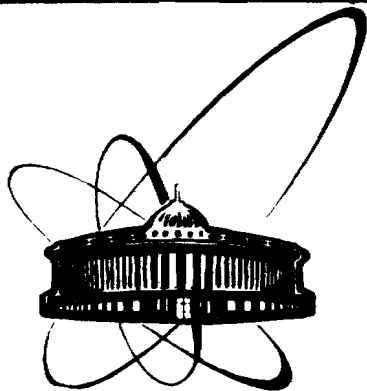


88-537



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

Ж 74

18-88-537

Н.И.Житарюк, В.И.Кузнецов, Н.И.Штанько

ВОДOPOНИЦАЕМОСТЬ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЯДЕРНЫХ МЕМБРАН

Направлено в Оргкомитет совещания
"Теория и практика мембранных разделительных
процессов", ГДР, октябрь 1988 г.

1988

Любая мембрана в процессе работы взаимодействует с жидкой фазой, что проявляется в ее набухании. Пока не установлено определенного соотношения между степенью набухания, с одной стороны, скоростью массопереноса с селективностью - с другой. Тем не менее можно утверждать, что набухание мембраны в процессе массопереноса играет существенную роль.

Степень набухания определяется в первую очередь природой прививаемого мономера и средством составляющих жидкую фазу компонентов к полимеру-подложке и привитым цепям. Так как в большинстве случаев в процессе мембранного разделения имеют дело с водными растворами, то рассмотрим вначале процесс набухания привитой мембраны в воде.

Прививка АК* на гидрофобную подложку /ПЭТФ*/ приводит к росту влагопоглощения привитым полимером. Степень набухания возрастает с увеличением содержания ПАК^{1,2/}. При достижении степени прививки 10÷15% кривая набухания выходит на плато. Кроме этого с ростом степени прививки натриевой соли ПАК наблюдают увеличение скорости достижения равновесного значения набухания^{3/}. Это происходит в результате полной диссоциации соли поликислоты, чего не наблюдается в случае Н-формы. При этом, согласно^{4/}, степень набухания для данной степени прививки изменяется линейно со степенью нейтрализации поликислоты.

Влияние распределения привитых цепей на сорбционные свойства привитого полимера исследовалось в^{5/}. Готовили два образца привитого ПЭТФ. В одном из них привитой полимер размещался в объеме, а в другом - на поверхности ПЭТФ. Степень набухания в случае объемного распределения была значительно ниже, чем при размещении привитого полимера на поверхности подложки. Отметим, что аналогичная зависимость степени набухания от распределения полимера оставалась и в том случае, когда набухание рассчитывали на основе массы только привитых цепей.

При сравнении гомогенного и диффузионно-контролируемого распределения привитого полимера отмечается^{6/}, что в первом случае пленки претерпевают минимальные изменения при воздействии на них растворителей, вызывающих набухание подложки или привитого полимера. Набухание привитых образцов, полученных

*АК - акриловая кислота, ПЭТФ - полиэтилентерефталат.

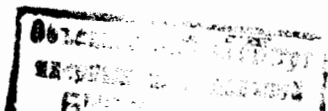
в условиях диффузионного контроля, зависит от физического состояния привитой системы. Растворители, вызывающие набухание полимера, находящегося в стеклообразном состоянии, изменяют его структуру за счет неравномерного набухания микрофаз, обогащенных в разной степени исходным и привитым полимерами, что, в свою очередь, приводит к разрыву макромолекул и образованию микротрещин в привитом материале. Это влечет за собой увеличение паропроницаемости и снижение прочности привитых пленок. Воздействие же растворителей на подложку и привитые цепи, находящиеся в высокоэластичном состоянии, не сопровождается изменением структуры и свойств материала.

На удлинение привитых пленок во время набухания также влияет распределение привитого полимера^{18/}. В отличие от привитого ПЭТФ, чем выше однородность распределения привитых цепей по объему подложки, тем легче и быстрее протекает процесс набухания в растворителе. Кроме этого, с ростом градиента концентрации привитого полимера по толщине пленки увеличивается разрушающее действие агента набухания на структуру пленки. ПЭ-пр-ПАН*, имеющий объемное распределение привитого полимера, после набухания практически не изменяет структуру. Если же набуханию подвергается привитой образец, приготовленный облучением при высокой мощности дозы /в прививку включается только приповерхностный слой пленки/, структура его необратимо изменится. Об этом свидетельствует резкое увеличение скорости набухания при повторном погружении того же образца в ДМФА.

В этой связи в настоящей работе применяли методику прививочной полимеризации, приводящую к получению привитого полимера, имеющего достаточно равномерное распределение по толщине подложки.

Прививка гидрофильных полимеров приводит к существенному росту удельной производительности мембраны. Это имеет место на мембранах любого типа и в довольно широком диапазоне диаметров пор. Эффект роста удельной производительности получили на асимметричных мембранах, изготовленных из сополимера стирола с изопреном, модифицированного обработкой в растворе N-хлорсульфонилизотиоцианата^{17/}. В^{18/} асимметричную ультрафильтрационную мембрану из ПВДФ* модифицировали радиационной прививкой ВП*. На приготовленной таким образом мембране с содержанием ПВП 5% получили 4-6-кратный рост удельной производительности по воде по сравнению с исходной.

* ПЭ-пр-ПАН - полиэтилен с привитым полиакрилонитрилом, ПВДФ - поливинилиденфторид, ВП - винилпирролидон, ПЗВП - поли-2-винилпиридин.



Аналогичные результаты были получены также на ядерных мембранах. ПЭТФ-мембрана с диаметром пор 50 ± 60 нм в результате прививки 11% ПЗВП значительно увеличила свою удельную производительность по сравнению с немодифицированной мембраной с теми же параметрами^{1/}.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ядерные мембраны /ЯМ/ получали на основе двухосноориентированной ПЭТФ-пленки толщиной 10 мкм. Радиационную прививочную полимеризацию /РПП/ проводили двумя методами:

- методом предварительного облучения на воздухе - перекисный метод /ПМ/;
- методом предварительного облучения в вакууме - метод пост-эффекта /МПЭ/.

В ПМ после облучения образцов на γ -установке (^{137}Cs) реакцию прививки проводили либо в вакууме, либо в атмосфере аргона. Степень прививки Q_n определяли по формуле

$$Q_n = \frac{m_n - m_0}{m_0} \cdot 100\%,$$

где m_0 и m_n - масса исходной и привитой ЯМ соответственно. Для прививки использовали свежеперегранные под вакуумом мономеры.

Набухание мембран и пленок изучали методом взвешивания на весах после отжима избытка жидкости между листами фильтровальной бумаги. Погрешность взвешивания была не более 0,05 мг, а относительная погрешность не превышала 1%. Временной диапозон между удалением избытка жидкости с поверхности набухшего образца и взвешиванием или измерением газопроницаемости составлял не более 30 с.

Микроскопическое исследование мембран осуществлялось на электронном растровом микроскопе JSM-840, снабженном приставкой для рентгеновского микроанализа. Газопроницаемость мембраны определяли с помощью поплавковых ротаметров, а водопроницаемость - на стандартной ячейке с диаметром образца 47 и 62 мм с использованием свежеперегранной воды^{19/}. Толщину мембран измеряли на толщиномере с ценой деления 0,1 мкм.

Кватернизацию мембран с привитым поли-2-метил-5винилпиридином проводили в 5% растворе иодистого метила в этаноле при 35°C в течение 4-8 часов. Образцы отмывали от избытка CH_3I этанолом при комнатной температуре до постоянной массы.

Характеристика образцов, используемых в работе, приведена в табл.1.

Таблица 1

Параметры мембран и пленок, применяемых для прививочной полимеризации

Обозначение	Диаметр пор, мкм	Пористость, %	Среднее расстояние между центрами пор, мкм	Толщина, мкм
0,1-Ф	0,095	8	0,7	10,1 ± 0,2
0,2-Ф	0,22	8	0,6	9,7 ± 0,4
0,5-Ф	0,45	9	1,4	9,1 ± 0,3
1-Ф	0,93	8	5,1	8,6 ± 0,2
Л-10	-	-	-	10 ± 1

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл.2 приведены значения удельной производительности по воде ЯМ с привитыми полимерами различной природы: полистиролом /ПС/, поли-2-метил-5-винилпиридином /ПМВП/ и поливинилпирролидоном /ПВП/. Для более глубокой гидрофилизации привитых с ПМВП ядерных мембран винилпиридиновые звенья кватернизовали иодистым метилом. Степень кватернизации, определенная по концентрации иода с помощью рентгеновского микроанализа, составляла 0,7 ÷ 0,9 от теоретической.

Из табл.2 следует, что с повышением гидрофильности привитого полимера при постоянной и достаточно высокой степени прививки снижается удельная производительность по воде /образцы 4 и 5/. При низких степенях прививки того же полимера /ПМВП/ наблюдается обратная зависимость - некоторое возрастание G привитых мембран по сравнению с исходными /образцы 7,8, 9/. Однако G существенно снижается при прививке такого гидрофобного полимера, как ПС, при любых степенях прививки /10/.

Чтобы выяснить причину такого поведения гидрофилизированных мембран, исследовали их набухание в воде /рис.1/. Равновесная степень набухания (Q_n)_{равн.} достигается за несколько минут. Это нужно иметь в виду при исследовании водопроницаемости мембран. Поскольку длительность опыта по определению удельной

Таблица 2

Удельная производительность по воде Q исходных и привитых ЯМ

Номер образца	Мембрана	$Q \times 10^4$ $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{атм}$
1	0,1-Ф	$0,8 \pm 0,2$
2	0,2-Ф	22 ± 5
3	0,2-Ф-пр-ПС (12%) ⁴	5 ± 2
4	0,2-Ф-пр-ПМВП (13,7%)	20
5	0,2-Ф-пр-ПМВП-СН ₃ I (13,5%)	2,3
6	0,1-Ф-пр-ПС (6,1%)	$0,26 \pm 0,08$
7	0,1-Ф-пр-ПМВП (7,2%)	1,2
8	0,1-Ф-пр-ПМВП-СН ₃ I (5,5%)	1,3
9	0,1-Ф-пр-ПВП (4%)	1,3

производительности превышает время достижения $(Q_n)_{\text{равн}}$, то мембрана во время тестирования находится в состоянии равновесия с проходящей через поры жидкостью /агентом набухания/.

Высокую скорость набухания в воде и спирте наблюдали также при исследовании политетрафторэтиленовой мембраны с привитым поли-4-винилпиридином^{11/}. Это объясняется разрыхлением структуры привитого полимера, что имеет место даже в том случае, если прививка ведется на лишенную пор лавсановую подложку^{12/}.

На рис.1 приведены кривые набухания образцов мембран с высоким содержанием привитого полимера. Попытка получить аналогичные кривые на мембранах со степенью прививки $Q_n = 5 \div 15\%$ оказалась безуспешной, так как сорбированная мембраной жидкость быстро испарялась после извлечения из воды. По этой причине исследовали набухание в толуоле ядерных мембран с привитым ПС. Эта привитая система характеризуется, с одной стороны, более низкой скоростью набухания /при 70°C $(Q_n)_{\text{равн}}$ достигается за $0,5 \div 1$ ч/, а с другой стороны, она проявляет большую устойчивость в набувшем состоянии.

На рис.2 приведены кривые испарения агента набухания при выдержке мембран после их извлечения из жидкости. При сравнении образцов с привитым ПМВП и ПС следует отметить, что в случае прививки ПС наблюдаются более высокие значения $(Q_n)_{\text{равн}}$ и более низкая скорость испарения агента набухания из объема

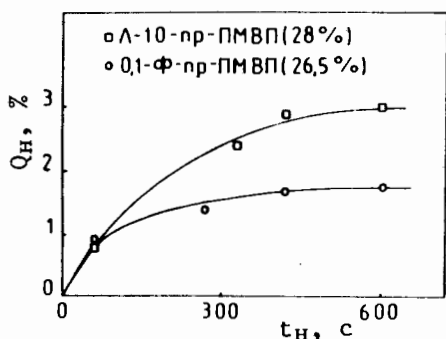


Рис.2. Изменение относительно содержания агента набухания в привитых образцах ядерной мембраны 0,1-Ф и пленки Л-10 после набухания в воде при комнатной температуре - незаштрихованные символы, после набухания в толуоле при 70°С - заштрихованные символы.

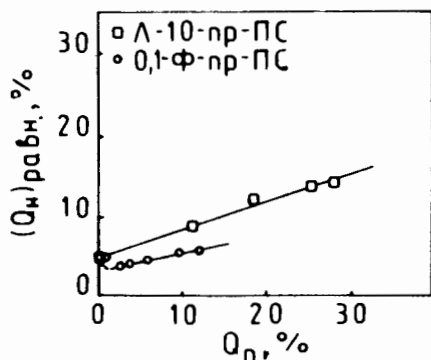


Рис.1. Кривые набухания в воде ядерной мембраны 0,1-Ф и пленки Л-10, содержащих привитой ПМВП. Температура набухания комнатная.

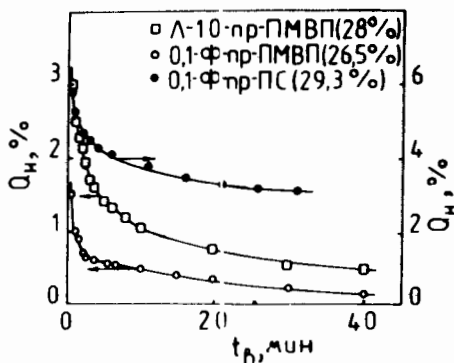


Рис.3. Кривые равновесного набухания в толуоле ядерных мембран 0,1-Ф и ласановой пленки Л-10 с привитым ПС. Температура набухания 70°С.

мембраны. С учетом возрастания равновесной степени набухания с увеличением содержания привитого полимера /рис.3/ было оценено изменение толщины привитой мембраны и размера пор при набухании в толуоле /табл.3/. Изменение толщины мембраны в результате набухания примерно на один десятичный порядок превышает уменьшение диаметра пор /диаметр пор рассчитывали на основе данных по газопроницаемости по азоту привитой и набухшей мембран/.

Таблица 3

Изменение толщины, газопроницаемости по азоту и диаметра пор ядерных мембран 1-Ф-пр-ПС после достижения равновесного набухания в толуоле

Привитая мембрана	$\Delta l = l_n - l_n$, мкм	$\frac{U_n}{U_n}$	$\Delta d = d_n - d_n$, мкм
1-Ф-пр-ПС (19%)	$0,5 \pm 0,3$	0,91	0,03
1-Ф-пр-ПС (18%)	$0,4 \pm 0,1$	0,93	0,02
1-Ф-пр-ПС (17,7%)	$0,4 \pm 0,3$	0,97	0,01
1-Ф-пр-ПС (15,8%)	$0,4 \pm 0,2$	0,96	0,01

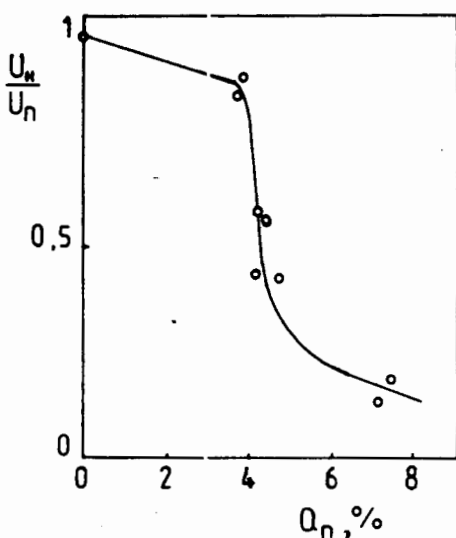


Рис.4. Изменение относительной газопроницаемости по азоту в результате набухания в толуоле мембран 0,1-Ф, содержащих привитой ПС. Температура набухания 70°C.

ПЭТФ, применяемый для получения ЯМ, представляет собой двухосноориентированную пленку. По этой причине продольные размеры образцов мембран в результате прививки изменяются незначительно, а толщина существенно возрастает. Аналогичная картина наблюдалась при прививке на ориентированные ПЭТФ-пленки других мономеров^{13/}, а также при прививке на другие пленочные материалы^{14/}.

Изменение диаметра пор, как следует из табл.3, невелико /1 ÷ 3%/ для ядерных мембран 1-Ф, содержащих привитой ПС. Однако при переходе к мембране 0,1-Ф с диаметром отверстий 0,1 мкм это значение при условии равенства степени набухания мембран 1-Ф-пр-ПС и 0,1-Ф-пр-ПС увеличивается на порядок. Поскольку известно, что набухшее состояние мембраны 0,1-Ф-пр-ПС сохраняется относительно долго и абсолютное значение равновесной степени набухания велико /рис.2/, было исследовано изменение газопроницаемости набухших привитых мембран, содержащих различное количество ПС /рис.4/.

Исходная лавсановая мембрана, как следует из рис.3, набухает в толуоле до $(Q_H)_{\text{равн.}} = 5\%$, однако размеры пор при этом не изменяются /относительная газопроницаемость $U_H/U_H = 1$ - рис.4/. По мере роста степени прививки полистирола газопроницаемость снижается, причем наиболее резко при достижении значения $Q_H = 4 \div 5\%$. Таким образом, привитой полимер оказывает существенное влияние на набухание материала мембраны в активной жидкости /толуоле/. Следовательно, сложную зависимость удельной производительности по воде /табл.2/ ядерных мембран с привитым ПМВП можно объяснить на основе конкуренции двух процессов: роста гидрофильности стенок пор мембраны, с одной стороны, и уменьшения диаметра пор в результате набухания мембраны - с другой. Первый процесс приводит к росту водопроницаемости, второй - к ее снижению.

Оптимальный выбор полимера, прививаемого на мембрану, условий прививочной полимеризации и количества привитого полимера может привести к росту удельной производительности мембран по фильтруемой жидкости.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность академику Г.Н.Флерову за постоянный интерес к работе и плодотворное обсуждение результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Marchand J. - Rev.Gen.Caoutch.Plast., 1973, v.50, p.929.
2. Shimano Y., Okada T., Sakurada I. Annual Report, JAERI 5027, 1971, No.4, p.42.
3. Bonnefis J.C., Puig J.R. - J.Appl.Polym.Sci, 1971, v.15, p.553.
4. Chapiro A., Seidler P. - Europ.Polym.J., 1965, v.1, p.189.
5. Avny Y., Rebenfeld L., Weigmann H.-D. - J.Appl.Polym.Sci., 1978, v.22, p.125.
6. Бабкин И.Ю. и др. - Высокомолек.соед., 1979, т.21А, с.842.
7. Harjanto F. et al. - Makromol.Chem., 1985, v.186, p.559.
8. Ellinghorst G., Niemoller A., Vierkotten D. - Radiat.Phys.Chem., 1983, v.22, p.635.
9. Апель П.Ю. и др. - Коллоидн.журн., 1985, т.47, с.3.
10. Кочкодан В.М. и др. - Укр.хим.журн., 1987, т.53, с.100.
11. Chapiro A., Gordon E., Jendrychowska-Bonamour A.-M. - Europ.Polym.J., 1973, v.9, p.975.
12. Hebeish A., Shalaby S.E., Bayazeed A.M. - J.Appl.Polym.Sci., 1982, v.27, p.3683.

13. Marchand J., Puig J.R. - J.Appl.Polym.Sci., 1974, v.18, p.993.
14. Omichi H., Chundury D., Stannett V.T. - J.Appl.Polym.Sci., 1986, v.32, p.4827.

Рукопись поступила в издательский отдел
19 июля 1988 года.

Житарюк Н.И., Кузнецов В.И., Штанько Н.И.
Водопроницаемость модифицированных ядерных мембран

18-88-537

Показано, что проницаемость полиэтилентерефталатной ядерной мембраны зависит от природы материала, покрывающего стенки пор. Повышение сродства между этим материалом и фильтруемой жидкостью /водой/ приводит сначала к росту удельной производительности, а затем к ее снижению. Определены кривые набухания в различных растворителях мембран с нанесенными полистиролом /ПС/ и поли-2-метил-5-винилпиридином /ПМВП/. Набухание мембраны с ПМВП в воде при комнатной температуре достигает равновесия через несколько минут. На примере набухания в толуоле ядерной мембраны с нанесенным ПС показано, что газопроницаемость, а следовательно, и диаметр пор таких мембран, уменьшаются с ростом содержания ПС при одновременном увеличении ее толщины.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1988

Перевод авторов

Zhitarluk N.I., Kuznetsov V.I., Shtanko N.I.
Waterpermeability of Modified Nuclear Membranes

18-88-537

It is shown that permeability of poly(ethylene terephthalate) nuclear membrane depends on the nature of material which covers pore walls. The affinity increase between the material and filtrated liquid (water) leads firstly to growth of the specific permeability but then to its decrease. The swelling curves of the membranes with grafted polystyrene (PS) and poly(methylvinylpyridine) (PMVP) have been obtained. The membrane with grafted PMVP swells in water to equilibrium value at room temperature during several minutes. On example of swelling of the membranes with grafted PS in toluene is revealed that gas permeability and hence pore diameter of the membranes is decreased with growth PS content at simultaneous increase of its thickness.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Reactions, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research, Dubna 1988