

© 1992 г. Н. С. Майзель, И. М. Глазман

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ПОРИСТЫХ ПОЛИСУЛЬФОНОВЫХ ПЛЕНОК
И КОМБИНИРОВАННЫХ ПЛЕНОЧНЫХ
МАТЕРИАЛОВ

Приведены результаты исследования механических свойств пористых полисульфоновых пленок и комбинированных пленок на ПЭТФ- и ПП-подложках. Для комбинированных пленок установлено, что когезионная прочность ПП-подложки выше адгезионной прочности. Экспериментальные значения прочности комбинированных пленок на ПЭТФ-подложке выше аддитивного значения; увеличение толщины полисульфоновой компоненты в комбинированных пленках на ПЭТФ-подложке приводит к пропорциональному уменьшению прочности. Сопоставлены результаты исследования селективности и механических свойств пленок. Процессы, происходящие при нагреве индивидуальных полисульфоновых пленок, не находят отражения в изменении прочности, а процессы, происходящие при нагреве комбинированных пленок на ПЭТФ-подложке, сказываются на повышении прочности.

В процессе ультрафильтрации используются пористые пленки (мембранны), к которым предъявляется ряд требований: высокая разделяющая способность, высокая производительность. Указанные свойства в значительной степени обусловлены размером пор и их распределением по толщине пленки [1-4]. Движущей силой процесса фильтрации является перепад давления по обе стороны мембранны. Возникающие при этом напряжения могут вызвать образование дефектов, в результате чего резко ухудшаются эксплуатационные свойства мембранны. В связи со скажанным выше важное значение имеют механические свойства пористых пленок, используемых в процессах ультрафильтрации. Для повышения прочности мембранны используют подложки.

В настоящей работе исследовали полисульфоновые (ПСФ) пористые пленки и комбинированные пленки, представляющие собой ПСФ-пленки на подложке, импрегнированные различными веществами.

Цель настоящей работы — исследование влияния импрегнанта и подложки на механические свойства полисульфоновых и комбинированных пленок. В качестве импрегнантов пористой структуры использовали воду (100%), смесь глицерин : вода = 20 : 80 и глицерин (100%).

Получение ПСФ-пленок осуществляли в несколько стадий: 1) полив раствора ПСФ марки Р-3500 «Union Carbide» (18%) на стекло или подложку; 2) формование в осадительной ванне с водой при комнатной температуре в течение 1 мин; 3) отмыкация от остаточного растворителя в ванне с водой в течение 1 ч; 4) импрегнирование в ванне, наполненной импрегнантом, в течение 20 мин; 5) термообработка при 100° в течение 20 мин.

Испытания на механические свойства проводили на машине «Инстрон». Определяли механические свойства при растяжении со скоростью 50 мм/мин; зависимость деформации от температуры (T) $\epsilon=f(T)$ при постоянном заданном напряжении, равном 5%, от напряжения при разрыве пленок при 100°; скорость подъема температуры при этом составляла 1,5 град/мин.

Селективность и производительность определяли по водному раствору полиэтиленгликоля с $M=4 \cdot 10^4$ при давлении 0,3 МПа в ячейке проточного типа [2].

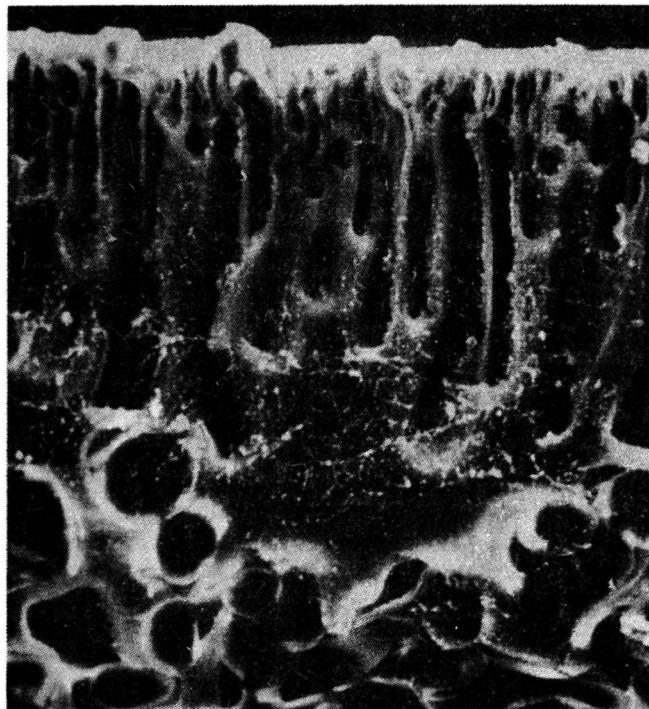


Рис. 1. Электронно-микроскопическая фотография ПСФ-пленки. $\times 400$

На рис. 1 представлена электронно-микроскопическая фотография сколов ПСФ-пленки. Видно, что пористая структура пленки анизотропна по толщине. Поверхностный слой пленки, определяющий ее фильтрационные свойства, имеет мелкопористую структуру. Подложечный слой характеризуется более крупными порами. Селективность пленок равна 51%.

Исследование механических свойств нетермообработанных пленок показало, что характер кривых растяжения при 20, 50 и 100° для пленок, импрегнированных различными импрегнантами, одинаков (рис. 2). Предел прочности при разрыве σ_p для исследуемых пленок имеет при одной и той же температуре близкие значения. Прочность при разрыве пористых пленок определяется наличием пор, которые с точки зрения механических свойств могут рассматриваться как дефекты материала.

Комбинированные пленки получали с применением подложек, изготовленных из ПП или ПЭТФ и ПСФ-пленки.

При исследовании механических свойств комбинированных пленок были привлечены развитые ранее представления о разрушении пленок [5, 6]. С целью выяснения вклада каждой из компонент в механические свойства комбинированных пленок испытывали также индивидуальные ПП- и ПЭТФ-пленки.

На рис. 3 и 4 представлены кривые растяжения различных пленок. Кривые растяжения ПЭТФ- и ПП-пленок имеют разный характер. Разрушение ПЭТФ-пленки происходит хрупко. Относительное удлинение при разрыве $\varepsilon_p=2\%$. ПП-пленка деформируется до разрыва на 80%. Была обнаружена анизотропия механических свойств ПЭТФ- и ПП-пленок, испытанных вдоль и поперек оси вытяжки. У ПЭТФ-пленки это проявляется в различии значений σ_p модуля упругости E вдоль и по-

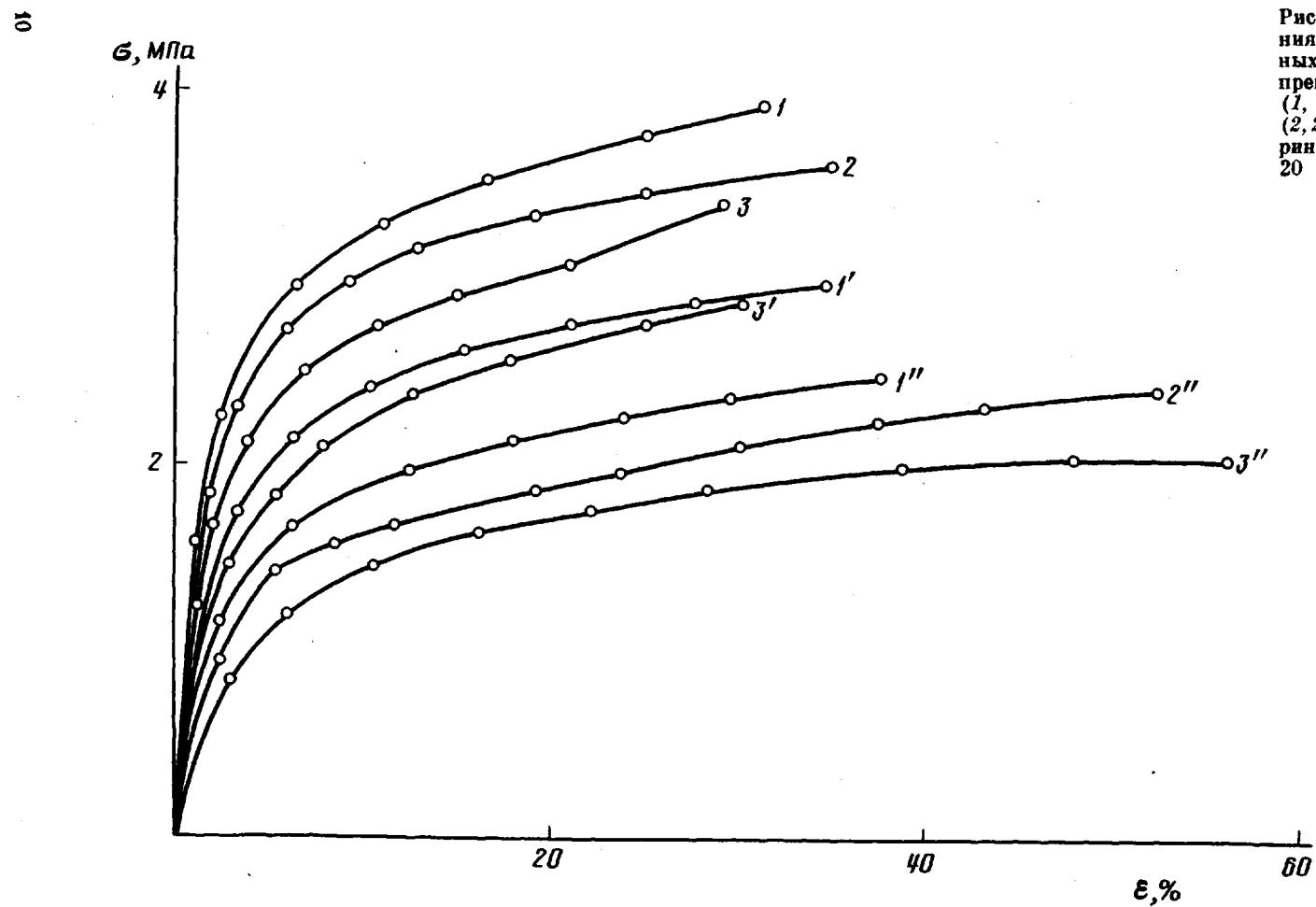


Рис. 2. Кривые растяжения нетермообработанных ПСФ-пленок, импрегнированных водой (1, 1', 1''), глицерином (2, 2'') и смесью глицерин - вода (3, 3', 3'') при 20 (1-3), 50 (1', 3') и 100° (1'', 2'', 3'')

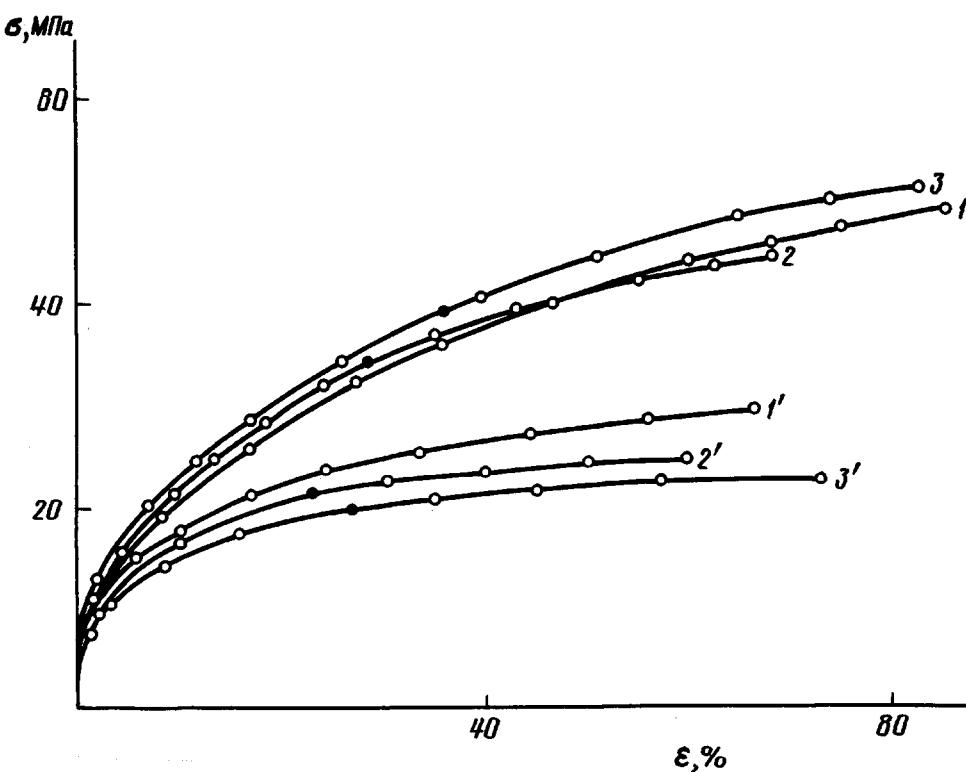


Рис. 3

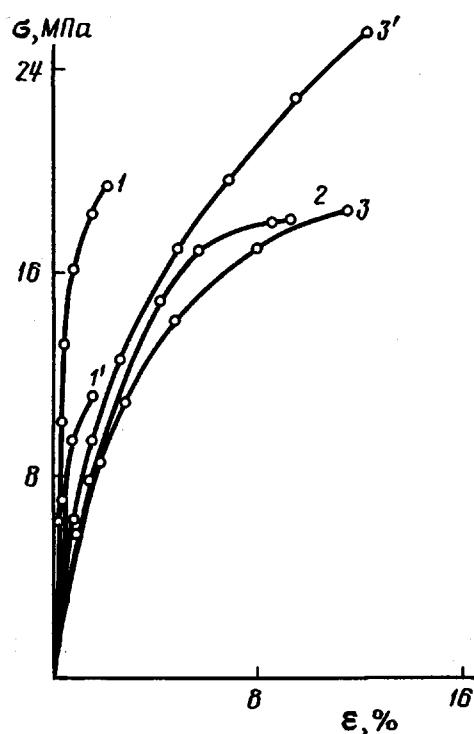


Рис. 4

Рис. 3. Кривые растяжения нетермообработанной ПП-пленки (1, 1') и комбинированных пленок на ПП-подложке (2, 2', 3, 3'). Растяжение осуществляли поперек (1-3) и вдоль оси вытяжки (1'-3'). Импрегнант: вода (2, 2') и смесь глицерин-вода (3, 3'). Темными точками обозначены координаты, отвечающие моменту отслаивания ПСФ-пленки

Рис. 4. Кривые растяжения нетермообработанной ПЭТФ-пленки вдоль (1) и поперек оси вытяжки (1') и комбинированных пленок на ПЭТФ-подложке вдоль оси вытяжки лавсана (2, 3, 3'). Импрегнант: 2 - глицерин; 3, 3' - вода, 2, 3 - нетермообработанная и 3' - термообработанная пленки

перек оси вытяжки. Вдоль оси $E=1500$ МПа, поперек $E\approx900$ МПа. Для ПП-пленки анизотропия проявляется в значениях σ_p . Модуль упругости ПП-пленки в обоих направлениях одинаков (720 МПа). Более высокие значения σ_p двухосноориентированной ПП-пленки обусловлены большей кратностью вытяжки поперек оси.

Анизотропия механических свойств подложки обусловливает анизотропию механических свойств комбинированных пленок. Было установлено, что значения E , σ_p , ε_p комбинированных пленок на ПП-подложке близки к значениям соответствующих показателей индивидуальной ПП-пленки, т. е. указанные параметры комбинированной пленки определяются свойствами ПП-пленки.

При растяжении комбинированных пленок на ПП-подложке наблюдали отслаивание и разрыв ПСФ-компоненты. Отслаивание происходит при достижении деформации, соответствующей ε_p индивидуальной ПСФ-пленки ($\sim 30\%$). Это свидетельствует о том, что адгезионная прочность между слоями ниже когезионной прочности ПП-пленки. Напряжение σ_p , возникающее в комбинированной пленке при отслаивании, близко к значению σ для индивидуальной ПП-пленки при $\varepsilon\approx 30\%$. После отслаивания ПСФ-компоненты деформирование осуществляется вследствие растяжения ПП-компоненты.

Таким образом, для комбинированной пленки на ПП-подложке критерием работоспособности является деформация, при которой происходит отслаивание ПСФ-пленки.

Характер кривых растяжения ПЭТФ-пленки и комбинированных пленок на ПЭТФ-подложке различен. Комбинированная пленка в отличие от ПЭТФ деформируется до разрушения на 12% (рис. 4).

При растяжении комбинированной пленки на ПЭТФ-подложке отслаивания не наблюдали. Для ПЭТФ-подложки в отличие от ПП, характерно наличие пор большего размера и большее их количество.

Увеличение деформируемости комбинированных пленок на ПЭТФ-подложке обусловлено менее жесткой ПСФ-компонентой, которая формируется как на поверхности ПЭТФ, так и при затекании в его порах. Прочность при разрыве определяется жесткой компонентой ПЭТФ. Модуль упругости комбинированной пленки в ≥ 2 ниже, чем ПЭТФ-пленки (E вдоль оси вытяжки 700 МПа, поперек оси вытяжки 370 МПа) и существенно выше E ПСФ-пленки.

Из предположения об аддитивном вкладе в прочность комбинированной пленки каждой из компонент было рассчитано σ_{pk}' . Исходили из того, что вклад каждой компоненты в прочность пропорционален объемной доле компоненты. Объемную долю компоненты определяли по отношению ее толщины к толщине комбинированной пленки.

$$\sigma_{pk}' = \sigma_{pl} \frac{s_a}{s_k} + \sigma_{pp} \frac{s_a}{s_k},$$

где σ_{pl} и σ_{pp} — прочность при разрыве соответственно ПЭТФ- и ПСФ-пленки; s_a , s_a , s_k — толщина соответственно ПЭТФ-, ПСФ-компоненты и комбинированной пленки. Было получено, что расчетные значения σ_{pk}' существенно ниже экспериментальных величин.

В работе [5] было показано, что аддитивность нагрузок в комбинированных пленках наблюдается при отсутствии адгезии между слоями. Увеличение прочности по сравнению с аддитивным значением, по-видимому, связано с адгезионным взаимодействием компонентов. Отсутствие отслаивания при растяжении комбинированных пленок на лавсановой подложке свидетельствует о достаточно прочных адгезионных контактах. ПСФ-составляющая, играющая роль склейки, затрудняет пере-

мещение ПСФ-волокон в направлении растяжения. Кроме того, сочетание в комбинированной пленке разномодульных компонентов, как было показано на примере многослойных пленок [6, 7], создает благоприятные условия для рассасывания внутренних напряжений менее жесткой компонентой.

При испытании нетермообработанных комбинированных пленок на ПЭТФ-подложке было обнаружено, что чем больше их толщина (при одинаковой толщине подложки), тем ниже значение σ_p . Отношение σ_p комбинированных пленок различной толщины обратно пропорционально их толщинам

$$\frac{\sigma_{p,s_1}}{\sigma_{p,s_2}} = \frac{s_2}{s_1},$$

где σ_{p,s_1} , σ_{p,s_2} — прочность при разрыве комбинированных пленок толщиной соответственно s_1 и s_2 .

Испытывали пленки толщиной от 65 до 120 мкм. Максимальное отклонение расчетных значений σ_p от экспериментальных составляло 6%.

Из литературы известно, что с увеличением толщины ПСФ-составляющей в подложечном слое появляются вакуоли, образующиеся вследствие повышения усадочных напряжений [8, 9]. Однако, учитывая то, что вклад в прочность жесткой компоненты является определяющим, можно предположить, что установленная зависимость прочности комбинированных пленок от толщины связана главным образом с изменением доли высокомодульной компоненты.

При сопоставлении прочностных характеристик комбинированных пленок на ПЭТФ-подложке одинаковой толщины было установлено, что σ_p не зависит от природы импрегнанта (рис. 4).

Исследование механических свойств пленок, импрегнированных различными импрегнантами, после термообработки показало, что σ_p ПСФ-, ПП-, ПЭТФ-пленок и комбинированных пленок на ПП-подложке не меняется. Прочность при разрыве комбинированных пленок на ПЭТФ-подложке возрастает на 20–30%. Селективность пленок, импрегнированных водой, смесью глицерин – вода, после термообработки возрастает, для ПСФ-пленок от 51 до 68% (импрегнант вода) и до 98% (импрегнант смесь глицерин – вода).

Для комбинированных пленок на ПЭТФ-подложке – от 32 до 49% (импрегнант вода) и до 90% (импрегнант смесь глицерин – вода). Селективность пленок, импрегнированных глицерином, после термообработки не меняется. Рост селективности обусловлен уменьшением размера пор в поверхностном слое пленки [2].

Известно, что процессы, которые происходят в материалах при нагревании, могут быть прослежены по зависимости деформируемости от температуры. На рис. 5 показаны кривые зависимости деформация ε – температура T для нетермообработанных ПСФ-пленок, импрегнированных различными импрегнантами. Было установлено, что деформация пленок, импрегнированных глицерином и смесью глицерин – вода, начиная с 40–50° равномерно возрастает. У ПСФ-пленок, импрегнированных водой, начиная с 90° интенсивность роста снижается, а после 100° происходит усадка.

Кривые $\varepsilon=f(T)$ при повторном нагревании для всех исследуемых пленок не совпадают с кривыми $\varepsilon=f(T)$ при первичном нагревании (уменьшается интенсивность роста ε с температурой). Это свидетельствует о том, что система находилась в неравновесном состоянии. При повторном нагревании пленок, импрегнированных водой, усадки не было.

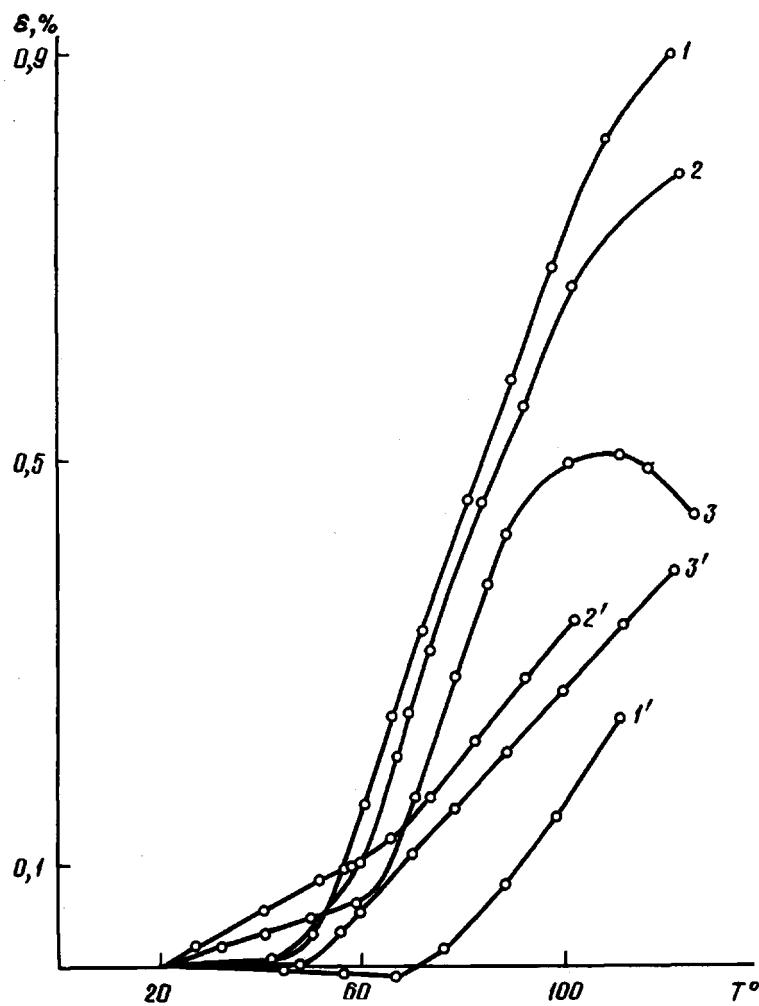


Рис. 5. Зависимости деформированности от температуры ПСФ-пленок, импрегнированных различными импрегнантами при первичном (1–3) и повторном нагревании (1'–3'). Импрегнант глицерин (1, 1'); глицерин – вода (2, 2'); вода (3, 3')

Установлено, что масса ПСФ-пленок после термообработки уменьшается для пленок, импрегнированных глицерином, на 13%, для пленок, импрегнированных водой и смесью глицерин – вода – на 55%. Изменение массы связано с испарением летучих продуктов и воды из пор. При испарении воды под действием сил капиллярной контрактации поры сужаются, а в случае импрегнирования водой происходит частичное захлопывание пор. Следствием этого является усадка пленок. Наличие импрегнанта с низкой упругостью паров (глицерина) предотвращает контракцию пор.

При прогревании пленок одновременно протекают несколько процессов, нивелирующих до некоторой степени друг друга; это тепловое расширение, релаксация внутренних напряжений и усадка в результате сужения пор и их захлопывания. Наблюдаемые зависимости $\varepsilon=f(T)$ являются результатирующими этих процессов. Для пленок, импрегнированных водой, захлопывание пор приводит к большей усадке, которая не нивелируется параллельно проходящими процессами, а проявляется на кривой $\varepsilon=f(T)$ (рис. 5, кривая 3).

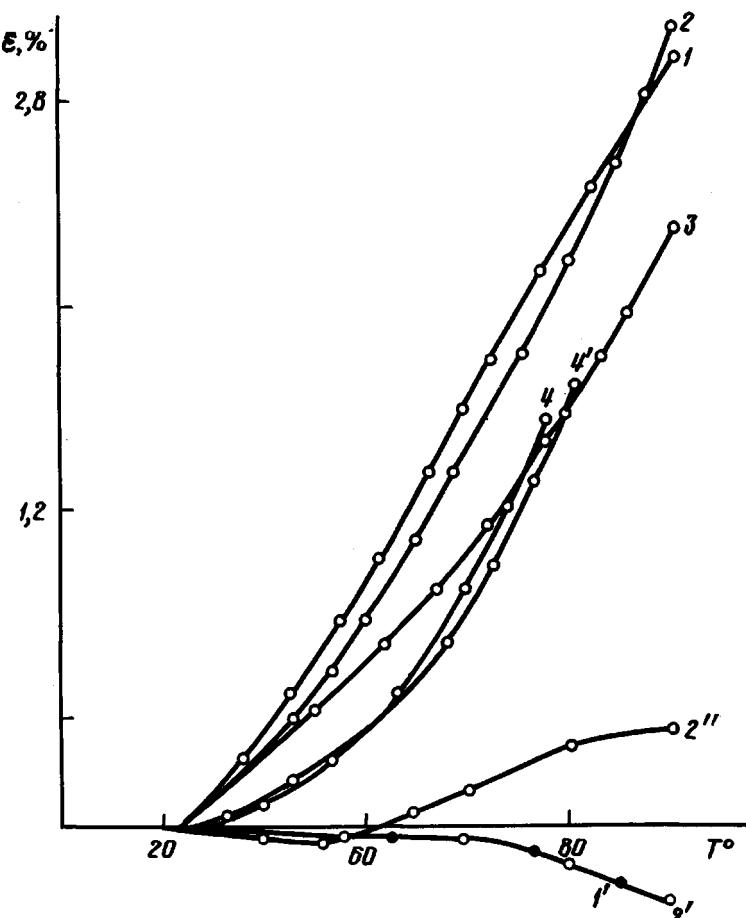


Рис. 6. Зависимость деформируемости от температуры ПП- (1) и ПЭТФ-пленок (1', 4), а также комбинированных пленок на ПП- (2, 3) и ПЭТФ-подложке (2', 2'', 4'). 1-3, 1', 2', 2'' – растяжение вдоль оси вытяжки, 4, 4' – поперек оси вытяжки. Все комбинированные пленки, кроме 3, импрегнированы водой, 3 – импрегнант: смесь глицерин – вода. Все кривые, кроме 2'', относятся к первичному, а 2'' – к повторному нагреванию

Процессы, происходящие при нагревании ПСФ-пленок, не сказываются на их прочности. Независимость σ_p от тех изменений, которые происходят в пористой структуре, по-видимому, означает, что несмотря на уменьшение размера пор в поверхностном слое среднестатистическое распределение пор по размерам (дефектность) сохраняется неизменным.

На рис. 6 представлены кривые $\epsilon=f(T)$ ПЭТФ-, ПП- и комбинированных пленок. Было установлено, что характер кривых $\epsilon=f(T)$ для ПЭТФ-пленки, испытанной вдоль и поперек оси вытяжки, различен. Деформируемость ПЭТФ-пленки, испытанной поперек оси вытяжки, и ПП-пленки увеличивается с температурой. ПЭТФ-пленка вдоль оси вытяжки при нагревании дает усадку, что, вероятно, обусловлено процессом дезориентации молекул аморфной фазы. Интенсивная усадка наблюдалась после 80° , т. е. выше температуры стеклования аморфной фазы. Кривая зависимости $\epsilon=f(T)$ комбинированной пленки на ПЭТФ-подложке (импрегнант вода) полностью совпадает с кривой $\epsilon=f(T)$ для ПЭТФ-пленки (пленки испытаны вдоль оси вытяжки). При повторном нагревании характер кривой меняется. На кривой после 60° наблюдается рост ϵ ,

что свидетельствует о необратимости тех процессов, которые протекают при первичном нагревании (дезориентация молекул в аморфной фазе ПЭТФ, контракция пор, рассасывание внутренних напряжений). Деформируемость комбинированных пленок на ПП-подложке, как и ПП-пленки, с температурой растет. Таким образом, характер кривых $\epsilon=f(T)$ комбинированных пленок определяется свойствами подложки.

Прогревание индивидуальных пленок – ПЭТФ, ПП и ПСФ, как и прогревание комбинированной пленки на ПП-подложке, не отражается на величине σ_p . Прогревание комбинированных пленок на ПЭТФ-подложке, как было сказано выше, приводит к повышению прочности.

Поскольку прочность комбинированных материалов существенно зависит от прочности связи между слоями, можно предположить, что рост прочности после термообработки комбинированных пленок на ПЭТФ-подложке обусловлен релаксацией остаточных напряжений в зоне контакта ПСФ- и ПЭТФ-компонент. У комбинированной пленки на ПП-подложке адгезионные связи разрушаются задолго до разрыва пленки и σ_p комбинированной пленки определяется прочностью подложки.

Таким образом, рост селективности после термообработки, обусловленный сужением пор в поверхностном слое ПСФ-пленок, импрегнированных различными импрегнантами, не приводит к изменению прочности пленок. Характер разрушения комбинированных пленок зависит от природы подложки. Прочность комбинированных пленок на ПЭТФ-подложке гораздо выше аддитивной величины, что вызвано наличием адгезионного контакта между компонентами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цилопоткина М. В., Тагер А. А., Маковская Э. Б., Партина В. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 5. С. 1082.
2. Дубляг В. П., Перепечкин Л. П., Каталевский Е. Е. Полимерные мембранны. М., 1981. 231 с.
3. Начинкин О. И., Куперман С. И., Строгонова С. Д., Лексовская Н. П., Леонова Н. С. // Пласт. массы. 1978. № 3. С. 18.
4. Глазман И. М., Армер С. С., Абрамова И. М., Файдель Г. И. // Пласт. массы. 1989. № 1. С. 22.
5. Дворецкая Н. М., Макарова Л. Б., Вахрушина Л. А., Гуль В. Е. // Механика полимеров. 1974. № 2. С. 256.
6. Дворецкая Н. М., Иваненко Т. А., Мурашова О. П., Старостина Т. П., Гуль В. Е. // Пласт. массы. 1973. № 10. С. 57.
7. Гуль В. Е., Дворецкая Н. М. // Механика композит. материалов. 1980. № 5. С. 858.
8. Начинкин О. И., Рубан И. Т., Гудрова А. Г., Васильева А. А., Гусев Л. Я. // Пласт. массы. 1981. № 6. С. 36.
9. Глазман И. М., Армер С. С., Абрамова И. М. // Пласт. массы. 1988. № 11. С. 45.

Научно-производственное объединение
«Пластмассы», Москва

Поступила в редакцию
06.04.91