

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

95-327

P18-95-327

Н.И.Житарюк, Н.И.Штанько

ВОДОПРОНИЦАЕМОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННЫХ  
ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН

Направлено в «Коллоидный журнал»

1995

## Водопроницаемость модифицированных полипропиленовых трековых мембран

Модифицированные мембраны получены радиационно-прививочной полимеризацией гидрофильного мономера поли-2-метил-5-винилпиридина (П2М5ВП) на полипропиленовые (ПП) трековые мембраны. Исследованы изменения морфологии, поверхностных свойств, а также химические и прочностные свойства привитых модифицированных мембран. Толщина ПП-мембран увеличивается линейно с увеличением степени прививки ( $Q_{II}$ ). Краевые углы смачивания водой поверхности исходных и модифицированных мембран были измерены, и показано, что происходит уменьшение краевого угла смачивания с ростом степени прививки до значений  $Q_{II} = 5-7\%$ . При дальнейшем увеличении степени прививки величина краевого угла остается постоянной. По мере увеличения  $Q_{II}$  наблюдается уменьшение газопроницаемости, но значительное ее снижение происходит при  $Q_{II}$  более 5-7%. Показано, что модифицирование мембран гидрофильным полимером приводит к росту водопроницаемости мембран. Если исходные ПП-мембраны имеют нулевую водопроницаемость при давлении 0,7 бар, то модифицированные мембраны резко увеличивают производительность по воде и имеют максимальную водопроницаемость при степени прививки 4-5%. При более высокой степени прививки водопроницаемость мембран снижается. Гидрофильные свойства модифицированных ПП-мембран не изменяются со временем хранения более года. Улучшаются их прочностные свойства, сохраняется устойчивость мембран к агрессивным химическим средам.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н.Флерова, ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 1995.

Shtanko N.I., Zhitariuk N.I.

P18-95-327

Water Flow Through Polypropylene Track Membranes Modified  
by Radiation-Induced Grafting

Modified membranes have been prepared by radiation-induced grafting of hydrophilic polymer onto polypropylene track membranes (PPTMs). The change in morphology and surface properties of the grafted membranes were investigated. The thickness of PPTMs grows linearly with grafting yield. The wettability of the original and modified membranes were tested. The water contact angle was shown to decrease with increasing grafting yield in the range up to 5-7%. At higher grafting yields contact angle is constant. Gas flow rate decreases during grafting but it is the case if grafting yield is higher than 5-7%. It was shown that modification of membrane with hydrophilic polymer results in the growth of water flow rate. If a virgin PPTM has zero water flow rate under differential pressure of 10 psi, the modified membrane shows sharp increase in water flow rate with increasing grafting yield and a maximum water flow rate is reached for grafting yields in the range of 4-5%. At higher grafting yields the water flow rate decreases slowly. It is noteworthy that properties of graft membranes were unchanged during the storage under normal conditions for more than a year.

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

Радиационно-прививочная полимеризация из жидкой фазы - уникальный метод модифицирования полимерных материалов. После обработки таким способом физико-химические свойства полимеров значительно изменяются. Модифицирование мембран с целью улучшения их проницаемости - одно из интересных применений радиационно-прививочной полимеризации для получения новых типов микро- и ультрафильтрационных мембран [1-6].

Известно, что прививка, или поверхностное осаждение гидрофильных полимеров, ведет к увеличению смачиваемости мембран водой и, в некоторой степени, их водопроницаемости. Например, этой цели служит поверхностная обработка стандартных микрофильтрационных Nuclepore мембран поли-N-винилпирролидоном [7]. В другом случае поверхностная прививка полиакриловой кислоты на поликарбонатные мембраны с размером пор 0,2 мкм приводила к понижению их водопроницаемости во всей исследованной области поверхностной концентрации карбоксильных групп и значении pH водного раствора (pH изменяли в пределах от 1 до 7) в соответствии с уравнением Хагена-Пуазейля [8]. Модифицирование поверхностных свойств ультрафильтрационных мембран, приводящее к появлению групп  $-SO_3^-$ ,  $-COO^-$ ,  $-C=O$  и  $-NH_2$ , привело к значительному увеличению как водопроницаемости [9], так и к повышению уровня задержания полиэтиленгликоля [10, 11].

В данной работе в качестве исходных использовались полипропиленовые (ПП) трековые мембраны с диаметром пор 0,3 мкм, плотностью пор  $10^8 \text{ см}^{-2}$ . Мембраны были изготовлены из полипропиленовой пленки толщиной 10 мкм, облученной тяжелыми ионами с последующим химическим травлением в растворе, содержащем серную кислоту и Cr(VI) [12]. ПП - мембраны отличаются от хорошо известных полиэтилентерефталатных (ПЭТФ) мембран высокой химической стойкостью. Однако, они обладают и существенным недостатком - гидрофобной природой поверхности. Исходные ПП - мембраны не смачиваются водой и поэтому имеют нулевую водопроницаемость при дифференциальном давлении 0,07 МПа.

Модифицирование мембран осуществляли следующим образом. После предварительного облучения образцов мембран на воздухе  $\gamma$ -квантами ( $Cs^{137}$ ) [3], реакцию прививки проводили из 10%-ной водной эмульсии 2-метил-5-винилпиридина (2М5ВП) с добавлением поверхностно-активного вещества типа

ОП-7 (оксипропилированный алкилфенол) при  $T=70^\circ$  в атмосфере Ar. Мономер 2М5ВП предварительно очищали вакуумной перегонкой. После окончания реакции гомополимер отмывали спиртом в течение суток в аппарате Сокслета. Контроль параметров полученных мембран осуществляли с использованием различных приборов и методик. Размер пор мембран определяли с помощью Coulter Porometer II и электронного микроскопа JEOL JSM-840. Газопроницаемость мембран измеряли с помощью газового ротаметра при перепаде давления 0,01 МПа, пропуская воздух через мембрану площадью  $1 \text{ см}^2$ . Краевые углы смачивания измеряли на оптическом микроскопе. Толщину мембран определяли толщинометром с погрешностью измерения 0,2 мкм. Водопроницаемость определяли при перепаде давления 0,07 МПа на образцах диаметром 50 мм (использовали дистиллированную воду, предварительно очищенную фильтрацией через ПЭТФ - мембрану с диаметром пор 0,1 мкм). Механическую прочность мембран сравнивали, измеряя перепад давления, при котором образец, помещенный в держатель с круглым отверстием площадью  $1 \text{ см}^2$ , разрушается. Для испытания химической стойкости модифицированных мембран использовали концентрированные неорганические кислоты.

В результате прививочной полимеризации мы получили модифицированные ПП - мембраны и определили степень прививки  $Q_n$  [5] гидрофильного полимера П2М5ВП. При исследовании поверхности мембран с помощью электронного микроскопа наблюдали уменьшение размеров пор на 20-30% на образцах с  $Q_n=4-7\%$ . Относительная газопроницаемость уменьшается с увеличением степени прививки, особенно значительное ее уменьшение наблюдали, когда степень прививки превышала 5-7%, рис. 1. Аналогичную зависимость газопроницаемости от степени прививки гидрофильного полимера наблюдали для привитых ПЭТФ - мембран [5]. При измерении краевого угла смачивания наблюдали его уменьшение с увеличением степени прививки до значений  $Q_n=5-7\%$ . При более высоких степенях прививки краевой угол смачивания не изменяется, рис. 2. В результате прививочной полимеризации толщина ПП- мембран увеличивается линейно с ростом степени прививки, рис. 3. Подобная зависимость наблюдается в результате прививки гидрофобного полимера полистирола на ПЭТФ трековые мембраны [5].

Модифицирование мембран гидрофильным полимером приводит к росту водопроницаемости по сравнению с исходными ПП- мембранами, рис. 4. Если исходная ПП - мембрана имеет нулевую водопроницаемость при дифференциальном давлении 0,07 МПа (из-за низкой смачиваемости водой, краевой угол смачивания  $100^\circ$ ), то модифицированные мембраны резко увеличивают водопроницаемость, которая имеет максимальное значение в пределах степени прививки  $Q_n=4-5\%$ . Водопроницаемость имеет максимальное значение вопреки уменьшению размеров пор и увеличению толщины мембраны. При более

высоких степенях прививки водопроницаемость уменьшается в связи с растущей степенью набухания привитого гидрофильного полимера [13]. Нами установлено, что перенос жидкости через привитые ПП - мембраны не изменяется со временем хранения в обычных условиях более года.

Можно заключить, что в пределах степени прививки 4-7% мы получим модифицированную поверхность с максимальной поверхностной концентрацией гидрофильных групп. При дальнейшем росте степени прививки не происходит последующего увеличения поверхностной концентрации гидрофильных групп (как можно видеть по значениям краевых углов смачивания, представленных на рис. 2), и все привитые цепи сосредоточиваются в объеме полимерной матрицы. Улучшение смачиваемости поверхности модифицированных мембран и стенок пор в результате прививочной полимеризации создает благоприятные условия для переноса воды через мембрану, что приводит к резкому увеличению водопроницаемости, как показано на рис. 4. Модифицированные мембраны, содержащие большее количество привитого полимера, чем допускают оптимальные степени прививки, при фильтрации через них воды набухают в привитой области, что приводит к значительному уменьшению размеров пор и, следовательно, к снижению водопроницаемости [1].

Важное значение для практического использования модифицированных мембран имеет исследование их химической стойкости и их прочностных свойств. В связи с этим было проведено испытание модифицированных ПП - мембран в неорганических концентрированных кислотах. Результаты испытания исходных [15] и модифицированных ПП - мембран представлены в таблице, из которой следует, что после выдержки мембран в агрессивных средах в течение 38 суток при комнатной температуре мы не наблюдали значительного изменения газопроницаемости, а следовательно, и изменения размеров пор. Из приведенных в таблице данных видно, что в процессе прививочной полимеризации происходит упрочнение модифицированных ПП - мембран за счет внедрения в их матрицу прививаемого полимера с одновременным ростом толщины мембраны. При этом сохраняется устойчивость привитых мембран в агрессивных средах.

Таким образом, методом радиационно-прививочной полимеризации были получены гидрофильные ПП - мембраны, водопроницаемость которых равна водопроницаемости ПЭТФ- мембран с размером пор 0,1 мкм. Оптимальное содержание гидрофильного полимера и оптимальные условия прививки позволяют достигнуть максимальной водопроницаемости.

Авторы признательны П.Ю. Апелю за предоставленные образцы ПП трековых мембран и интерес к работе, а также О.Л. Ореловичу за помощь в электронно-микроскопическом исследовании.

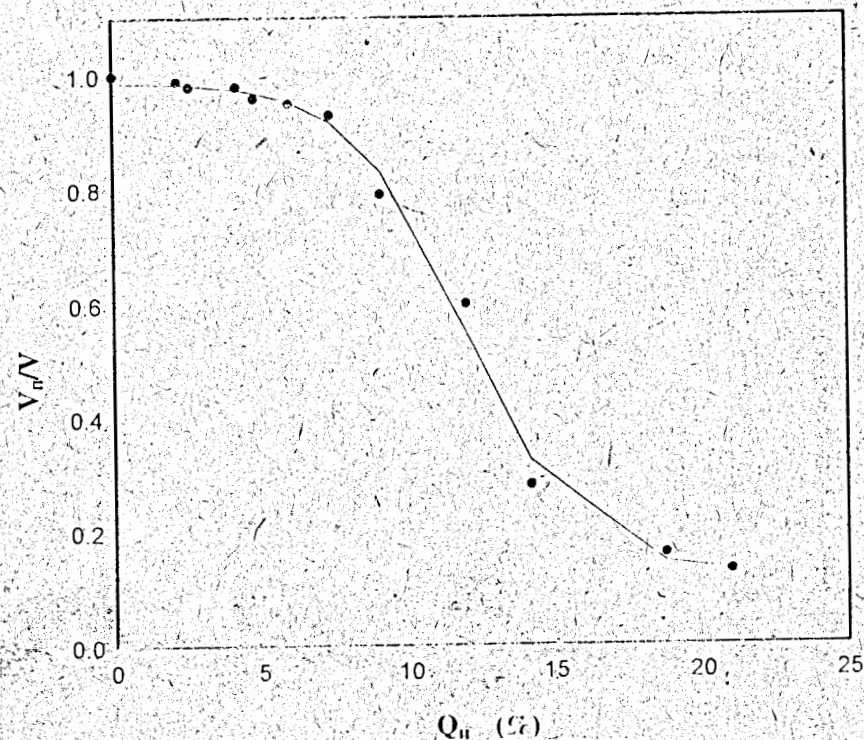


Рис. 1. Изменение прироста толщины ПП ядерных мембран с ростом степени прививки ( $Q_{пр}$ ) гидрофильного полимера

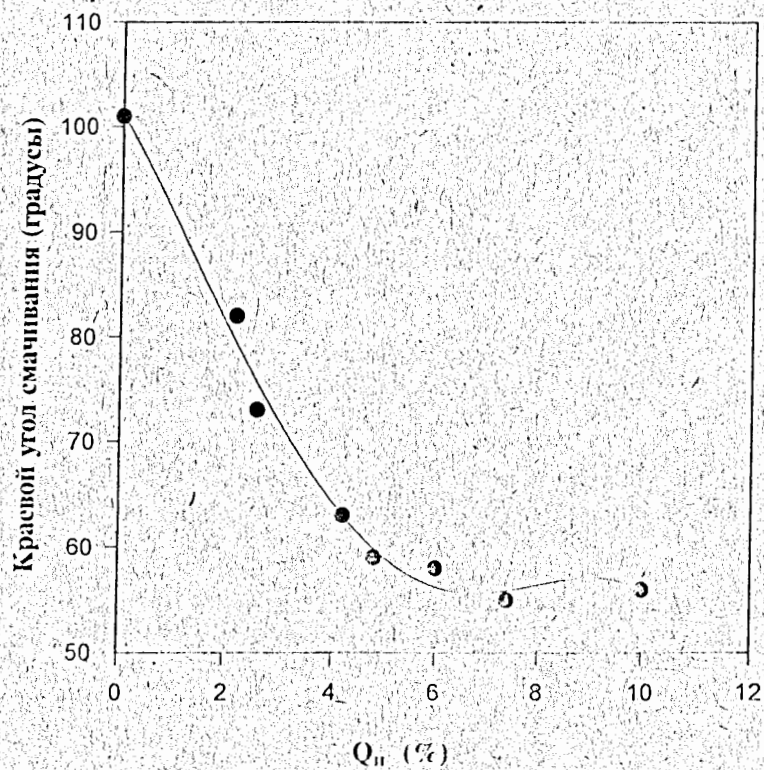


Рис. 2. Изменение краевого угла смачивания в зависимости от степени прививки ( $Q_{II}$ ) гидрофильного полимера

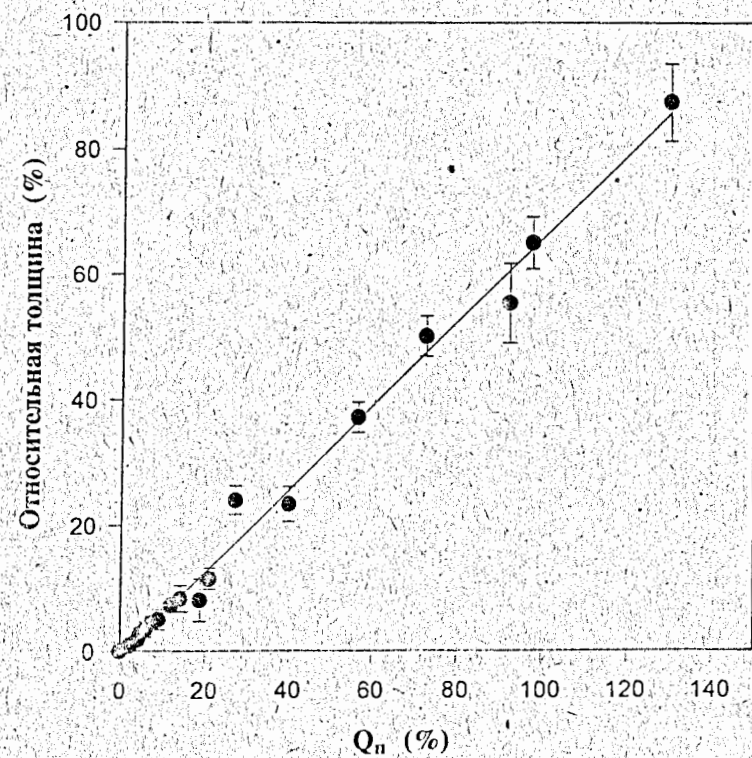


Рис. 3. Изменение относительной газопроницаемости ( $V_{II}/V$ ) ПП- мембран с ростом степени прививки ( $Q_{II}$ ) гидрофильного полимера

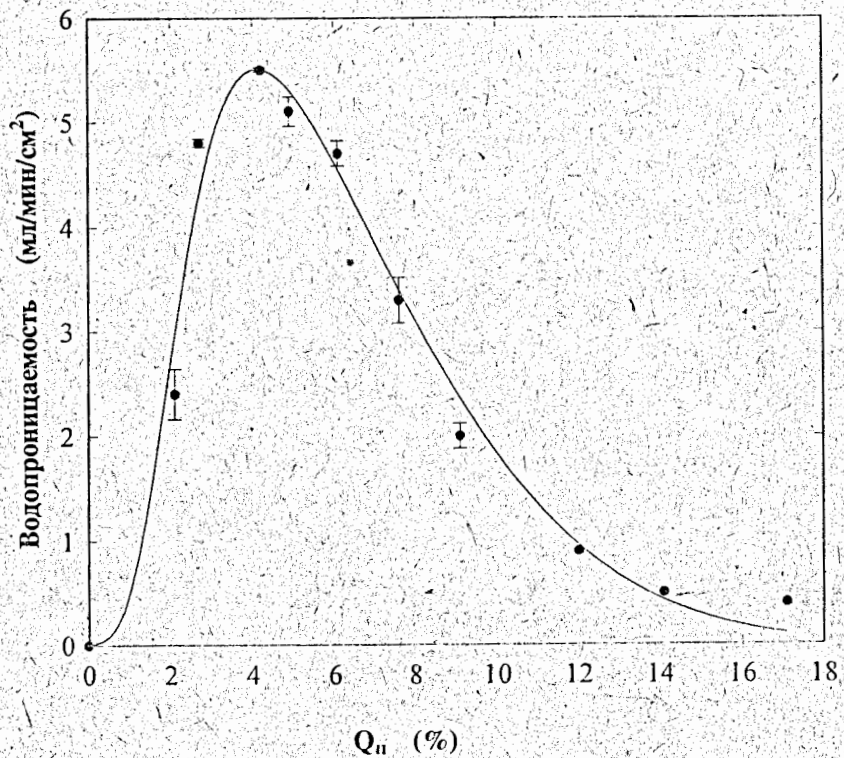


Рис. 4. Изменение водопроницаемости ПП - мембран с ростом степени прививки ( $Q_n$ ) гидрофильного полимера. Дифференциальное давление 0,7 бар

### Результаты испытания исходных и модифицированных полипропиленовых мембран.

Параметры	ПП исх., время испытания 20 суток			
	необработ.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 91%	HNO <sub>3</sub> 69%	HCl 35%
Газопроницаемость л/ч / ат / см <sup>2</sup>	160	185	178	167
Давление разрушения МПа	0.18	0.15	0.15	0.17
Параметры	ПП мод. П2М5ВП, Q <sub>n</sub> ≈ 2-7%, время испытания 38 суток			
Газопроницаемость л/ч / ат / см <sup>2</sup>	150	130	128	140
Давление разрушения МПа	0.19	0.17	0.19	0.20

Примечание : погрешность измерения газопроницаемости составляла около 10 л/ч/ат/см<sup>2</sup> для исходных и модифицированных мембран.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zhitariuk N.I.* // Proc. 7th Tihany Symp. Rad. Chem. 1990. P. 371.
2. *Zhitariuk N.I., Zagorets P.A., Kuznetsov V.I.* // J. Appl. Polym. Sci. 1990. V.40. P.1971.
3. *Zhitariuk N.I., Shtanko N.I.* // Polymer. 1991. V.32. P.2406.
4. *Zhitariuk N.I., Shtanko N.I.* // Eur. Polym. J. 1990. V.26. P.847.
5. *Zhitariuk N.I., Kuznetsov V.I., Shtanko N.I.* // Environm. Prot. Eng. 1989. V.15. P.111.
6. *Zhitariuk N.I., Kuznetsov V.I.* // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1989. V.10. P.613.
7. *Costar Corp.* // Life science. Filtration Catalog. 1992.
8. *Ito Y., Kotera S., Inaba M., Kono K., Imanishi Y.* // Polymer. 1990. V.31. P.2157.
9. *Harjanto F., Mendjel H., Sledz J., Schuif F.* // Macromol. Chem. V.186. P.559.
10. *Mendjel H., Harjanto F., Grassous C., Sledz J., Schuif F., Meyer G.* // Eur. Polym. J. 1985. V.21. P.651.
11. *Grassous C., Harjanto F., Mendjel H., Sledz J., Schuif F., Meyer G., Jozefiwick M.* // J. Membr. Sci. 1985. V.22. P.269.
12. *Apel P. Yu. et al.* // Intern. Symposium on Membranes and Membrane Separation Processes, 1989. Torun. Poland.
13. *Житарюк Н.И., Кузнецов В.И., Штанько Н.И.* // Препринт 18-88-537. 1988. ОИЯИ. Дубна.
14. *Doubochinski D.B., Doubochinski J.B.* // E.D.F. Bulletin Direction Etudes Rech., 1991. Sürrie C. N. 3. P. 11.
15. *Apel P. Yu. et al.* // Report communication FLNR. Dubna. 1993-1994. In press.