

3. Григорьев А. И., Андреева Н. А., Билибин А. Ю., Скорогодов С. С., Эскин В. Е. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 5. С. 1082.
4. Григорьев А. И., Андреева Н. А., Волков А. Я., Пиранер О. Н., Зуев В. В., Билибин А. Ю., Скорогодов С. С., Сидорович А. В. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 7. С. 498.

Институт высокомолекулярных соединений
Российской академии наук,
Санкт-Петербург

Поступила в редакцию
09.07.91

УДК 541.64:546.21

© 1992 г. Г. С. Маненок, Р. Р. Нигматуллин,
П. П. Мардилович, В. А. Артамонова, М. Т. Брык

СОСТОЯНИЕ ВОДЫ И СТРУКТУРА ПОЛИАМИДНЫХ МЕМБРАН

Исследованы состояние воды в мембранах из ПА-6 и их структура в зависимости от условий приготовления образцов: состав растворителя (муравьиная кислота 99–80%) и осадитель (H_2O , 40% HCOOH). Обнаружена зависимость содержания свободной (замерзающей) и связанной (незамерзающей) воды, кристаллической и пористой структуры мембран от состава растворителя в поливочном растворе, что объясняется изменением конформации ПА-цепей и структуры поливочного раствора.

Исследование взаимодействия воды с полимерами, в том числе с ПА, посвящено значительное число работ [1–4], в которых показано влияние структуры полимера на молекулярном, надмолекулярном и макроскопическом уровнях на сорбцию воды и ее состояние в пленках и порах мембран.

Цель настоящего исследования – изучение состояния воды в мембранах из ПА-6 и структуры мембран в зависимости от условий приготовления: состава растворителя (99–80%-ная муравьиная кислота) и осадителя (вода и 40%-ный раствор HCOOH).

В работе исследовали мембранны, приготовленные мокрым формованием из растворов ПА-6 марки ПА-6-210/310 с $M_w=3 \cdot 10^4$. В качестве растворителей использовали водные растворы муравьиной кислоты (ч. д. а.) с концентрацией от 99 до 80%. Осадитель – вода и 40%-ный водный раствор HCOOH . Растворы готовили в воздушном термостате при непрерывном перемешивании при $20 \pm 0,2^\circ$. Мембранны получали из растворов ПА-6 с массовой долей 20% с последующей тщательной отмыивкой от кислоты и высушиванием при комнатной температуре.

Исследование состояния воды в набухших мембранах проводили методом микрокалориметрии с использованием дифференциального сканирующего калориметра ДСМ-2М. Образцы исследуемых мембран, запрессованные в алюминиевые капсулы, быстро охлаждали до 233 К и затем нагревали со скоростью ~ 4 град/мин, фиксируя фазовые переходы при плавлении льда. Расчет содержания замерзающей воды проводили по эндотермам плавления льда. Содержание незамерзающей воды определяли по разности общего влагосодержания и содержания замерзающей воды.

Кривые ДТА снимали на дериватографе фирмы МОМ типа OD-103 на воздухе со скоростью подъема температуры 5 град/мин (навеска 200 мг). Чувствительность гальванометра ДТА 1/1,5.

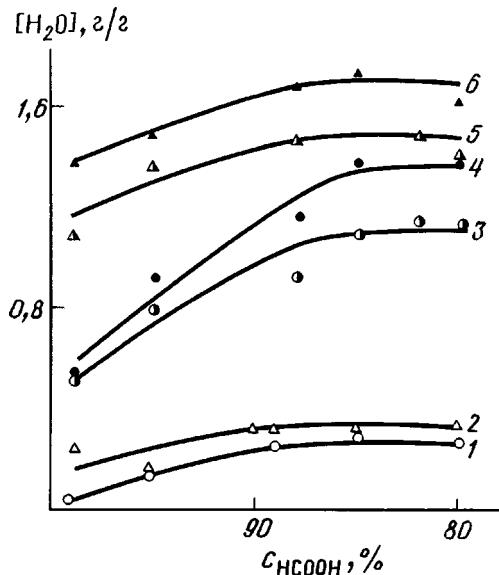


Рис. 1. Содержание различных типов воды в мембранах в зависимости от условий их получения: 1, 2 – незамерзающая; 3, 5 – замерзающая H_2O ; 4, 6 – общее влагосодержание. Осадители H_2O (1, 3, 4) и 40%-ный раствор HCOOH (2, 5, 6)

ИК-спектры записывали на спектрофотометре «Specord IR-75», совмещенном с автоматизированным комплексом цифровой регистрации и обработки спектров [5]. Толщина образцов составляла 12–15 мкм. Интенсивность полос поглощения в области 1500–1150 cm^{-1} определяли относительно полосы 1465 cm^{-1} , а в области 1150–900 cm^{-1} относительно полосы 1124 cm^{-1} .

Электронно-микроскопические исследования выполняли на растровом электронном микроскопе РЭМ-100 У.

Калориметрические исследования показали, что для эндограмм всех образцов мембран характерен один эндотермический пик при 273 К. Из анализа полученных данных об общем влагосодержании и содержании замерзающей воды вытекает, что в набухших полиамидных мембранных содержится по крайней мере два типа воды: замерзающая (свободная) и незамерзающая (связанная). Наблюдаются следующие закономерности (рис. 1): количество воды в мембранах возрастает с уменьшением концентрации HCOOH в поливиниловом растворе до $\sim 85\%$, а затем практически не меняется. Общее влагосодержание выше в мембранных, полученных осаждением раствора в кислую ванну (кривые 4, 6), однако прирост влагосодержания мембран больше в случае их осаждения в воду (кривые 3, 4).

Доля незамерзающей воды в мембранных составляет не более 20% общего влагосодержания. В расчете на одну амидогруппу (если считать их все доступными для молекул воды) приходится 0,125 и 0,75 (99%- и 95%-ный раствор HCOOH и осаждение в воду) и 1,75–2,0 (88–80%-ный раствор HCOOH , осаждение в воду и 40%-ную муравьиную кислоту) молекулы связанный воды.

Согласно литературным данным [2, 3, 6–9], при максимальной сорбции паров воды ($p/p_s = 1$) монолитными пленками ПА-6 количество сорбированной воды (с учетом кристалличности полимера и доступности функциональных групп) не превышает 10,5 г/100 г (эксперимент) и

23,9 г/100 г (расчет по методу групповых вкладов [9]). Процесс сорбции воды заканчивается, когда на одну доступную функциональную группу приходится 1,5 молекулы воды.

Полученные экспериментальные данные по содержанию в мембранах незамерзающей воды (рис. 1, кривые 1, 2), существенно превышают (30–35 г/100 г) приведенные выше данные. Это может быть связано со степенью кристалличности и наличием субмикропор (~1–2 нм) в мембранах. Вода в субмикропорах и кластерах по физическим характеристикам отличается от объемной и ее часто относят к слабосвязанной воде [1, 3].

Рассмотрим возможный вклад каждой из перечисленных причин в гидратацию мембран, полученных в описанных выше условиях.

Данные о конформации и надмолекулярной организации макромолекул ПА-6 можно получить с использованием ИК-спектроскопии [10]. С этой целью подробно анализировали ИК-спектры образцов мембран в области конформационно-чувствительных и структурных полос. Положение максимумов полос Амид III (1200, 1266 см⁻¹), Амид IV (930, 952, 960, 1029 см⁻¹), Амид V (691 см⁻¹) и Амид VI (524, 579 см⁻¹) соответствует α -модификации ПА-6 [10]. В таблице приведены относительные интенсивности полос поглощения Амид III, Амид IV и полос с частотой 977 и 1172 см⁻¹ в зависимости от концентрации кислоты в поливочном растворе и условий осаждения мембран.

В качестве сравнения выбраны полосы 1124 и 1465 см⁻¹ на том основании, что первая используется в качестве структурно-независимого внутреннего стандарта, вторая является полосой поглощения метиленовых групп независимо от модификации ПА [10]. Наиболее заметные различия наблюдаются в области частот 930, 960 и 977 см⁻¹. Полоса поглощения с максимумом при 977 см⁻¹ в образцах, полученных в водной осадительной ванне из растворов с высокой концентрацией НСООН, имеет относительную интенсивность, близкую к интенсивности полосы при 960 см⁻¹. С уменьшением концентрации муравьиной кислоты в поливочном растворе интенсивность ее значительно ниже, чем полос при 960 и 930 см⁻¹. Неоднозначно ведут себя полосы поглощения с частотой 930 и 960 см⁻¹, идентифицируемые как полосы упорядоченности (кристалличности) в ПА-6 [10]. Интенсивность первой уменьшается, а второй увеличивается

Относительные интенсивности полос поглощения в ИК-спектрах образцов ПА-6 в зависимости от концентрации кислоты в поливочном растворе

Концентрация НСООН в поливочном растворе	Относительная интенсивность полос					
	930 см ⁻¹	960 см ⁻¹	977 см ⁻¹	1200 см ⁻¹	1266 см ⁻¹	1172 см ⁻¹
относительно полосы 1124 см ⁻¹				относительно полосы 1465 см ⁻¹		

Осадитель вода

99	0,508	0,516	0,490	0,513	0,882	0,421
90	0,289	0,421	0,381	0,528	0,882	0,389
85	0,496	0,540	0,192	0,680	0,900	0,386
80	0,340	0,666	0,211	0,594	0,830	0,324

Осадитель 40%-ный раствор НСООН

99	0,478	0,353	0,105	0,627	0,967	0,379
95	0,380	0,367	0,124	0,627	0,941	0,379
90	0,360	0,452	—	—	0,830	0,338
85	0,301	0,452	0,087	0,597	0,847	0,291
80	0,330	0,583	0,110	0,579	0,800	0,289

при снижении концентрации кислоты в растворителе. Полосы поглощения при 1172 и 977 см⁻¹, приписываемые полосам разупорядоченности [10], снижают интенсивность (кроме 977 см⁻¹ в образцах из кислой осадительной ванны) с ухудшением термодинамического качества растворителя. Полосы с такими же частотами наблюдаются и в спектре γ -модификации ПА-б [6]. Но, поскольку в аморфной и мезоморфной фазах ПА-б амидные группы расположены относительно метиленовой цепи так же, как и в γ -модификации, невозможно с достаточной уверенностью с помощью ИК-спектроскопии идентифицировать эти структуры в аморфных областях мембран.

Таким образом, из данных ИК-спектроскопии нельзя сделать определенного вывода об увеличении или снижении упорядоченности ПА и доли α -модификации в нем с уменьшением концентрации НСООН в растворителе. С достаточной уверенностью можно говорить только об изменении конформации ПА-цепей в данных условиях, поскольку наблюдается изменение интенсивности конформационно-чувствительных полос поглощения.

Вместе с тем очевидно, что формирование мембран в условиях, далеких от равновесных, и снижение термодинамического качества растворителя должны способствовать аморфизации полимера, образованию дефектных кристаллических структур и уменьшению их доли по отношению к общей массе полимера. Действительно, определение кристалличности мембран методом ДТА [11, 12] показало, что наивысшая степень кристалличности (~20%) достигается у образцов, полученных из растворов полимера с высокой концентрацией кислоты (99–90%) независимо от состава осадителя. Степень кристалличности образцов мембран из растворов в 80%-ной НСООН значительно ниже – 6 и 2% при осаждении в воду и кислотную осадительную ванну соответственно. Эти данные подтверждают вывод о преимущественном влиянии качества растворителя и структуры раствора на кристалличность полимера и структуру кристаллических образований.

Таким образом, хотя очевидным является снижение степени кристалличности полиамида при уменьшении содержания кислоты в поливочном растворе, вероятно, это не является единственной причиной роста содержания незамерзающей воды.

Если надмолекулярная структура мембран (степень кристалличности, упорядоченность или дефекты и размеры кристаллических образований) мало зависит от условий осаждения, а определяется влиянием качества растворителя на конформационный набор макромолекул и, следовательно, на структуру надмолекулярных образований в растворе полимера, то, как видно из рис. 2, пористая структура мембран в значительной степени зависит от условий осаждения.

Из поливочных растворов с высокой концентрацией муравьиной кислоты формуются мембранны с плотным верхним слоем, особенно в водной осадительной ванне. Во внутренних подстилающих слоях формуются крупные, в основном изолированные, ячейки с плотными стенками (рис. 2, а, а'). При снижении концентрации кислоты в растворе получаются мембранны с рыхлыми стенками ячеек, пронизанными мелкими порами, размер ячеек уменьшается при снижении концентрации НСООН вплоть до 80% (рис. 2, б, б', в, в'). Благодаря наличию мелких пор в стенах ячеек и обеспечивается содержание незамерзающей воды, превышающее расчетную величину по количеству амидных групп. Кроме того, по-видимому, увеличение содержания незамерзающей воды в мемbrane при снижении концентрации кислоты в растворе обусловлено в первую очередь появлением таких субмикропор и ростом их числа.

Верхние слои заметно различаются в зависимости от осадителя. Если

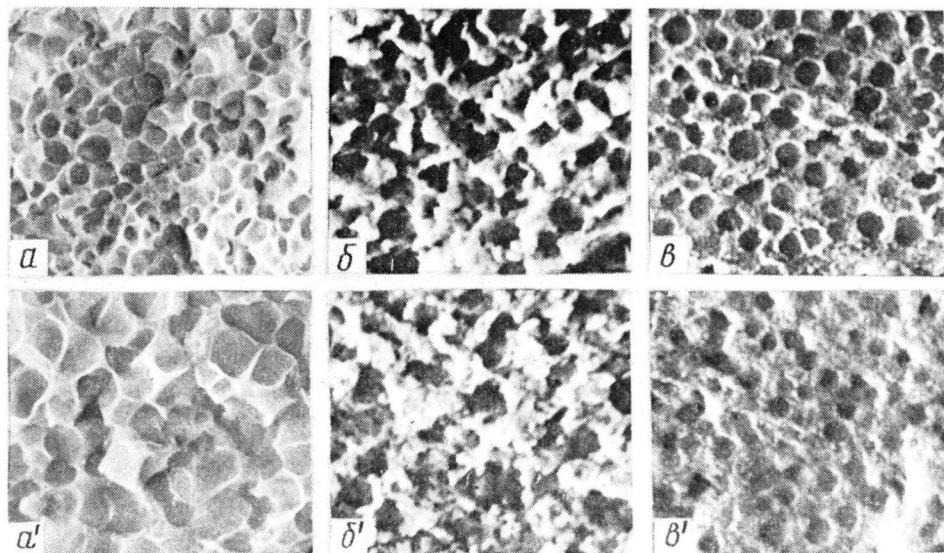


Рис. 2. Электронно-микроскопические фотографии сколов мембран, приготовленных из 95 (a, a'), 88 (b, b') и 82%-ных растворов НСООН (в, в') в осадителях: Н₂О (a - в) и 40%-ный раствор НСООН (a' - в'). ×600 (a, a', b', в') и ×800 (b, в)

из 99–90%-ных муравьинокислых растворов в воде формуются мембранны с очень плотным верхним слоем, то в 40%-ной НСООН верхний слой имеет меньшую толщину и некоторую долю открытых пор. С уменьшением концентрации НСООН до 80% верхний слой становится более рыхлым. Надо отметить, что мембранны, сформованные в воде, практически непроницаемы, а в 40%-ном растворе НСООН имеют константы проницаемости порядка 4,0–9,5 мм²/с·МПа. Пористая структура мембран резко изменяется у образцов, полученных из 88%-ной НСООН в обоих осадителях: от ячеек с плотными стенками и верхним слоем к ячейкам с рыхлыми стенками (второй уровень пористости [13]) и более открытой верхней поверхностью, что, по-видимому, является причиной резкого увеличения общего влагосодержания мембран (рис. 1, кривые 4, 6).

Различия макроскопической структуры мембран при осаждении в водную и кислую ванны определяются характером массообмена потоков растворителя и осадителя. При осаждении полимерного раствора в воду в начальный период осаждения поток растворителя из раствора значительно превосходит поток осадителя в раствор, вследствие чего формируется плотный непроницаемый поверхностный слой. Добавление НСООН в осадительную ванну замедляет поток растворителя, при этом соотношение потока растворителя к потоку осадителя изменяется в пользу последнего и становится возможным фиксирование пористой, рыхлой структуры как поверхностного, так и подстилающих слоев.

Таким образом, надмолекулярная и пористая структуры мембран определяются структурой и свойствами поливочного и осадительного растворов. Изменение конформации ПА-цепей, структуры поливочных растворов при концентрации НСООН <99% сопровождается резким увеличением пористости и влагосодержания мембран. Снижение концентрации НСООН ниже 90–85% уже не оказывает существенного влияния на указанные характеристики мембран. Следовательно, наиболее существенные изменения конформаций макромолекул происходят при разбавлении НСООН до концентраций 90–85%, что открывает возмож-

ности для эффективного регулирования гидратации и макроскопической структуры полиамидных мембран.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вода в полимерах/Под ред. Роуленда С. М. М., 1984. 556 с.
2. Разумовский Л. П., Маркин В. С., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 675.
3. Брык М. Т., Атаманенко И. Д. // Химия и технология воды. 1990. Т. 12. № 5. С. 398.
4. Брык М. Т., Нигматуллин Р. Р., Атаманенко И. Д. // Докл. АН УССР. Б. 1987. № 9. С. 39.
5. Ржевский А. М., Буслов Д. К., Макаревич Н. И. // Журн. прикл. спектрофотометрии. 1986. Т. 45. № 2. С. 257.
6. Ке В., Sisko A. W. // J. Polym. Sci. 1961. V. 50. № 153. P. 87.
7. Разумовский Л. П., Арцис М. И., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 11. С. 2419.
8. Разумовский Л. П., Маркин В. С., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 8. С. 1718.
9. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976. 414 с.
10. Дехант И., Даукц Р., Киймер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., 1976. 472 с.
11. Берг Л. Г. Введение в термографию. М., 1969. 395 с.
12. Allegre G., Ganazzoli F. // Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. 1986. V. 27. № 1. P. 85.
13. Артамонов В. А., Коршунова Т. А., Мостовлянский О. А., Солдатов В. С. // Весн. АН БССР. Сер. хим. науки. 1984. № 5. С. 87.

Институт физико-органической химии
Академии наук Беларусь, Минск

Поступила в редакцию
17.08.91

Институт коллоидной химии и химии воды
Академии наук Украины, Киев

УДК 541.64:539.199

© 1992 г. Б. Н. Зайцев, О. М. Ильинич, Г. Л. Семин

СТРУКТУРА СЕЛЕКТИВНОГО СЛОЯ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН

С помощью сканирующей электронной микроскопии исследована структура приповерхностного слоя обратноосмотических полiamидных мембран. Методика основана на получении реплик с криоскопов (криофрактография) и дает информацию о морфологических особенностях делящего слоя мембранны и позволяет оценивать размеры пор.

Газоразделительные, ультрафильтрационные и обратноосмотические полимерные мембранны находят все большее применение в различных химических технологиях. Большое значение как для производителя, так и для пользователя имеет знание морфологии таких мембран. Поэтому работам по изучению их структуры уделяют значительное внимание [1, 2]. Традиционно морфологию мембран исследуют методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Изучая строение разломов, получают ценную информацию о макроструктуре: расположении пор, строении тела мембранны и т. д. К сожалению, разрешение метода не позволяет исследовать структуру селективного слоя, определяющего главные рабочие характеристики мембранны. Теоретически лучшее разрешение можно полу-