

УДК 541.64:539.2

## НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА АСИММЕТРИЧНЫХ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА И ИХ ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ

© 1995 г. О. А. Осипов

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук  
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 24.04.94 г.

С помощью микроскопии и порометрии идентифицирована надмолекулярная структура асимметричных мембран из поливинилтриметилсилана. Обнаружено, что как начальная проницаемость по азоту и гелию, так и изменение производительности мембран в течение 470 сут, у разных типов мембран различна.

В работе [1], посвященной исследованию структуры асимметричных мембран из поливинилтриметилсилана (ПВТМС), с помощью электронной микроскопии было показано, что они имеют сплошные и пористые слои, однако в опубликованной в том же году статье В.Д. Волгина и др. [2] с помощью специальной порометрии показано обратное – асимметричная мембрана из ПВТМС наряду с крупнопористыми слоями имеет в своей структуре также мелкопористый слой со сквозными порами. Последнее положение было в дальнейшем подтверждено полуэмпирическим расчетом потока газов, проникающих через асимметричные мембранны, где наблюдался смешанный поток – диффузионный через сплошные участки мембран и капиллярные течения (кнудсеновский и пуазейлевский), проникающие через сквозные поры в мемbrane [3, 4].

В этой связи, по-видимому, следует признать наиболее корректным определение асимметричных мембран, данное в работе [5]: "Асимметричными называют мембранны, у которых поверхностный тонкий слой имеет высокую плотность, а остальная масса представляет собой пористую структуру".

Дальнейшее изучение надмолекулярной структуры асимметричных мембран из ПВТМС с помощью микроскопии показало, что можно четко определить три совершенно отличных друг от друга пористых слоя асимметричных мембран, причем эти отличия можно наблюдать с помощью микроскопа при сравнительно небольшом увеличении (30 - 60 раз).

На рис. 1 представлены микрофотографии "на просвет" и поперечные сколы трех видов структур асимметричных мембран из ПВТМС. Тип мембраны а при рассмотрении ее с подсветкой микроскопа МБС-10 представляет собой как бы сплошное белое поле с иногда встречающимися на нем яркими светящимися точками. При поперечном сколе у этого типа мембран в середине среза видны небольшие микропустоты, плотно закрытые микропористой структурой как со стороны матового, так и со стороны глянцевого слоев мембранны. Обозреваемое через микроскоп поле мембранны типа б (рис. 1б) менее пропускаемо для света, а по всему обозреваемому пространству этого типа мембраны видны серые размытые пятна. Из микрофотографии поперечного скола мембранны б становится понятным, что наблюдаемые на просвет размытые пятна представляют собой эллипсовидные микропустоты, находящиеся ближе к глянцевому слою мембранны. И, наконец, тип мембранны в с характерным темным фоном и ярко светящимися точками, которые, как это видно из поперечного скола, напоминают "колодцы", пронизывающие как бы насквозь поперечный срез асимметричной мембраны. Таким образом, можно констатировать, что с помощью микроскопии можно идентифицировать структуру асимметричных мембран, однако, если рассматривать большие площади мембран, то можно наблюдать все "типы" мембран или преимущественно один тип, характерный для какого-то рулона пленки.

Здесь, по-видимому, необходимо сделать некоторые пояснения. В настоящей работе использо-

ванны многолетние исследования промышленно выпускаемой Кусковским химическим заводом асимметричной мембранны из ПВТМС. В результате многолетних опытов было выявлено большое различие в свойствах мембран, как по исходным газопроницаемости и селективности, так и по изменениям этих характеристик во время хранения мембран. По-видимому, эти различия определяются разными технологическими режимами изготовления асимметричных мембран, что в свою очередь, как это будет показано ниже, связано с их надмолекулярной структурой.

Идентификацию структуры асимметричных мембран из ПВТМС можно провести также с помощью ртутной порометрии. На рис. 2 представлены порограммы асимметричных мембран разных типов, которые были получены фирмой "Карло-Эрба" (Италия).

Если сравнивать порограммы мембран типа а и типов б, в, то отчетливо видна разница у этих мембран как по размерам, так и по распределению пор в них, а также по вкладу их в общий и относительный объемы. Резкие выбросы, пики на порограммах могут отражать наличие сквозных пор в мемbrane, хотя это предположение и небесспорно. Однако очевидна зависимость газопроницаемости мембран от их надмолекулярной структуры.

На рис. 3 представлены экспериментальные зависимости газопроницаемости трех описанных типов мембран по азоту и гелию от времени их хранения на открытом воздухе. Прежде всего следует отметить, что даже исходные данные по газопроницаемости у всех трех типов мембран, а образцы этих мембран были вырублены из одного рулона и почти рядом, значительно отличаются друг от друга (в 1.5 - 3 раза). Дальнейшее "поведение" этих трех типов мембран, несмотря на общую тенденцию по увеличению транспорта газов и уменьшению селективности от времени их хранения  $\alpha_{\text{He}/\text{N}_2}$ , также различно. Если мембранны типа в довольно резко понижают свою селективность и увеличивают производительность, то мембранны типа а, напротив, по многочисленным наблюдениям, практически не меняют своих свойств, особенно при хранении их в полиэтиленовых пакетах. Здесь уместно напомнить, что свойства асимметричных мембран из ПВТМС изменяются во времени еще и от характера воздействия на нее физических факторов – перепада давления и температуры.

Даже условия проведения эксперимента – нагревание мембранны в замкнутом объеме или на открытом воздухе, продувка мембранны воздухом или азотом при перепаде давлений в 0.1 МПа или в 1 МПа – также влияют на ее свойства, причем очень значительно [6 - 9]. В этом смысле и идентификация асимметричных мембран из ПВТМС

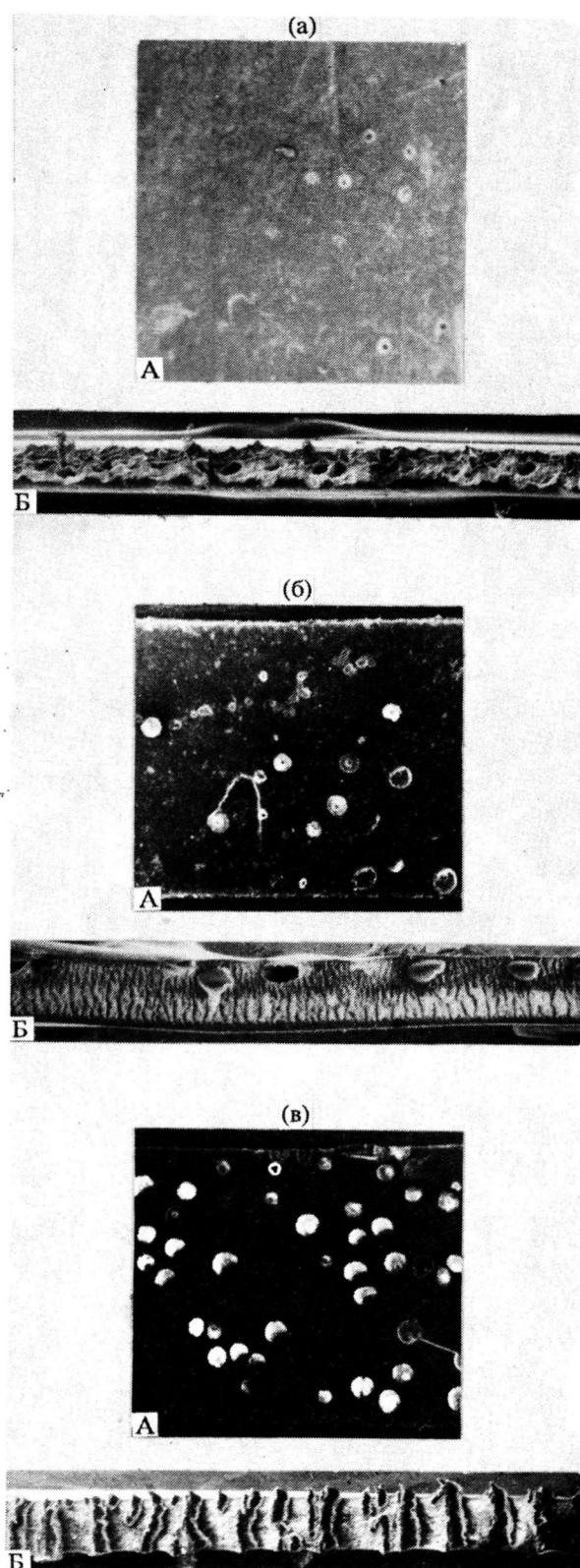


Рис. 1. Микрофотографии мембран а, б и в на просвет (А) и поперечного среза (Б).  $\times 25$  (А) и  $\times 60$  (Б).

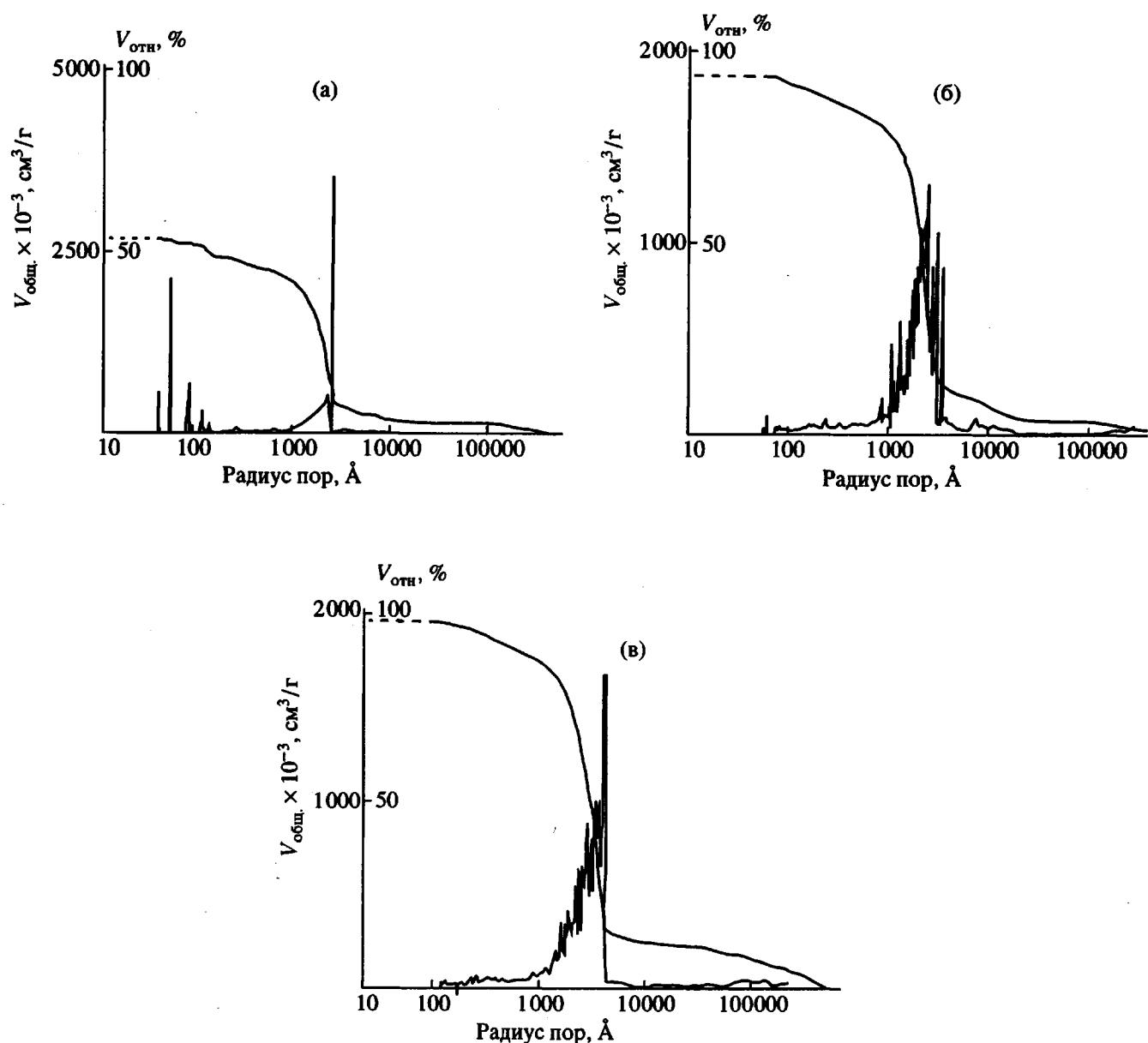


Рис. 2. Порограммы мембран типа а, б и в.

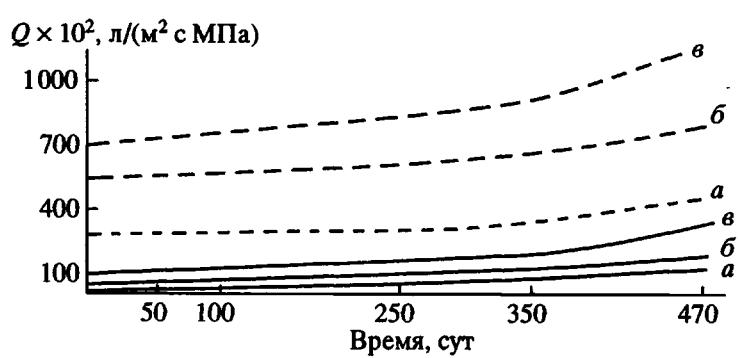


Рис. 3. Изменение газопроницаемости асимметричных мембран а - в из ПВТМС в зависимости от времени их хранения на открытом воздухе. Штриховые линии – проницаемость по гелию, сплошные линии – по азоту.

в соответствии с их надмолекулярной структурой играет важную роль в их целенаправленной модификации с целью получения высокоселективных и стабильных мембран.

В заключение автор приносит глубокую благодарность А.Е. Чалых, И.А. Литвинову и представителям фирмы "Карло-Эрба" за представленные микрофотографии и программы мембран.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Туманова И.А., Литвинов И.А., Дургарьян С.Г., Семенов О.Б., Подольский Ю.А., Наметкин Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 5. С. 1105.
2. Волгин В.Д., Поляков С.В., Шадрин Л.Г. // Теорет. основы хим. технологии. 1978. Т. 12. № 4. С. 605.
3. Осипов О.А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 6. С. 1322.
4. Осипов О.А. // Пласт. массы. 1985. № 12. С. 38.
5. Дубяга В.П., Перепечкин Л.П., Каталевский Е.Е. Полимерные мембранны. М.: Химия, 1981.
6. Осипов О.А., Дургарьян С.Г., Бокарев А.К., Воронцов В.М., Наметкин Н.С. // Пласт. массы. 1982. № 5. С. 33.
7. Гладков В.С., Синюкова Т.И., Кудрявцев П.П. // Пласт. массы. 1983. № 8. С. 19.
8. Осипов О.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1988.

## Supermolecular Structure of Asymmetric Membranes Based on Poly(vinyltrimethyl Silane) and Their Gas Permeability

O. A. Osipov

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia*

**Abstract** – Supermolecular structure of asymmetric membranes based on poly(vinyltrimethyl silane) was studied by microscopy and porometry. Initial permeability of helium and nitrogen as well as changes in gas permeability within 470 days were found to be different for various types of membranes.