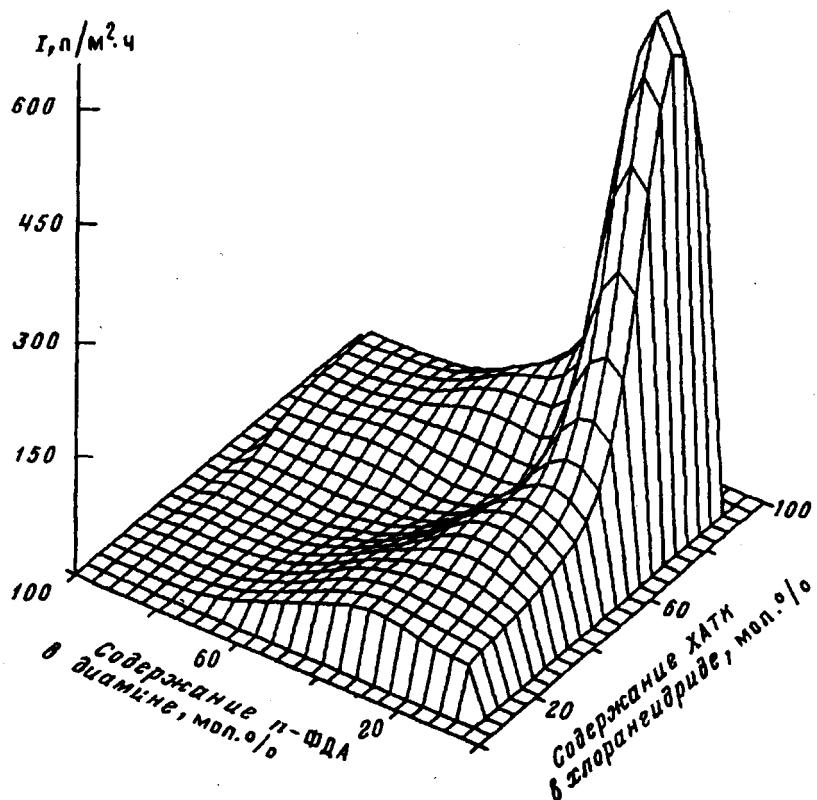


Рис. 2

Значения структурно-чувствительного коэффициента в уравнении Журкова находили по формуле

$$\gamma = U_0 / \sigma^*, \quad (5)$$

где σ^* — значение σ , получаемое экстраполяцией $\sigma(T)$ к $T = 0$ К.

ТГА мембран проводили на дериватографе типа ОД-103 в воздушной среде. Из данных ТГА в температурном интервале 360—420° методом Бройдо по тангенсу угла наклона линий в координатах $\ln(\ln 100/100 -$

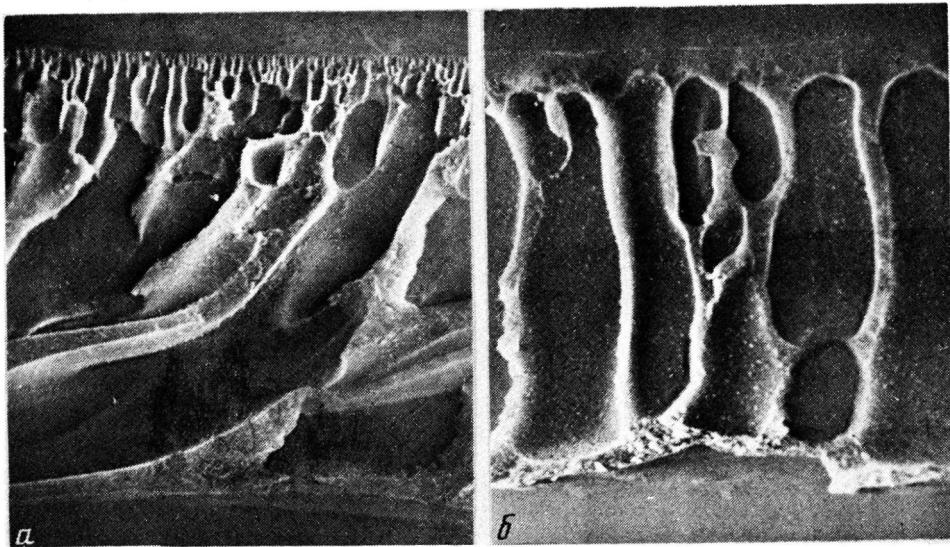


Рис. 3. Микрофотографии поперечного среза полиамидных мембран на основе полимера 8 (а) и полимера 2 (б). $\times 1000$

Δm) — $10^3/T$ определяли значение E_d (Δm — потеря массы образца при текущей температуре).

Проведенные исследования показали, что при переходе от поли-*m*-фениленизофталамида к поли-*n*-фенилентерефталамиду растворимость сополимеров в ДМАА уменьшается и полимеры с суммарным содержанием *n*-фениленовых циклов более 60—70% нерастворимы в ДМАА. Известно, что равновесная жесткость цепи в случае исследуемых полимеров зависит от типа (*пара*- или *мета*-) включения фениленовых циклов в молекулярную цепь. Для *пара*-ароматических полиамидов характерна высокая равновесная жесткость вследствие присущей им конформации «коленчатого вала», при которой все связи вращения взаимно параллельны, хотя и не лежат на одной прямой. В *мета*-ароматических полиамидах ароматические циклы изменяют направление внутримолекулярного вращения, что ведет к свертыванию цепи и резкому уменьшению ее равновесной жесткости. Поли-*m*-фениленизофталамид представляет собой гибкоцепной полимер со спиралевидной конформацией макромолекул. Соответственно сегмент Куна для поли-*n*-фенилентерефталамида A_1 составляет 30,0 нм, для поли-*m*-фениленизофталамида $A_2 = 4,5$ нм [7].

Жесткость макромолекул сополимеров с различным содержанием *n*- и *m*-звеньев имеет промежуточное (относительно гомополимеров) значение, зависящее от молярного содержания компонентов. При этом выполняется правило аддитивности гибкостей

$$1/A_Z = Z/A_1 + (1 - Z)/A_2, \quad (6)$$

где A_Z — сегмент Куна сополимера, $Z = n/(n + m)$ — доля *n*-звеньев. Расчет значений сегмента Куна (таблица) для синтезированных образцов показал, что полимеры с $A_Z = 6,5—7$ нм частично растворимы, а выше 7 нм нерастворимы в ДМАА, что согласуется с литературными данными по влиянию равновесной жесткости цепи на растворимость полиамидов этого типа [7].

На рис. 1 приведены диаграммы фазового состояния системы полииамид — растворитель — осадитель. Как следует из рисунка, уменьшение равновесной жесткости цепи полимера приводит к смещению кривой фазового равновесия в сторону большего содержания осадителя.

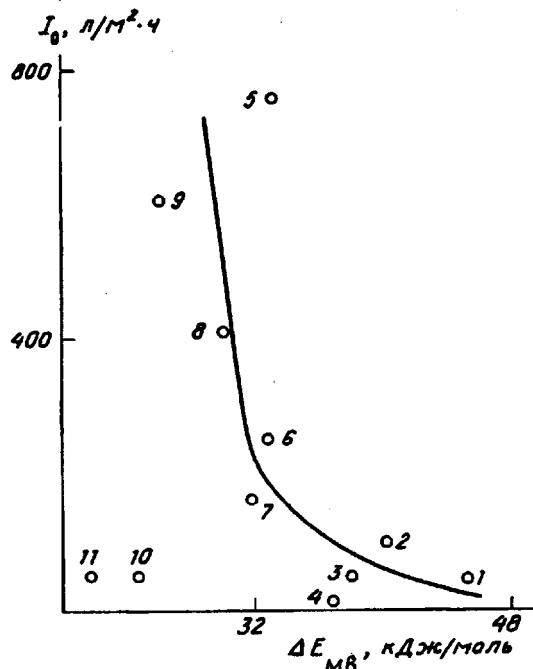


Рис. 4. Взаимосвязь энергии межмолекулярного взаимодействия и проницаемости полиамидных мембран

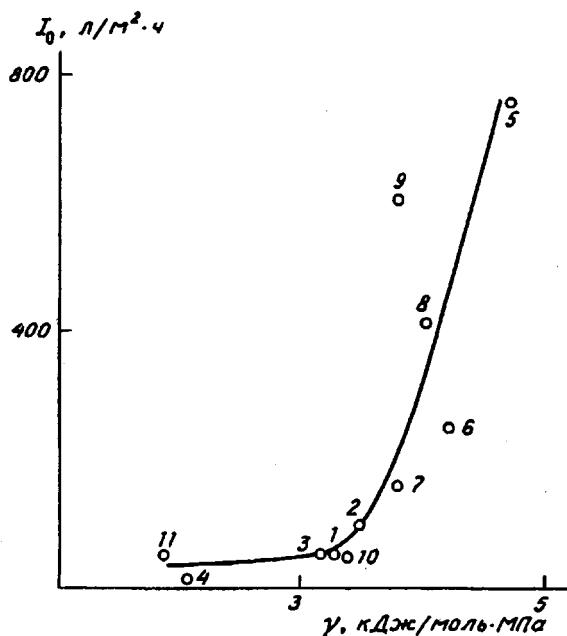


Рис. 5. Зависимость проницаемости мембран по воде от значений структурно-чувствительного коэффициента

Изучение производительности мембран по воде в зависимости от соотношения мономерных звеньев в сополимере (рис. 2) показало, что наибольшей проницаемостью обладают мембранны из ароматических полиамидов с небольшим содержанием *пара*-ароматических циклов. Значения сегмента

Куна для этих сополимеров незначительно отличаются от такового для поли-*m*-фениленизофтalamида и их можно считать гибкоцепными полимерами. При этом вода является для них более мягким осадителем (рис. 1).

Известно, что пористая структура полимерной пленки, образующейся в результате распада полимерной системы на фазы, определяется в основном двумя факторами: соотношением объемов низко- и высококонцентрированных фаз и их физическими свойствами (составом, вязкостью, наличием внутренних напряжений и т. д.) [8]. В свою очередь состав высококонцентрированной фазы зависит от «жесткости» осадителя. Для более мягкого осадителя высококонцентрированная фаза будет обладать более высокой способностью к рассасыванию внутренних напряжений, чем при использовании жесткого осадителя [9]. В последнем случае возможно слияние фрагментов полимерного пространственного каркаса студня в одно целое вследствие его текучести под действием высоких внутренних напряжений с образованием низкопористой структуры конечной пленки. По-видимому, это наряду с изменением качества растворителя и структуры раствора является причиной того, что для сополимеров с повышенным содержанием *n*-звеньев, для которых вода является жестким осадителем, селективный слой мембран становится малопроницаемым или вообще непроницаемым для воды. Следует отметить, что структура пленок, полученных из исследованных сополимеров, типична для ультрафильтрационных мембран и представляет собой тонкий (1–10 мкм) скин-слой, опирающийся на крупнопористую подложку со штифтообразными порами, перпендикулярными поверхности (рис. 3). С повышением жесткости цепи полимерной матрицы наблюдается закономерное возрастание толщины скин-слоя и укрупнение пор в субструктуре, что является следствием увеличения жесткости осадителя [10].

Другим независимым параметром, чувствительным к изменению структуры полимера в твердой фазе, является энергия межмолекулярного взаимодействия, представляющая собой энергию межмолекулярных связей, обусловленную определенным расположением макромолекул в конденсированном состоянии (ориентация, плотность упаковки макромолекул и т. д.). Анализ данных таблицы показывает, что синтезированные образцы ПА существенно различаются по значениям ΔE_{mb} . При уменьшении суммарного содержания *para*-арomaticеских циклов в образцах ΔE_{mb} закономерно снижается. Несмотря на то что ΔE_{mb} является независимым физическим параметром структуры полимерного материала, имеется определенная корреляция между энергией межцепного взаимодействия и гидравлической проницаемостью пленок (рис. 4). Для подавляющего большинства образцов с увеличением значений ΔE_{mb} наблюдается понижение производительности мембран по воде. Выпадают из этой закономерности только полимеры 10 и 11, характеризующиеся отсутствием, либо малым содержанием *n*-фенилендиамина. Принимая во внимание анизотропную структуру полученных мембран, установленная корреляция между энергетическими параметрами полимерной матрицы и ее способностью к формированию открытопористой структуры активного слоя ультрафильтрационных мембран является несколько неожиданной.

Однако более четкая корреляция между производительностью мембран и физическими параметрами полимера наблюдается в случае использования структурно-чувствительного коэффициента γ (рис. 5), который учитывает ΔE_{mb} (уравнения (1) и (5)) и характеризует плотность упаковки полимерных цепей в единице объема материала. Из рис. 5 следует, что по значениям γ исследованные образцы можно достаточно четко разделить на две группы: высокопроницаемые образцы с $\gamma = 3,8–4,7$ кДж/моль·МПа и материалы со значениями структурно-чувствительного коэффициента в пределах 1,9–

3,5 кДж/моль·МПа, которые отличаются незначительной проницаемостью либо вообще непроницаемы для воды.

Таким образом, сопоставление транспортных характеристик ультрафильтрационных мембран на основе ароматических полiamидов и независимых физических параметров исходных полимеров показало наличие определенной взаимосвязи между структурно-энергетическими характеристиками полимера и возможностью формирования в пленках системы взаимопроникающих пор.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов Г. А., Савинов В. М., Соколов Л. Б., Беляков В. И., Маклаков А. И., Миленов Г. Г.//Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 7. С. 1491.
2. Морган П. У. Поликонденсационные процессы синтеза полимеров. Л., 1970. 448 с.
3. Kesting R. E.//J. Macromol. Sci., Chem. 1969. V. 3. P. 157.
4. Прокопчук Н. Р. Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Киев: ИХВС АН УССР, 1989. 34 с.
5. Савицкий А. В., Мальчевский В. А., Санфирова Т. П., Зосин Л. П.//Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 9. С. 2130.
6. Перепелкин К. Е. Структура и свойства волокон. М., 1985. 208 с.
7. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л., 1986. 400 с.
8. Папков С. П. Студнеобразное состояние полимеров. М., 1974. 256 с.
9. Папков С. П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М., 1971. 358 с.
10. Strathmann H.//Synthetic Membranes: Science, Engineering and Applications/Ed. by Bungay P. M., Lonsdale H. K., de Pinho M. N. Boston; Tokyo, 1986. P. 1.

Институт физико-органической химии
Академии наук Беларусь, Минск

Поступила в редакцию
17.12.91

S. A. Pratsenko, A. V. Bil'dyukevich, N. R. Prokopchuk

CORRELATION OF PHYSICAL PARAMETERS OF A POLYMER WITH TRANSPORT CHARACTERISTICS OF ULTRAFILTRATIONAL POLYAMIDE MEMBRANES

Summary

Properties of ultrafiltrational membranes of the base of aromatic polyamide have been studied for various initial monomer compositions of the polymer matrix. Membranes with low content of *p*-aromatic cycles are shown to have the highest permeability. The correlation between the structure-energetic parameters of a polymer (Kuhn segment, energy of the intermolecular interaction, structure-sensitive coefficient in the Zhurkov equation) and its capacity to the formation of the open-porous structure of the active layer of ultrafiltration membranes is shown.