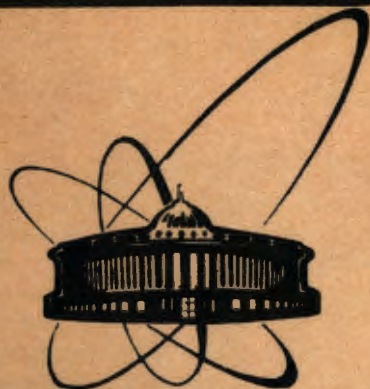


88-548



СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

Ж 74

18-88-548 e

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

РАДИАЦИОННОЕ
МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЯДЕРНЫХ МЕМБРАН
НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

1988

Ядерные мембраны (ЯМ) на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ) выпускаются в широком диапазоне диаметров пор ($20 \div 10000$ нм) и находят применение в различных отраслях народного хозяйства^{/1/}. В ряде работ показана возможность улучшения эксплуатационных параметров полимерных мембран в результате модифицирования их поверхностных свойств^{/2,3/}. Отдельные работы, посвященные модифицированию свойств ЯМ, дают основание полагать, что это один из наиболее перспективных методов, направленных на получение мембран с новыми свойствами^{/4,5/}.

В качестве способа модифицирования свойств ПЭТФ был выбран процесс радиационно-химической прививочной полимеризации (РПП). Основанием для такого выбора являются высокая радиационная стойкость ПЭТФ^{/6/}, сохранение или незначительное изменение важных эксплуатационных характеристик — механической прочности, термостойкости — в результате облучения и прививки^{/7/}. Плотная структура ПЭТФ, незначительное набухание в большинстве органических растворителей, низкая скорость диффузии инициаторов делают малоперспективными различные методы его химического модифицирования.

Исследование процесса РПП на ЯМ представляет не только практический, но и научный интерес. Последний состоит в изменении кинетических параметров процесса при переходе от обычных полимерных пленок к микропористой системе. ЯМ в этом отношении ценны тем, что представляют собой полимерную пленку с массивом цилиндрических пор известной плотности и размера. В отличие от мембран, получаемых формированием из раствора, форма порового пространства ЯМ позволяет сравнительно легко определять характер влияния различных параметров (плотность и диаметр пор, среднее расстояние между порами, толщина пленки) на протекание процесса РПП. Наличие пор и небольшое расстояние между ними предоставляют уникальную возможность избежать влияния на прививочную полимеризацию слоевой, структурной неоднородности — свойства, характерного для пленочных материалов независимо от способа их получения^{/8/}.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЯМ получали на основе двухосноориентированной ПЭТФ-пленки толщиной 10 мкм. 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

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

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

Микроскопическое исследование мембран осуществлялось на электронном растровом микроскопе JSM-840, снабженном приставкой для рентгеновского микроанализа. Газопроницаемость мембран определяли с помощью поплавковых ротаметров, а водопроницаемость — на стандартной ячейке с диаметром образца 47 и 62 мм с использованием свежеперегранный воды^{9/}. Толщину мембран измеряли на толщиномере с ценой деления 0,1 мкм.

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

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

Таблица 1

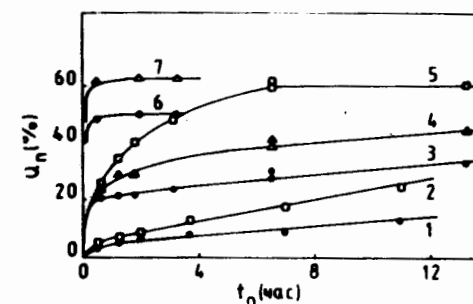
Параметры мембран и пленок, применяемых для прививочной полимеризации

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

На рис.1 приведены кривые накопления стирола на ЯМ и лавсановой пленке, служащей основой для производства мембран. Прививка на пленку имела целью получить сравнительные результаты, которые бы отражали

Рис. 1. Кривые накопления полистирола (1-5) и поли-2-метил-5-винилпиридина (6-7) на ПЭТФ-пленке и ЯМ: 1-2 — ПМ, 3-7 — МПЭ, 1,3,6 — 0,1-Ф, 4,7 — 1-Ф, 2,5 — Л-10. Температура процесса 70° С, доза предварительного облучения 50 кГр (МПЭ) и 180 кГр (ПМ).



изменение кинетических параметров процесса в результате создания пористой структуры.

Для МПЭ характерны высокие начальные скорости прививочной полимеризации. На начальном участке кривых накопления полимеризация при 70° С носит взрывной характер, и ее скорость определяется, по-видимому, кинетикой сорбции мономера материалом подложки.

Скорость накопления полистирола (ПС) в перекисном методе значительно ниже. За исключением начального участка увеличение степени прививки со временем описывается линейной зависимостью. Причем линейность соблюдается во всем диапазоне исследованной временной шкалы вплоть до 40 часов (большие времена реакции на рис. 1 не показаны).

Отметим также, что оба метода прививки дают увеличение скорости накопления привитого ПС в ряду 0,1-Ф < 1-Ф < Л-10. Чтобы убедиться в универсальности этого явления, наряду со стиролом прививали также 2-метил-5-винилпиридин (МВП) — рис. 1, кривые 6,7. И в этом случае прививка на мембрану с более высоким диаметром пор при примерно постоянной пористости протекает быстрее.

В результате прививочной полимеризации перекисным методом первоначально плоская поверхность ЯМ приобретает бугристый характер (рис. 2а,б). Высота бугорков увеличивается по мере возрастания расстояния между соседними порами. Наиболее интенсивно, по-видимому, привитой полимер образуется в промежутках между порами, а по мере приближения к устью поры скорость полимеризации снижается. Толщина мембраны в результате прививки ПС увеличивается с 8,6 до 13,6 мкм (при $Q_n = 37,7\%$), а электронно-микроскопический диаметр пор уменьшается при этом только на 0,3 мкм.

Возрастание скорости прививочной полимеризации по мере удаления от устья пор связано с проявлением гель-эффекта, что уже наблюдалось ранее при прививке на полимерные пленки различной толщины^{10, 11/}. По мере роста расстояния между порами и в результате расходования стирола в процессе полимеризации концентрация мономера в средней части межпорового пространства снижается, что приводит к увеличению вязкости, снижению скорости обрыва привитых цепей и, следовательно, к возрастанию эффективной концентрации растущих

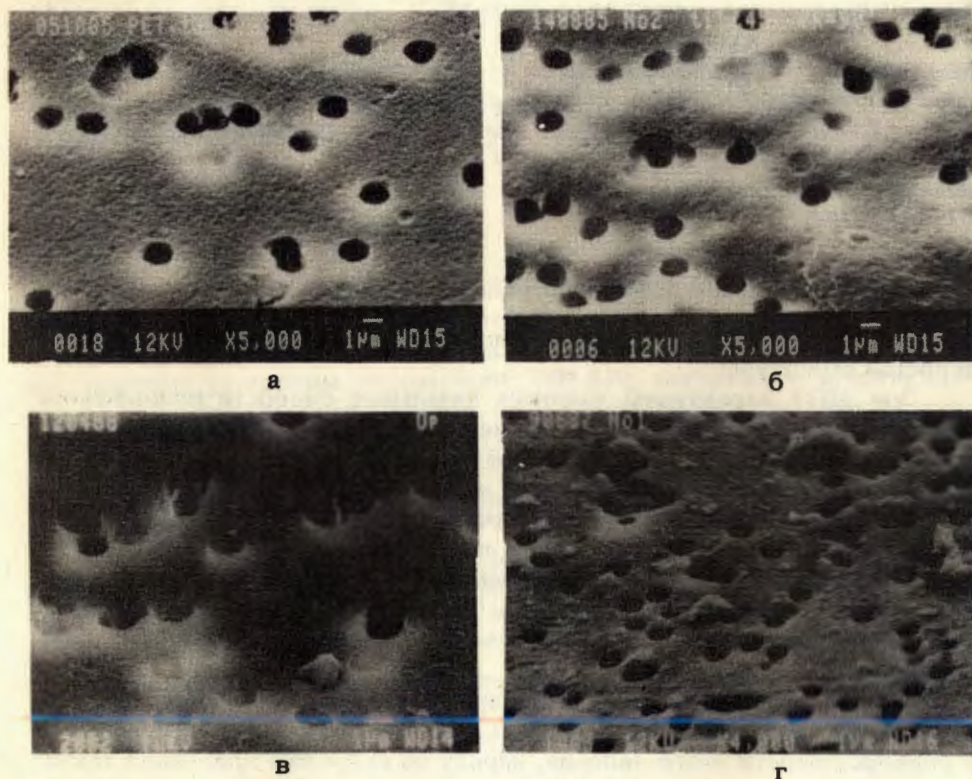


Рис. 2. Микрофотография поверхности ЯМ 1-Ф (а) и ядерных мембран с привитым ПС, полученных на основе 1-Ф с применением различных методов прививки: ПМ, $Q_n = 37,7\%$ температура процесса $T_n = 70^\circ \text{C}$ (б); МПЭ, $Q_n = 38,8\%$ $T_n = 70^\circ \text{C}$ (в); МПЭ, $Q_n = 45,2\%$ $T_n = 55^\circ \text{C}$ (г).

полимерных радикалов. В данном случае, по-видимому, эффект от повышения вязкости преобладает над возможным уменьшением скорости роста цепи в результате снижения концентрации мономера в объеме подложки. Такая картина наблюдается в процессе прививки ПМ, как уже было сказано, при низких скоростях прививочной полимеризации (рис. 2б).

В МПЭ при высокой начальной скорости прививочной полимеризации гель-эффект с ростом толщины проявляется в меньшей степени, поскольку реакция протекает, по-видимому, в диффузионной области, т.е. в условиях, когда скорость прививки контролируется диффузией мономера. Поэтому при проникновении в подложку первых же порций мономера он полимеризуется уже в окрестности устья поры, приводя к росту толщины мембраны. По мере исчерпания приповерхностных радикалов фронт прививки продвигается все глубже в межпоровое

пространство, и реакция протекает в новых, ранее не вовлеченных в процесс, элементарных слоях подложки. При таком ходе реакции имеет место примерно равномерное распределение привитого полимера по всему объему межпорового пространства, и поверхность привитой мембраны сохраняется относительно плоской (рис. 2в).

На рис. 2г приведена микрофотография привитой ЯМ, полученной в результате прививки при 55°C . В этом случае скорость диффузии мономера в объем пористой подложки снижается по сравнению с прививкой при 70°C (энергия активации диффузии стирола в объем ПЭТФ равна (110 ± 20) кДж/моль). Реакция еще больше смещается в диффузионную область, и в результате поверхность мембраны сохраняет плоскую форму.

Явление одногорбого распределения привитого полимера, наблюдаемое нами при прививке стирола на ЯМ, отмечалось также в некоторых работах при изучении распределения привитого полимера по толщине тонкой полимерной пленки^{/12/}. Аналогичным распределением описывалась прививка акриловой кислоты на ПЭТФ-пленке толщиной 6 мкм при $Q_n \leq 8\%$ ^{/4,13/}.

В процессе прививочной полимеризации стирола изменяется диаметр пор, а следовательно, и параметры, характеризующие скорость массопереноса взятой для прививки ЯМ. На рис. 3 приведены кривые изменения относительной газопроницаемости привитых мембран в зависимости от степени прививки и диаметра пор исходной мембраны, ход которых показывает, что диаметр пор изменяется тем сильнее, чем меньше размер отверстий исходной, взятой для прививки, мембраны. Относительная газопроницаемость на начальной стадии изменяется незначительно, а затем при достижении определенного значения степени прививки резко уменьшается. При этом диаметр пор на поверхности мембраны при ее просмотре в электронном микроскопе практически не изменяется. То есть закупоривание цилиндрических отверстий происходит на некоторой глубине от поверхности пленки. Это явление напоминает контракцию пор ЯМ на основе ПЭТФ с диаметром пор ≤ 15 нм при их высушивании на воздухе^{/14/}.

В связи с наличием процесса частичного закупоривания пор следует отметить, что оба метода прививочной полимеризации (ПМ и МПЭ) в силу равномерного распределения иницирующей

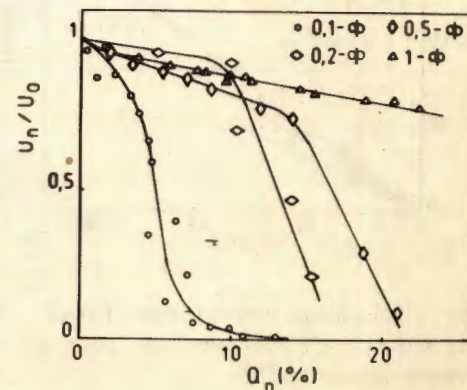


Рис. 3. Изменение относительной газопроницаемости привитых ЯМ в зависимости от степени прививки ПС.

сих центров по объему подложки приводят к преимущественной полимеризации мономера в объеме подложки, а не на ее поверхности. При этом распределение привитого полимера по объему в общем случае зависит не только от скорости диффузии мономера, но и от дозы предварительного облучения, а также от устойчивости радикалов, в условиях проведения реакции прививочной полимеризации^{/15/}. Возможность получения объемного распределения привитых цепей являлась одним из критериев при выборе способа модифицирования ЯМ (предварительное облучение), поскольку, как ожидалось, он приведет к незначительному зарастанию пор.

Относительная толщина привитой мембраны возрастает линейно с увеличением степени прививки ПС (рис. 4). При этом абсолютное изменение толщины мембраны, как уже отмечалось, значительно выше абсолютного уменьшения диаметра пор, рассчитанного по формуле Кнудсена на основе данных по изменению газопроницаемости (рис. 5). Как следует из рис. 4, скорость изменения относительной толщины растет в ряду $0,1\text{-}\Phi < 1\text{-}\Phi < \text{Л-10}$. Такая зависимость свидетельствует о том, что по мере уменьшения диаметра пор и развития площади поверхности мембраны возрастает свободный объем полимера, который в ходе прививочной полимеризации может заполняться привитым полимером при незначительном изменении геометрических размеров подложки. Рост свободного объема полимера при получении ЯМ может происходить из-за отличия скоростей травления в растворе щелочи аморфных и кристаллических областей ПЭТФ. Это приводит к развитию микрорельефности поверхности пор, что наблюдали ранее с помощью электронного микроскопа^{/16/}.

ПЭТФ, применяемый для получения ЯМ, представляет собой двухосноориентированную пленку, поэтому продольные размеры образцов мембран в результате прививки изменяются незначительно, а толщина

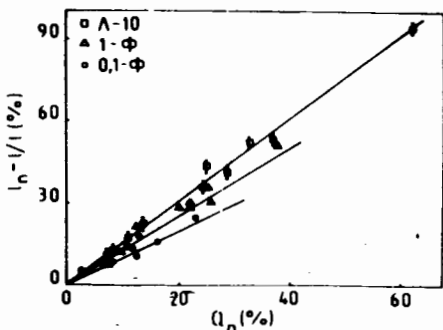


Рис. 4. Изменение относительной толщины пленки и ядерных мембран с ростом степени прививки ПС.

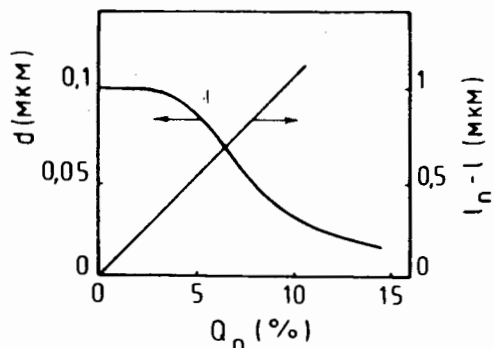


Рис. 5. Изменение диаметра пор и рост толщины мембраны 0,1-Ф при прививке стирола.

существенно возрастает. Аналогичная картина наблюдалась при прививке на ориентированные ПЭТФ-пленки других мономеров^{/13/}, а также при прививке на другие пленочные материалы^{/17/}.

Поскольку вытянутые в двух взаимно перпендикулярных направлениях полимерные цепи подложки не могут существенно увеличивать свою длину и, следовательно, продольные размеры пленки, то единственным геометрическим размером, способным увеличиваться при размещении в объеме привитого полимера, является толщина пленки. В этой связи интересно отметить, что согласно^{/13/} при прививке акриловой кислоты на ПЭТФ привитые зоны принимают форму чечевицевого зерна, расположенного параллельно поверхности пленки.

Проницаемость жидкости через мембрану зависит не только от диаметра пор (при постоянном их количестве) и толщины, но и от природы материала, из которого она изготовлена. Рост гидрофильности мембраны может приводить к увеличению ее удельной производительности по воде^{/2/}. Однако, с другой стороны, повышение сродства между материалом мембраны и водой приводит к ее набуханию, что сказывается на диаметре пор и толщине пористой перегородки. Таким образом, для оценки возможного значения водопроницаемости той или иной мембраны необходимо принимать во внимание оба эти фактора.

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

Таблица 2

Удельная производительность по воде G исходных и привитых ЯМ

Номер образца	Мембрана	$G \times 10^4$ м ³ /м ² х с х атм
1	0,1-Ф	$0,8 \pm 0,2$
2	0,2-Ф	22 ± 5
3	0,2-Ф- пр-ПС (12%)	5 ± 2
4	0,2-Ф- пр-ПМВП (13%)	20
5	0,2-Ф- пр-ПМВП-CH 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-CH ₃ I (5,5%)	1,3
9	0,1-Ф- пр-ПВП (4%)	1,3

74 CNT

511 FS: A

4900 EV 20 EV/CHAN

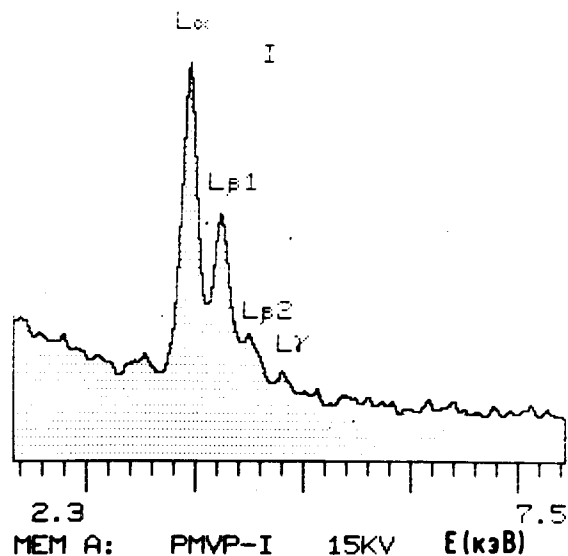


Рис. 6. Рентгеновский спектр иода, введенного путем кватернизации иодистым метилом ПМВП в привитую ЯМ 0,1-Ф-пр-ПМВП (14,4%).

с помощью рентгеновского микроанализа (рис. 6), составляла $0,7 \div 0,9$ 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^{18/}.

Можно сделать вывод, что при низком содержании гидрофильного полимера (ПМВП, ПМВП- CH_3I , ПВП), когда набухание мембраны в воде и, следовательно, уменьшение диаметра пор незначительно, имеет место некоторое возрастание G . При повышении содержания гидрофильного привитого полимера удельная производительность по воде снижается.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Флеров Г.Н. — Вестник АН СССР, 1984, №4, с.35.
2. Harjanto F. et al. — Makromol. Chem., 1985, v.186, p.559.
3. Брок Т. Мембранная фильтрация. М.: Мир, 1987, 462 с.
4. Marchand J. — Rev. Gen. Caoutch. Plast, 1973, v.50, p.929.
5. Брык М.Т. — В сб.: IV Всесоюзная конф. по мембранным методам разделения смесей. Тезисы докладов. М.: изд-во МХТИ, 1987, т.2, с.24.

6. Campbell D., Monteith L.K., Turner D.T. — J. Polym. Sci.: Part A-1, 1970, v.8, p.2703.
7. Potnis S.P. et al. — Angew. Makromol. Chem., 1969, B6, s.127.
8. Полимерные пленочные материалы (под ред. В.Е.Гуля). М.: Химия, 1976, 248 с.
9. Анель П.Ю. и др. — Коллоидный журнал, 1985, т.47, с.3.
10. Ranogajec E., Dvornik I., Dobo J. — Europ. Polym. J., 1970, v.6, p.1169.
11. Chen W.K.W., Friedlander H.Z. — J. Polym. Sci.: Part C, 1963, No.4, p.1195.
12. Omichi H., Okamoto J. — J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 1982, v.20, p.1559.
13. Marchand J., Puig J.R. — J. Appl. Polym. Sci., 1974, v.18, p.993.
14. Анель П.Ю., Кузнецов В.И., Овчинников В.В. — Коллоидный журнал, 1987, т.49, с.537.
15. Vierkotten D., Ellinghorst G. — Angew. Makromol. Chem., 1983, B.113, s.153.
16. Komaki Y., Seguchi T. — Polymer, 1982, v.23, p.1143.
17. Omichi H., Chundury D., Stannett V.T. — J. Appl. Polym. Sci., 1986, v.32, p.4827.
18. Кочкодан В.М. и др. — Укр. хим. журн., 1987, т.53, с.100.

Рукопись поступила в издательский отдел
21 июля 1988 года.

**ТЕМАТИЧЕСКИЕ КАТЕГОРИИ ПУБЛИКАЦИЙ
ОБЪЕДИНЕННОГО ИНСТИТУТА ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ**

Индекс	Тематика
1.	Экспериментальная физика высоких энергий
2.	Теоретическая физика высоких энергий
3.	Экспериментальная нейтронная физика
4.	Теоретическая физика низких энергий
5.	Математика
6.	Ядерная спектроскопия и радиохимия
7.	Физика тяжелых ионов
8.	Криогеника
9.	Ускорители
10.	Автоматизация обработки экспериментальных данных
11.	Вычислительная математика и техника
12.	Химия
13.	Техника физического эксперимента
14.	Исследования твердых тел и жидкостей ядерными методами
15.	Экспериментальная физика ядерных реакций при низких энергиях
16.	Дозиметрия и физика защиты
17.	Теория конденсированного состояния
18.	Использование результатов и методов фундаментальных физических исследований в смежных областях науки и техники
19.	Биофизика

Житарюк Н.И., Кузнецов В.И., Штанько Н.И. 18-88-548

Радиационное модифицирование ядерных мембран на основе полиэтилентерефталата

Исследован процесс радиационно-химической прививочной полимеризации (РПП) стирола и других мономеров на ядерных мембранах. Показано, что мономеры имеют различную скорость полимеризации на ядерных мембранах с различным диаметром пор при примерно постоянной пористости ($4 \pm 10\%$). Электронные микрофотографии привитых ядерных мембран свидетельствуют о преимущественной локализации привитого полимера в промежутках между порами. В процессе РПП увеличивается толщина мембраны и несколько снижается диаметр пор. Размещение привитого полимера в объеме и на стенках пор мембраны влияет на ее газо- и водопроницаемость, причем последняя зависит также от природы привитого полимера.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1988

Перевод авторов

Zhitariuk N.I., Kuznetsov V.I., Shtanko N.I. 18-88-548

Radiation-Induced Modification of Nuclear Membranes on the Basis of Poly (Ethylene Terephthalate)

The radiation-induced graft polymerization (RGP) of styrene and other monomers onto nuclear membranes has been investigated. It is shown that monomers have different polymerization rates onto nuclear membranes with different pore diameters but approximately constant porosity (4-10%). From the electron microphotographs of grafted nuclear membranes it follows that grafted chains localize mostly onto intervals between pores. In the process of RGP the membrane thickness increases but the pore diameter somewhat decreases. Inhibition of monomer grafting by oxygen indicates a radical mechanism of the RGP process. Localization of graft polymer in volume and on the pore walls of membrane influences its gas and water permeability, the latter depending on the nature of grafted polymer.

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

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1988

НЕТ ЛИ ПРОБЕЛОВ В ВАШЕЙ БИБЛИОТЕКЕ?

Вы можете получить по почте перечисленные ниже книги, если они не были заказаны ранее.

Д13-84-63	Труды XI Международного симпозиума по ядерной электронике. Братислава, Чехословакия, 1983.	4 р. 50 к.
Д2-84-366	Труды 7 Международного совещания по проблемам квантовой теории поля. Алушта, 1984.	4 р. 30 к.
Д1.2-84-599	Труды VII Международного семинара по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1984.	5 р. 50 к.
Д17-84-850	Труды III Международного симпозиума по избранным проблемам статистической механики. Дубна, 1984. (2 тома)	7 р. 75 к.
Д11-85-791	Труды Международного совещания по аналитическим вычислениям на ЭВМ и их применению в теоретической физике. Дубна, 1985.	4 р. 00 к.
Д13-85-793	Труды XII Международного симпозиума по ядерной электронике. Дубна, 1985.	4 р. 80 к.
Д4-85-851	Труды Международной школы по структуре ядра. Алушта, 1985.	3 р. 75 к.
Д3.4.17-86-747	Труды V Международной школы по нейтронной физике Алушта, 1986.	4 р. 50 к.
—	Труды IX Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. Дубна, 1984. (2 тома)	13 р. 50 к.
Д1.2-86-668	Труды VIII Международного семинара по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1986. (2 тома)	7 р. 35 к.
Д9-87-105	Труды X Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. Дубна, 1986. (2 тома)	13 р. 45 к.
Д7-87-68	Труды Международной школы-семинара по физике тяжелых ионов. Дубна, 1986.	7 р. 10 к.
Д2-87-123	Труды Совещания "Ренормгруппа - 86". Дубна, 1986.	4 р. 45 к.
Д4-87-692	Труды Международного совещания по теории малочастичных и кварк-адронных систем. Дубна, 1987.	4 р. 30 к.
Д2-87-798	Труды VIII Международного совещания по проблемам квантовой теории поля. Алушта, 1987.	3 р. 55 к.
Д14-87-799	Труды II Международного симпозиума по проблемам взаимодействия мюонов и пионов с веществом. Дубна, 1987.	4 р. 20 к.
Д17-88-95	Труды IV Международного симпозиума по избранным проблемам статистической механики. Дубна, 1987.	5 р. 20 к.

Заказы на упомянутые книги могут быть направлены по адресу: 101000 Москва, Главпочтамт, п/я 79. Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований.