

УДК 541.64:539.3

СТРУКТУРА И ПРОНИЦАЕМОСТЬ ФТОРОПЛАСТОВЫХ МЕМБРАН, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ ПОЛИМЕР–РАСТВОРИТЕЛЬ–ОСАДИТЕЛЬ

© 2007 г. А. В. Бильдюкович, Т. М. Ермолинская, Л. А. Фенько

Государственное научное учреждение “Институт физико-органической химии”

Национальной академии наук Беларусь
220072 Минск, ул. Сурганова, 13

Поступила в редакцию 15.11.2006 г.

Принята в печать 28.05.2007 г.

Исследовано влияние различных осадителей (неорганических и органических кислот, одно- и многоатомных спиртов) на свойства растворов сополимера винилиденфторида и тетрафторэтилена (фторопласт Ф-42), а также характеристики получаемых из него пористых пленок. Используемые осадители можно разделить на две группы, различающиеся числом осаждения: жесткие и мягкие. При введении в раствор жестких осадителей, инициирующих жидкостное фазовое расслоение, получаются относительно высокопроизводительные пористые пленки. Мягкие осадители вызывают застуживание системы вследствие частичной кристаллизации полимера и приводят к формированию пленок, не обладающих гидравлической проницаемостью.

Фторированные полимеры обладают комплексом ценных свойств: высокой химической и термической стабильностью, механической прочностью. Это обуславливает их широкое применение, например, в качестве мембранных материалов [1–5]. Наилучшие эксплуатационные показатели имеют мембранные из ПТФЭ, однако ПТФЭ практически не может перерабатываться через раствор. В то же время существует целая гамма фторсодержащих полимеров и сополимеров, растворимых в органических растворителях и перспективных для получения мембран различного назначения методом инверсии фаз. В частности, несомненный интерес представляют сополимеры винилиденфторида и тетрафторэтилена [6].

Для получения мембран из растворов полимеров наиболее часто используют мокрый метод формования. Сущность метода заключается в насыщении раствора полимера через щелевую фильтру на подложку с последующим погружением в осадительную ванну, содержащую нерастворитель. В результате обмена растворителя на нерастворитель происходит фазовое разделение системы с образованием пористой полимерной матрицы с инклюцированной в ней низкоконцентрированной фа-

E-mail: uif@ifoch.bas-net.by (Бильдюкович Александр Викторович).

зой. Как правило, при использовании для формования мембран бикомпонентных растворов полимеров получить мембранные с удовлетворительными транспортными характеристиками затруднительно [7, 8]. В частности, имеются ограничения по концентрации полимера в формовочном растворе, его вязкости и т.д. Поэтому в большинстве случаев формование мембран проводят из растворов полимеров, содержащих различные добавки. Такими добавками служат соединения различной химической природы: нерастворители, осадители, агенты набухания для полимера, неорганические соли, водорастворимые олигомеры, полимеры и т.д.

Так, в патенте США [1] описано получение микро- и ультрафильтрационных мембран на основе ПВДФ из растворов в ДМФА с добавками изопропанола. Pacheco [2] для растворения этого же полимера использовал смесь N-метилпирролидона и бутилацетата. Согласно Европейскому патенту [3], метод изготовления пористого полого волокна заключается в растворении фторсодержащего полимера в глицеринтриацетате с добавкой диэтиленгликоля. Добавление диэтиленгликоля позволяет увеличить общую пористость и размер пор в мембранах. Введение солей лития или воды в формовочные растворы ПВДФ в

ДМФА стимулирует образование структуры мембран, обладающих высокой пористостью [4]. Для получения микрофильтрационной мембранны из ПВДФ в раствор триэтилфосфата вводят глицерин, пропиленгликоль, уксусную кислоту [5]. Перечисленные выше соединения являются осадителями и обладают различным сродством к полимеру, поэтому они по-разному влияют на характер фазового разделения формовочного раствора и соответственно на структуру и проницаемость получаемых материалов [9]. Вопрос о том, каким критериям должен отвечать осадитель, обеспечивающий формирование высокопроницаемой структуры мембранны, в литературе практически не освещен, и при их выборе преобладает эмпирический подход.

Цель настоящей работы – исследование влияния добавок различных осадителей в формовочные растворы сополимера винилиденфторида и тетрафторэтилена на структуру и проницаемость мембранны.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве полимера для формования мембран использовали статистический сополимер винилиденфторида и тетрафторэтилена – фторопласт-42 (Ф-42) марки В производства Кирово-Чепецкого химического комбината. ММ полимера, определенная вискозиметрическим методом в ацетоне по методике [10] и рассчитанная по уравнению $[\eta] = 6.1 \times 10^{-5} M^{0.81}$, составила 2.47×10^5 .

Растворителем служил ДМФА квалификации ч.

В качестве потенциальных осадителей для исследуемой системы нами протестировано более 20 веществ: неорганические кислоты (*o*-фосфорная, соляная, серная, азотная), органические кислоты (уксусная, муравьиная, лимонная), алифатические одноатомные спирты (пропанол, изопропанол, бутанол, изобутанол), многоатомные спирты (этilenгликоль, диэтilenгликоль, триэтilenгликоль, глицерин), водорастворимые полимеры и олигомеры (олигомеры оксипропилена и оксиэтилена, полигликоли), ароматические спирты (фенол, крезол), вода и т.д. Все эти соединения являются осадителями для полимера.

Число осаждения использованных осадителей определяли титрованием 100 мл 1%-ного раство-

ра Ф-42 в ДМФА до появления видимого помутнения и выражали в г/дл.

Растворы Ф-42 готовили при 80°C и непрерывном перемешивании. Концентрация полимера в формовочном растворе была постоянной и составляла 10%. Готовый раствор выдерживали сутки при комнатной температуре для охлаждения и дегазации.

Вязкость растворов определяли методом падающего шарика на вискозиметре Хепплера типа ВН-2 при 25°C.

Светопропускание растворов измеряли на проточном автоматическом мутномере М-101. В этот прибор помещали ячейку, подключенную к жидкостному термостату U-2. Степень гетерогенности растворов, содержащих добавки осадителя, оценивали по их относительному светопропусканию T/T_0 , где T – светопропускание трехкомпонентного состава, T_0 – светопропускание бикомпонентного раствора такой же концентрации по полимеру, светопропускание которого принимали за 100%.

Пленки получали методом мокрого формования. Раствор полимера наносили на армирующую подложку, в качестве которой использовали термоскрепленное полиэфирное полотно производства Открытого акционерного общества "Комитекс" (Сыктывкар) с последующим погружением в осадительную ванну. Осадительной ванной служила проточная вода, охлажденная до 10°C. После завершения фазового разделения мембрану отмывали от остатков растворителя и высушивали.

Основные характеристики полученных мембран: производительность фильтрации Q и точку пузырька P определяли по изопропиловому спирту по стандартным методикам [11]. Для ряда мембранных фильтров измерение точки пузырька проводили на установке "Sartochek-Junior BP plus" фирмы "Sartorius" (ФРГ).

Для оценки фазового состояния полученных пленок и студней использовали рентгенофазовый анализ. Дифрактограммы записывали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.0 с использованием CuK_α -излучения в режиме непрерывного сканирования сцинтилляционного счетчика со скоростью 1 К/мин.

Электронно-микроскопическое изучение поверхности структуры мембран осуществляли на растровом электронном микроскопе с помощью палладиевых и платиноуглеродных реплик по стандартным методикам [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При использовании бикомпонентных систем полимер–растворитель существует некоторая предельная концентрация полимера, выше которой получаемая из раствора пленка становится не проницаемой для жидкости [13]. Для исследуемого полимера такая концентрация составляет 5%, однако низкая вязкость этих растворов затрудняет их переработку. В то же время с точки зрения технологии использование формовочных растворов с повышенной концентрацией полимера предпочтительней – возрастают механические характеристики материала и производительность процесса формования. Поэтому на практике при-

меняют более концентрированные растворы полимеров, а в состав полимерных композиций дополнительно вводят добавки различного рода. Один из приемов, позволяющих в широких пределах регулировать структуру и свойства получаемых пористых пленок, заключается в использовании для формования мембран трехкомпонентных систем полимер–растворитель–осадитель. Анализ диаграмм фазового состояния систем полимер–растворитель–осадитель, проведенный в работе [9], свидетельствует о том, что введение некоторого количества осадителя в формовочный раствор при последующем фазовом разделении изменяет равновесную концентрацию полимерной фазы, которая в свою очередь определяет реологические свойства системы и кинетику маскообменных процессов при формировании полимерного студня.

Наиболее перспективные соединения, которые можно использовать в случае исследуемой системы, приведены ниже.

Соединение	HCl	H ₂ O	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	Глицерин	Этиленгликоль	CH ₃ COOH	C ₂ H ₅ OH	i-C ₃ H ₇ OH
Число осаждения, г/дл	8.7	9.5	11.5	14	21.6	39	530	570	630

Поскольку указанные соединения имеют различное средство к полимеру, в качестве их количественной характеристики как осадителей для Ф-42 в ДМФА нами предложено использовать число осаждения. Этот параметр достаточно широко применяется для характеристики растворяющей способности той или иной жидкости по отношению к данному полимеру или растворимости полимера в определенном растворителе [14]. В технологии производства химических волокон число осаждения используется для характеристики "жесткости" осадительной ванны: чем меньше его значение, тем в более жестких условиях происходит формование волокна [15].

Установлено, что число осаждения исследуемых осадителей по отношению к 1%-ному раствору Ф-42 в ДМФА изменяется в широком диапазоне: от 8.7 до 630 г/дл. По величине числа осаждения все рассмотренные соединения могут быть достаточно четко распределены на две группы: первая с числом осаждения в диапазоне 8.7–39 г/дл и вторая, для которых эта величина составила 530–630 г/дл.

В соответствии с терминологией, приведенной в работе [9], первая группа порообразователей была обозначена как "жесткие" осадители, а вторая – "мягкие". К жестким осадителям относятся вода и неорганические кислоты (серная, соляная, *o*-фосфорная). Мягкими осадителями являются органические кислоты (уксусная, муратынная), также одноатомные спирты (метанол, этиanol, изопропанол). Так как число осаждения для воды составило 9.5 г/дл, при использовании воды в качестве осадительной ванны процесс формования фторопластовых пленок осуществляется в жестких условиях.

С использованием указанных соединений получены образцы мембран и исследованы их транспортные свойства.

Как видно из рис. 1, введение в формовочный раствор различных осадителей приводит к появлению гидравлической проницаемости пленок, причем зависимость *Q* от концентрации осадителя в формовочном растворе носит сложный характер. При использовании мягких осадителей (уксусной кислоты, одноатомных спиртов) удель-

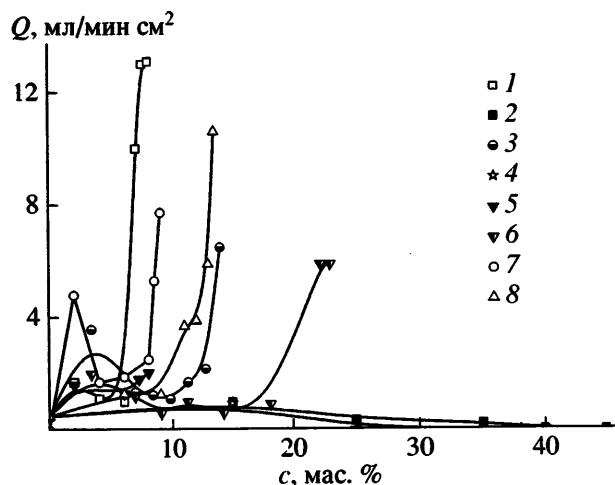


Рис. 1. Зависимость гидравлической проницаемости мембран от концентрации осадителя H_3PO_4 (1), $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (2), глицерина (3), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (4), H_2O (5), этиленгликоля (6), HCl (7) и H_2SO_4 (8) в формовочном растворе.

ная производительность пленок проходит через максимум в области концентрации 15%, при этом максимальное значение проницаемости не превышает 1 $\text{мл}/\text{см}^2 \text{мин}$, а затем уменьшается практически до нуля. Для жестких осадителей характер зависимости иной. При увеличении содержания осадителя в формовочном растворе производительность пленок проходит через максимум, затем уменьшается и после некоторой критической концентрации осадителя резко возрастает. Положение первого максимума зависит от числа осаждения порообразователя: чем оно ниже, тем при его меньшей концентрации проницаемость пленок увеличивается. Последующее возрастание Q пленок связано с повышением уровня гетерогенности растворов. Наглядно это видно на примере добавок соляной кислоты (рис. 2).

Сопоставление относительного светопропускания растворов и значений Q пленок в зависимости от концентрации соляной кислоты в формовочном растворе свидетельствует о том, что первый максимум проницаемости при концентрации осадителя 2–2.5% находится в области гомогенных растворов, относительное светопропускание которых близко к единице. Возрастание проницаемости пленок в этой области можно объяснить тем, что при ухудшении качества растворителя в растворе образуются надмолекулярные образования [16]. При увеличении концентрации соляной кислоты выше 5.8% светопропускание растворов

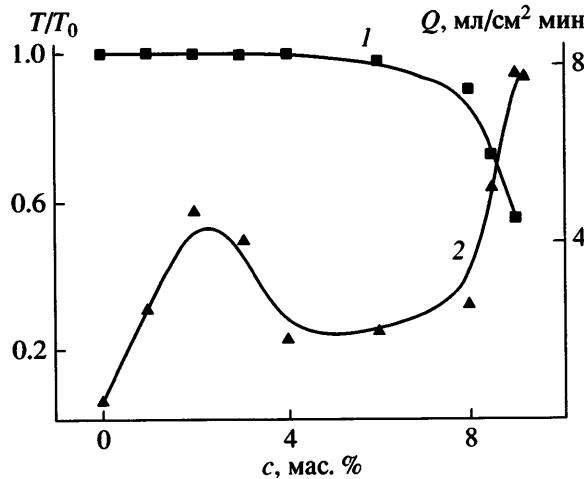


Рис. 2. Зависимость светопропускания T/T_0 (1) и гидравлической проницаемости Q (2) от концентрации соляной кислоты в формовочном растворе.

уменьшается, что указывает на их фазовое разделение. С уменьшением светопропускания гидравлическая проницаемость пленок резко возрастает. Однако, несмотря на фазовое разделение растворов при концентрации соляной кислоты 6–9%, они сохраняют текучесть, и их кинетическая устойчивость вполне достаточна для переработки в пленочные материалы. При концентрации соляной кислоты более 9.5% происходит быстрое разделение растворов на два слоя с образованием четкой границы раздела между высоко- и низконконцентрированной фазами. Такой характер фазового разделения наблюдается для всех жестких осадителей.

При введении в раствор любых осадителей качество растворителя для полимера ухудшается [17]. Для концентрированных растворов полимеров чем хуже качество растворителя, тем больше выражена склонность макромолекул в растворе к ассоциации и тем больше средние размеры ассоциатов. Это прежде всего сказывается на вязкостных свойствах растворов, а, начиная с некоторого размера, ассоциаты могут образовывать отдельную фазу, т.е. происходит микрофазовое разделение [18]. Как видно из рис. 3, при введении в растворы до 5% жесткого осадителя (например, α -фосфорной кислоты) вязкость растворов возрастает, но это не сказывается на их оптических свойствах – относительное светопропускание растворов не изменяется и равно 1.0. При даль-

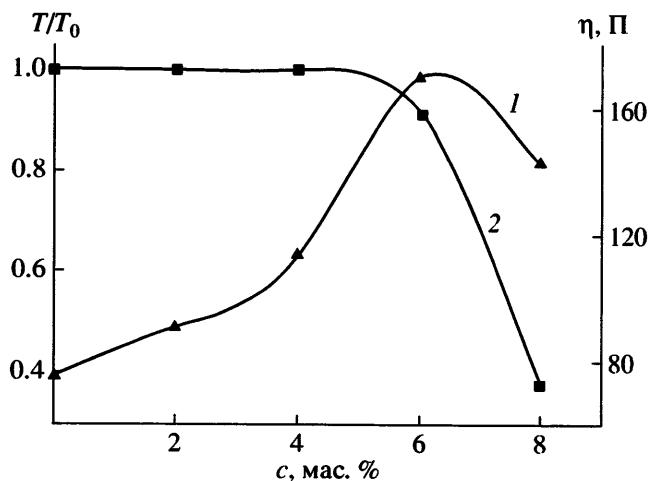


Рис. 3. Зависимость вязкости η (1) и светопропускания T/T_0 (2) 10%-ных растворов Φ -42 от концентрации σ -фосфорной кислоты в формовочном растворе.

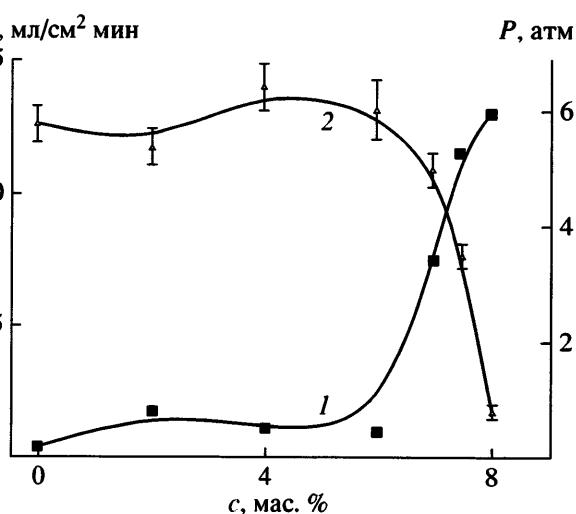


Рис. 4. Зависимость точки пузырька P (1) и гидравлической проницаемости Q (2) мембран от концентрации σ -фосфорной кислоты в формовочном растворе.

нейшем увеличении концентрации жесткого осадителя протекает фазовое разделение, которое обнаруживается по резкому возрастанию мутности системы. Так, при изменении содержания фосфорной кислоты с 5.5 до 7% относительное светопропускание уменьшается более чем в 2 раза. На границе областей гомо- и гетерогенных растворов вязкость раствора максимальна, а при дальнейшем повышении концентрации фосфорной кислоты до 8% уменьшается, что обусловлено процессами фазового расслоения в системе. Растворы в этой концентрационной области (5.5–8% σ -фосфорной кислоты) представляют собой мутные вязкие системы с незавершенным расслоением. Дальнейшее увеличение содержания жесткого осадителя приводит к аморфному фазовому распаду системы с образованием четкой границы раздела. Такое изменение характеристик формовочных растворов существенно влияет на свойства получаемых пленок.

Была также проведена оценка размеров пор пленок в зависимости от концентрации жестких осадителей в формовочном растворе. Размер пор мембран оценивали методом точки пузырька. Общая зависимость точки пузырька от концентрации введенного в раствор осадителя продемонстрирована на примере мембран, полученных с использованием σ -фосфорной кислоты (рис. 4). Из сравнения данных рис. 3 и 4 следует, что мембранны из гомогенных однофазных растворов ха-

рактеризуются неоднородной пористой структурой. Об этом свидетельствуют широкий диапазон значений точки пузырька и невысокая гидравлическая проницаемость пленок.

По мере повышения концентрации осадителя в формовочном растворе и соответственно увеличения степени его гетерогенности (светопропускание уменьшается) гидравлическая проницаемость пленок возрастает. При этом пленки характеризуются широким распределением пор по размерам. При достижении некоторой "критической" концентрации осадителя, которая для системы с σ -фосфорной кислотой равна 8%, распределение пор по размерам в мембранах резко сужается. При этом гидравлическая проницаемость пленок максимальна и сопровождается уменьшением точки пузырька, что свидетельствует о формировании однородной и крупнопористой структуры. Область концентраций осадителя, при которой достигаются максимальные транспортные характеристики мембран, очень узкая и для рассматриваемой системы составляет 7.5–8%. Наличие узкого концентрационного интервала, обеспечивающего высокие значения проницаемости пленок, характерно для всех систем, содержащих жесткие осадители. При превышении этой критической концентрации раствор теряет стабильность, и происходит его фазовое разделение.

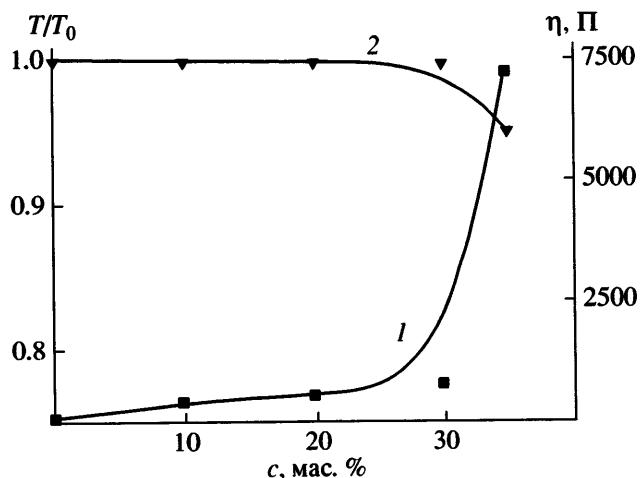


Рис. 5. Зависимость вязкости η (1) и светопропускания T/T_0 (2) 10%-ных растворов Ф-42 от концентрации уксусной кислоты в формовочном растворе.

Введение в формовочный раствор мягких осадителей (например, уксусной кислоты) приводит к совершенно иным закономерностям. По сравнению с жесткими осадителями резко возрастает концентрационная область существования гомогенных растворов. Так, относительное светопропускание системы практически не изменяется при повышении концентрации уксусной кислоты в растворе до 30% (рис. 5). При дальнейшем увеличении содержания уксусной кислоты только незначительно уменьшается светопропускание по сравнению с жестким осадителем. В области концентраций мягкого осадителя порядка 30–35%, в которой светопропускание изменяется, резко (в 20–40 раз) возрастает вязкость растворов. При дальнейшем увеличении концентрации мягкого осадителя система переходит в состояние студня. Застилование растворов происходит при использовании и других исследованных мягких осадителей, например спиртов. Получаемые студни представляют собой устойчивые нетекущие опалесцирующие системы. В зависимости от состава они плавятся при 50–60°C. Процесс перехода раствор–студень обратим, и студни восстанавливаются при последующем охлаждении системы после плавления. Студни могут быть получены из растворов, содержащих мягкие осадители, в широком диапазоне концентраций полимера и осадителя. При длительном хранении студней наблюдается их контракция и синеретическое выделение низкомолекулярной фазы.

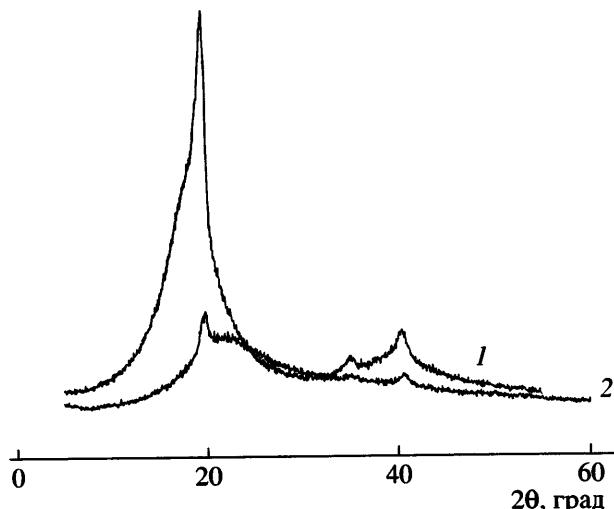


Рис. 6. Дифрактограммы исходного полимера (1) и студня, полученного из раствора, содержащего 50% уксусной кислоты (2).

В литературе [19–21] описано большое количество примеров застилования систем на основе фторсодержащих полимеров, в частности ПВДФ. Считается, что студнеобразование в растворах ПВДФ обусловлено локальной кристаллизацией участков макромолекул. Эти микрокристаллические области представляют собой зародыши кристаллизации, но кристаллиты не способны к дальнейшему росту из-за кинетических ограничений. Вследствие кристаллической природы такие студни относятся к классу термопрочных материалов [22].

Рентгенографическое исследование исходного сополимера показало (рис. 6), что его дифрактограмма характеризуется наличием отчетливого, интенсивного максимума при 20° и малоинтенсивными, слаборазрешенными рефлексами при 35 и 41°. Это свидетельствует о сравнительно высокой степени кристалличности и упорядоченности структуры сополимера. Анализ дифрактограммы студня, полученного при введении в состав формовочного раствора 50%-ной уксусной кислоты, показал, что застилование исследуемых растворов также вызвано частичной кристаллизацией сополимера, хотя степень кристалличности студня существенно ниже, чем твердого полимера. Таким образом, введение в растворы Ф-42 мягких осадителей инициирует кристаллический фазовый распад в системе.

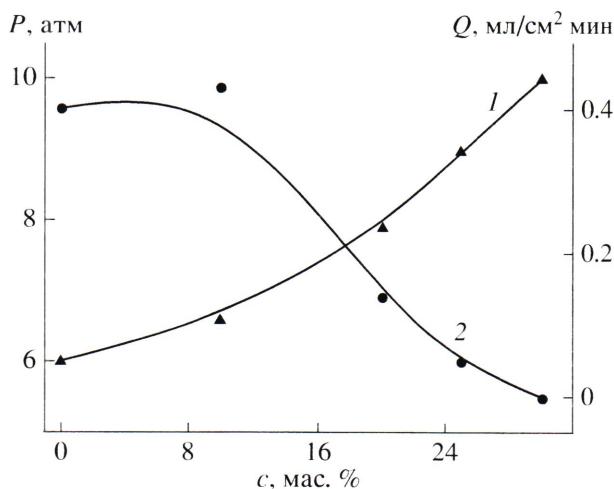


Рис. 7. Зависимость точки пузырька P (1) и гидравлической проницаемости Q (2) пленок от концентрации уксусной кислоты в формовочном растворе.

Установленные различия в характере фазового разделения исследуемых систем сказываются на структуре и проницаемости пленок. На рис. 7 приведены зависимости производительности и точки пузырька пленок, полученных из растворов, содержащих уксусную кислоту. Как видно, при увеличении содержания уксусной кислоты в формовочном растворе наблюдается монотонное уменьшение гидравлической проницаемости и увеличение точки пузырька. Уплотнение пленок обусловлено протеканием кристаллизации в растворе.

Анализ данных по проницаемости мембран, полученных с использованием различных осадителей, показал, что имеется четкая взаимосвязь между гидравлической проницаемостью пленок и числом осаждения вводимого осадителя. Зависимость максимальной гидравлической проницаемости от числа осаждения вводимых осадителей представлена на рис. 8. Для мягких осадителей приведены значения Q в области первого максимума (рис. 1). На рис. 8 видно, что высокие значения Q достигаются в очень узком интервале чисел осаждения: 10–15 г/дл. Таким образом, именно свойства осадителя оказывают существенное влияние на транспортные характеристики получаемых мембран.

Известно, что при получении полупроницаемых мембран методом инверсии фаз их структура и свойства во многом определяются надмолеку-

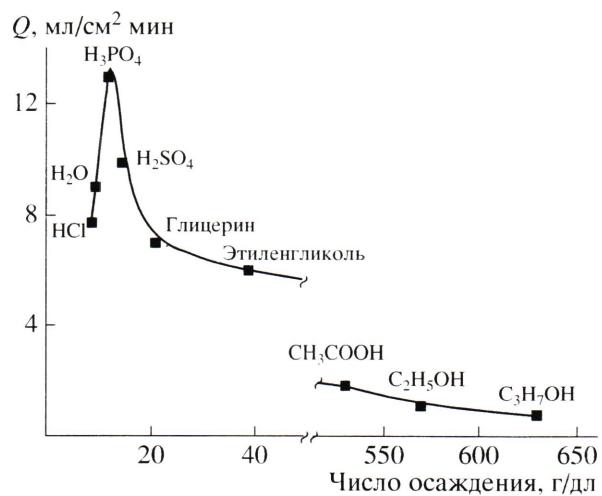


Рис. 8. Зависимость максимальной гидравлической проницаемости от осадительного числа добавок.

лярной структурой формовочного раствора и характером его фазового разделения. Введение жестких осадителей в исследуемые системы приводит к частичному фазовому разделению формовочного раствора. Можно предположить, что концентрация и размер образующихся частиц полимерной фазы непосредственно связаны с формированием структуры конечной пленки. Иными словами, в формовочной композиции уже закладываются элементы будущей структуры пленки. Двухфазная микрогетерогенная система при последующей коагуляции трансформируется в пористую матрицу с системой взаимосвязанных пор. При этом структура двухфазной микрогетерогенной системы зависит и определяется концентрацией и силой (числом осаждения) вводимого осадителя.

Микрофотографии поверхности пленок, полученных из растворов с различными осадителями, приведены на рис. 9. Пленка из раствора Ф-42 в ДМФА характеризуется неразвитой поверхностью, которая представляет собой полимерный каркас с небольшим количеством не связанных друг с другом крупных пор (рис. 9а). Введение жестких осадителей приводит к формированию значительно более развитой структуры поверхности с открытой пористостью (рис. 9б, 9г, 9е). Пленки из систем с добавками мягкого осадителя обладают плотной, хотя и не монолитной структурой (рис. 9в, 9д). По сравнению с исходной пленкой уплотнение структуры поверхностного

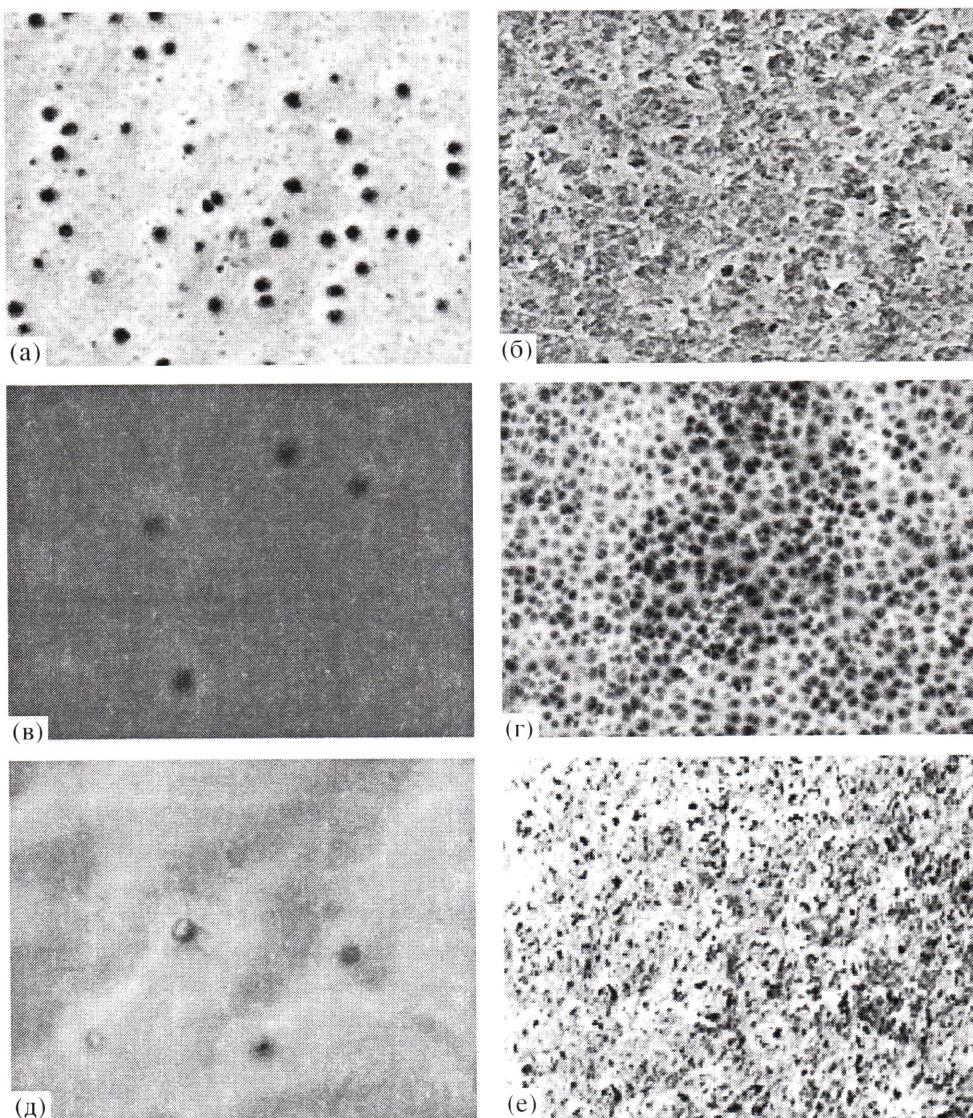


Рис. 9. Микрофотографии поверхности мембран, полученных без порообразователя (а) и с использованием *o*-фосфорной (б), уксусной (в), соляной кислот (г), этанола (д), глицерина (е). Увеличение 10000 (а, в, д) и 5000 (б, г, е).

слоя и соответственные изменения гидравлической проницаемости и точки пузырька обусловлены, по-видимому, формированием трехмерной полимерной сетки в растворе в присутствии мягкого осадителя.

Таким образом, различия механизма фазового разделения полимерных систем оказывают существенное влияние на морфологию и проницаемость пленочных материалов, полученных мокрым методом. С точки зрения формирования пористых проницаемых структур, обладающих высокой гидравлической проницаемостью, предпочтительней оказывается введение в формовоч-

ный раствор добавок, являющихся достаточно жесткими осадителями для полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pat. 5736051 USA. 1998.
2. Pat. 6126826 USA. 2000.
3. Eur. pat. 0527913A1. 1991.
4. Lin D.J., Chang C.L., Huang F.M., Cheng L.P. // Polymer. 2003. V. 44. P. 413.
5. Pat. 5565153 USA. 1996.
6. Eur. pat. 0040670A2. 1981.

7. Pat. 5013339 USA. 1991.
8. Pat. 576051 USA. 1993.
9. Начинкин О.И. Полимерные микрофильтры. М.: Химия, 1985.
10. Панишин Ю.А., Малкевич С.Г. Фторопласти. Л.: Химия, 1978.
11. Дытнерский Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация. М.: Химия, 1978.
12. Kesting R., Endahl M., Stone W. // J. Macromol. Sci., Chem. 1969. V. 3. № 1. P. 157.
13. Соколова В.И., Коршунова Т.А., Бильдюкович А.В. // Коллоид. журн. 1995. Т. 57. № 2. С. 283.
14. Папков С.П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М.: Химия, 1971.
15. Пакшвер А.Б. Технология производства химических волокон. М.: Химия, 1987.
16. Праценко С.А., Бильдюкович А.В. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 3. С. 457.
17. Tager A.A. Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1978.
18. Зверев М.П., Зубов П.И., Бараши А.Н., Никонорова Л.П., Иванова Л.В. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 3. С. 511.
19. Lin D.J., Chang C.L., Chen T.C., Cheng L.P. // Desalination. 2002. № 145. P. 25.
20. Chenga L.P., Young T.H., Fanga L., Gaua J.J. // Polymer. 1999. V. 40. P. 2395.
21. Tazaki M., Wada R., Okabe M., Homn T. // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 65. № 8. P. 1517.
22. Dasgupta D., Nandi A.K. Multiscale porosity derived from thermoreversible poly(vinylidene fluoride) gels // www.univ-ubs.fr/l2p/Congres_L2P/Conf-Invite_ICPSCI5.htm - 48k (20.05.05)/

Structure and Permeability of Fluoroplastic Membranes Cast from Polymer–Solvent–Precipitator Ternary Systems

A. V. Bil'dyukevich, T. M. Ermolinskaya, and L. A. Fen'ko

Institute of Physicoorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus,
ul. Surganova 13, Minsk, 220072 Belarus
e-mail: uf@ifoch.bas-net.by

Abstract—The effects of various precipitators (inorganic and organic acids and mono- and polyatomic alcohols) on the solution behavior of the vinylidene fluoride copolymer with tetrafluoroethylene (fluoroplastic F-42) and the characteristics of the related porous films have been studied. The used precipitators may be divided into two groups differing in precipitation numbers, namely, hard and soft. When hard precipitators initiating liquid–liquid demixing are introduced into solutions, relatively high-flux porous films may be cast. Soft precipitators cause gelation of the system owing to a partial crystallization of the polymer and afford films lacking hydraulic permeability.