

05.1;11;12

Модификация поверхности трековой мембраны ультратонкими пленками полисилоксановых блок-сополимеров

© А.П. Возняковский, М.Ф. Кудояров, М.Я. Патрова

Федеральное государственное предприятие
Научно-исследовательский институт синтетического каучука
им. акад. С.В. Лебедева, Санкт-Петербург
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: mkud@cycla.ioffe.rssi.ru
ЗАО „НПФ ТРЕМ“, Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию 12 января 2007 г.

На основе трековой мембраны из ПЭТФ-пленки получена композиционная мембрана с гидрофобизированной поверхностью и сохраненным поровым пространством. Показана возможность создания равномерного распределения наномодификатора в полимерной матрице, что определяет высокую прочность композиционного слоя.

PACS: 05.70.Np, 81.05.-t.

Современной тенденцией создания экологически чистых процессов разделения жидких или газообразных смесей является использование либо самостоятельно, либо в сочетании с традиционными технологиями (криогенные, сорбционные, ректификация) новых технологий, основанных на мембранных процессах разделения.

Способность трековых мембран (ТМ) к строгому размерному разделению делает их весьма перспективными для работы в специфической области разделения биологических объектов. Улучшение качественных и количественных параметров процесса массопереноса через ТМ связывают, прежде всего, с модификацией их поверхности. Одним из вариантов такой модификации является создание на базе ТМ композиционных мембран. Можно ожидать, что придание модифицированным мембранам помимо возможности размерного разделения дополнительных свойств существенно расширит возможности их применения. Так, в литературе [1] активно обсуждается возможность целенаправленного

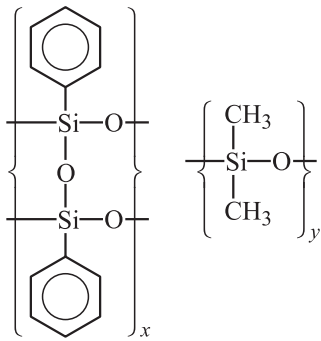
изменения поверхностной энергии ТМ с целью придания ей требуемых значений гидрофильно-гидрофобного баланса. Одним из наиболее часто используемых методов модификации ТМ является нанесение на ее поверхность тонкой полимерной пленки. В этом случае одновременно могут решаться две задачи: изменение поверхностной энергии ТМ и снижение среднего диаметра пор до оптимального значения. В предельном случае трековую мембрану можно рассматривать как пористую подложку композиционной мембраны.

В настоящее время наиболее широко в качестве основы трековой мембраны используют пленки полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Свойства таких мембран достаточно хорошо изучены. В настоящей работе предпринята попытка создания на основе трековой мембраны из полиэтилентерефталата (ПЭТФ-ТМ) мембраны с гидрофобным слоем ультратонкой полимерной пленки. В качестве дополнительных условий ставились задачи сохранения порового пространства ПЭТФ-ТМ, обеспечения необходимых прочностных параметров ультратонких пленок покрытия и прочности адгезионного контакта.

Естественными кандидатами для использования в качестве гидрофобного агента являются полисилоксановые эластомеры. Однако невысокие прочностные параметры (особенно в виде тонких пленок) препятствуют широкому распространению этого класса полимеров. Значительно более высоким комплексом упругопрочностных параметров обладают полиблочные полисилоксановые сополимеры типа $(AB)_n$. Макроцепи сополимеров содержат последовательности жесткого с высокой температурой стеклования (А) и гибкого (В) полисилоксановых блоков. Такая микроструктура цепи приводит к характерным для такого рода сополимеров процессам самоорганизации и формирования физической сетки доменов жесткого блока, служащей дополнительным механизмом усиления [2].

В качестве основы (матрицы) для формирования композиционной мембраны использовали трековую мембрану, полученную при облучении ПЭТФ-пленок толщиной 10 и 12 μm ионами Ag с энергией 53 MeV, ускоренными на циклотроне ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН. Выбор исходного материала (ПЭТФ) был обусловлен достаточно полно изученными физико-химическими свойствами поверхности ПЭТФ-пленки, относительной простотой химической обработки, доступностью, а также апробированными возможностями широкого практического применения. В результате проведения стандартных операций [3] была получена ТМ с диаметром пор 0.4 μm и плотностью пор $6 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$.

Характерный пример полисилоксановых блок-сополимеров — полиблочный сополимер лестничного фенилсилсеквиоксана и полидиметилсилоксана (ЛФС–ПДМС) формулы



В работе использовали сополимер ЛФС–ПДМС, выпускаемый НИИСК им. С.В. Лебедева. Соотношение длин последовательностей звеньев жесткого (x) и гибкого (y) блоков $x : y = 25 : 61$. Массовая доля гибких ПДМС-блоков — 42 мас. %.

При получении пленок ЛФС–ПДМС, модифицированных высокодисперсными веществами, придерживались следующего порядка: а) последовательно готовили раствор блок-сополимера и суспензию порошка модификатора в том же растворителе, б) при перемешивании добавляли в раствор блок-сополимера суспензию модификатора.

Для характеристики полимеров использовали метод динамического светорассеяния, который позволяет измерять коэффициенты диффузии, а также гидродинамические размеры полимерных молекул и их ассоциатов в растворах [4]. Гидродинамические размеры определяли с помощью анализатора размеров субмикронных частиц „Coulter N 4“ (фирма „Coultronics“, Франция), работающего по принципу коррелометра.

На первом этапе работы была проведена отработка методики формирования ультратонких пленок. Известно влияние на супрамолекулярную организацию пленок блок-сополимеров (а следовательно, и на их физико-химические свойства) термодинамического качества растворителя, в котором они формируются. Определение термодинамики взаимодействия блок-сополимер — растворитель возможно лишь по косвенным данным. В работе для этой цели мы выбрали методы вискозиметрии и светорассеяния. Определение характеристической вязкости

растворов полимеров в толуоле (чистом для анализа, дополнительно осушенном цеолитами NaX) проводили в вискозиметре Уббелодде с последовательным разбавлением исходных растворов по стандартной методике [5].

Для характеристики взаимодействия ЛФС–ПДМС–растворитель были проведены измерения характеристической вязкости полимера в различных растворителях. В литературе имеются самые различные функции для выражения эмпирической зависимости характеристической вязкости раствора от концентрации, которые удовлетворяют основной задаче экстраполяции — получению значений характеристической вязкости. Наиболее распространенной является экстраполяция по уравнению Хаггинса [5]. После математической обработки полученных экспериментальных данных были определены следующие параметры, приведенные в таблице. Из данных таблицы видно, что из всех исследованных растворителей как по значению характеристической вязкости, так и по значению параметра Хаггинса предпочтительным представляется использование этилацетата. С целью уточнения причины такого различия было определено качество растворителя по отношению к жесткому блоку. Для характеристики растворимости жесткого блока использовали специально синтезированный гомополимер полифенилсилсесквиоксана с молекулярной массой, приблизительно соответствующей молекулярной массе жесткого блока. Однако низкая молекулярная масса делала невозможным применение метода вискозиметрии.

В связи с этим для изучения термодинамики взаимодействия гомополимера жесткого блока с растворителями использовали метод индикатрисного светорассеяния. Измерения проводились на угловом нефелометре „ФИКА-50“ в диапазоне углов $20-150^\circ$, используя длину волны $\lambda = 546 \text{ nm}$. Полученные этим методом значения второго вириального коэффициента A_2 для растворов полифенилсилсесквиоксана в различных растворителях имеют следующие значения (в единицах $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^3/\text{kg}^2$): для толуола — 2.3, для хлороформа — 2.1 и для этилацетата — 1.8. Из приведенных данных видно, что термодинамически лучшим из рассмотренного ряда растворителей для гомополимера жесткого блока является толуол, далее следуют хлороформ, этилацетат и CCl_4 . По значениям A_2 первые три растворителя могут быть отнесены к хорошим ($A > 0.5$). CCl_4 по своим свойствам близок к θ -растворителю ($A \leq 0.5$). Сопоставление полученных результатов с данными таблицы позволяет заключить, что этилацетат может быть отнесен к селективным растворителям для жесткого блока. На основании анализа данных

Данные вискозиметрических измерений ПФС–ПДМС в различных растворителях

Растворитель	Параметры	
	Характеристическая вязкость η , dl/g	Параметр Хаггинса k_X
Этилацетат	0.28	0.26
Толуол	0.34	0.41
CHCl ₃	0.40	0.33
CCl ₄	0.42	0.37
ТГФ	0.45	0.31

таблицы и индикатрисного светорассеяния для дальнейшей работы были выбраны толуол и этилацетат.

Проведенные исследования показали, что формирование химической пространственной сетки оказывается наиболее эффективным для увеличения прочности при максимальных деформациях. Однако с практической точки зрения мембранной технологии требуется реализация высоких значений напряжений при небольших деформациях (деформации до 100%). Наиболее широко употребляемым приемом обеспечения роста физико-механических свойств в этом случае является синтез блок-сополимеров с повышенным содержанием жесткого блока. Однако при этом значительно меняются и физико-химические свойства пленок полимеров [6].

Возможным решением проблемы целенаправленного увеличения прочностных свойств при малых деформациях является переход к наполненным композициям. При этом необходимо использовать минимальные степени наполнения, так как в противном случае представляется маловероятным сохранение физико-химических свойств блок-сополимеров (например, растворимости, газопроницаемости, прочности адгезионного контакта).

Ранее нами было показано, что перспективным путем достижения роста прочностных параметров преимущественно при малых деформациях является использование модифицирующих добавок наноскопических веществ — создание нанокомпозитов [7]. Однако использованные в работе [6] модификаторы (высокодисперсная окись кремния, детонационные наноалмазы) обладают гидрофильными свойствами. В связи с этим без дополнительного этапа гидрофобизации поверхности класте-

ров не удавалось достичь равномерного распределения модификатора по полимерной матрице и соответственно обеспечить необходимый уровень комплекса упругопрочностных параметров пленок. Последнее обстоятельство, естественно, усложняло процесс формирования пленок.

В настоящее время стала доступна для реального использования еще одна аллотропная форма наночуглерода — фуллерены. Отметим, что сама молекула фуллерена, собственно говоря, не может быть отнесена к наноструктурированным веществам. Однако агрегаты молекул фуллерена по организации, занимающие промежуточное положение между полностью изолированными молекулами и строго упорядоченной кристаллической структурой, обладают свойствами наноструктур [8]. Имея в своем составе только атомы углерода, фуллерены практически нерастворимы в воде, а их агрегаты соответственно по поверхностной характеристике — гидрофобны.

В работе фуллерены были использованы для достижения роста упругопрочностных параметров получаемых пленок. Однако первые модифицированные пленки не показали преимущества по прочностным параметрам в сопоставлении с исходными. В качестве объяснения было сделано предположение, что высокая растворимость молекул фуллерена в ароматических низкомолекулярных жидкостях (особенно при используемых нами низких концентрациях) [9] приводит к их практически мономолекулярному распределению. Таким образом, в случае фуллеренов возникает задача, обратная обычно решаемой при использовании высокодисперсных модификаторов — снижение дисперсности модификатора в растворах до стадии формирования молекулярных кластеров заранее заданных размеров. Ранее, на примере суспензий детонационных нанодиазидов (ДНА), нами было продемонстрировано, что дисперсность кластеров ДНА, тесно коррелирующая с супрамолекулярной организацией дисперсионной среды, зависит от времени озвучивания (ультразвукового воздействия). С точки зрения поставленной задачи необходимо перевести в кластеры как можно большую массовую долю фуллеренов в растворе. На рис. 1 представлена полученная из данных динамического светорассеяния зависимость массовой доли высокодисперсных частиц (0–30 nm) фуллеренов в толуоле от времени озвучивания. Из рисунка видно, что может быть получен локальный минимум (время озвучивания 10 min), когда в высокодисперсном состоянии остаются не более 20 мас. % молекул фуллерена, в то время как 80 мас. % агрегированы кластеры с $D = 100 \pm 50$ nm. Далее в работе использовали озвученные в течение 10 min растворы фуллеренов. Важно

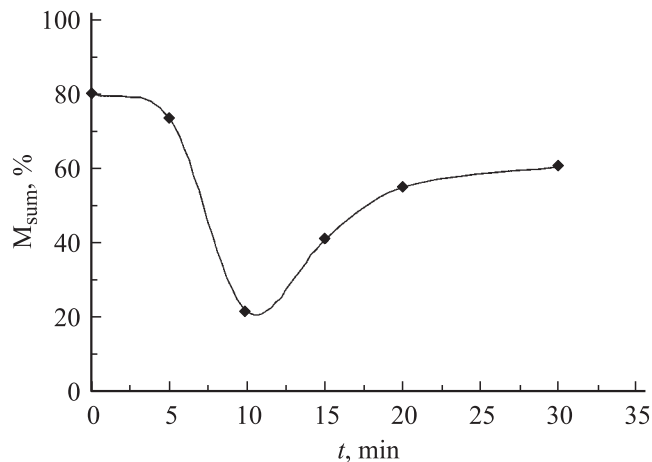


Рис. 1. Зависимость массовой доли высокодисперсной фракции (1–30 nm) фуллерена от времени озвучивания.

также было определить минимальную концентрацию фуллеренов, обеспечивающую удовлетворительный комплекс прочностных параметров пленок в реальном режиме эксплуатации мембран. Наши исследования показали, что для достижения этой цели достаточно ввести 0.1 мас. % модифицирующей добавки фуллеренов. При этом кластеры фуллерена равномерно распределялись по объему полимера (рис. 2). Заметная агрегация кластеров в частицы микронных размеров и снижение прочностных параметров начиналось с концентрации выше 1.5 мас. %. (Изменение цветности образцов 3 и 4 может быть связано с известным влиянием фуллеренов на оптические характеристики дисперсных сред).

С целью гидрофобизации поверхности трековой мембраны раствор полимера фильтровали через ТМ. Изменение пористости контролировали по изменению параметров массопереноса простых газов. Толщина модифицирующего полимерного слоя оценивалась из сравнения производительностей исходной и модифицированной мембран по воздуху, определяемых, в свою очередь, в режиме тупиковой фильтрации в ячейке статического типа при перепадах давления определенной величины. Расчет производительности проводился по известной [10] формуле,

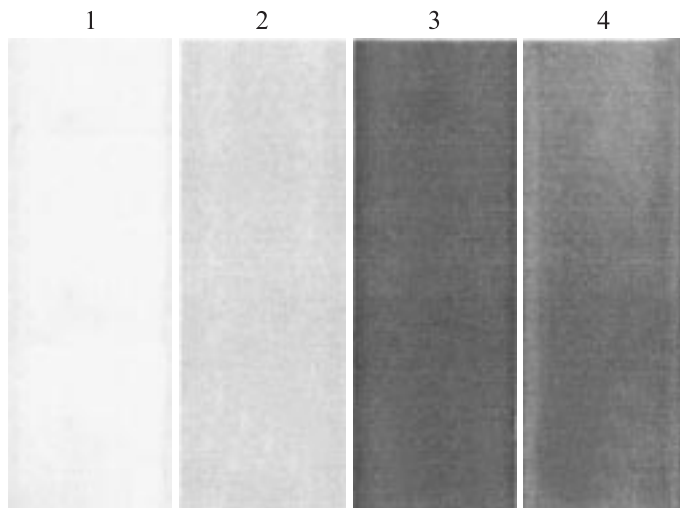


Рис. 2. Оптическая фотография пленок нанокомпозитов, демонстрирующая эффект самодиспергации кластеров фуллерена по объему полимера. Массовая доля нанокластеров фуллерена: 1 — C_{60} — 0.00 мас. %, 2 — C_{60} — 0.01 мас. %, 3 — C_{60} — 0.50 мас. %, 4 — C_{60} — 1.00 мас. %.

в которой суммарный газовый поток J определяется соответственно кнудсеновским и пуазейлевским потоками

$$J = a(P_2 - P_1)/\sqrt{M} + b(P_2^2 - P_1^2)/\sqrt{\eta},$$

где a и b — характеристики порового пространства мембраны, $\Delta P = P_2 - P_1$ — перепад давлений, M — молекулярная масса, η — динамическая вязкость газа. Результаты измерений показали, что толщина поверхностного полимерного слоя составляет 20 (5) нм. Эффективность гидрофобизации контролировали по изменению краевого угла смачиваемости (φ°) дистиллированной водой исходной и модифицированной поверхностей ТМ. Существенное изменение значения φ от 73.0° (1.5) до 98.0° (1.5) свидетельствует о значительном увеличении гидрофобности поверхности модифицированной мембраны. Химическая природа растворителя незначительно влияет на энергетические свойства пленок полимера, и его выбор в большей мере будет определяться совме-

стимостью с веществом модифицирующей добавки. Таким образом, в результате работы:

1. Показана возможность использования полиблочных полисилоксановых сополимеров, модифицированных нанокластерами фуллеренов, для гидрофобизации трековых мембран.

2. Получены образцы трековой мембраны, покрытой ультратонкой композитной пленкой с фуллереном в качестве модификатора, и исследованы их некоторые характеристики. Показано, что в предложенном способе гидрофобизации удастся сохранить практически неизменными параметры пористости мембраны.

3. Разработана методика агрегации молекулярного фуллерена в нанокластеры. Продемонстрирован эффект самодиспергации нанокластеров фуллеренов по объему полимера.

Работа выполнена в рамках Программы ОФН РАН „Новые материалы и структуры“.

Список литературы

- [1] Жданов Г.С., Китаева Н.К., Баннова Е.А., Миняйло Л.В. // Мембраны. 2004. № 2 (22). С. 3–8.
- [2] Роговина Л.З., Слонимский Г.Л. // Успехи химии. 1977. Т. 44. № 10. С. 1871–1903.
- [3] Карпухина Л.Г., Кудояров М.Ф., Матюков А.В., Патрова М.Я. // Российская конференция „Мембраны-2001“. Тез. докл. М., 2001. С. 5.
- [4] Клубин В.В. Исследование глобулярных превращений в полимерных дисперсиях методом динамического светорассеяния / Дис. докт. физ.-мат. наук. Л., 1991. Агеев Е.П. // Мембраны. М., 2001. № 9. С. 42–56.
- [5] Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978. 378 с.
- [6] Возняковский А.П. // ФТТ. 2004. № 4. С. 629–632.
- [7] Возняковский А.П. // Высокие технологии, фундаментальные исследования и прикладные исследования, образование. Т. 3: Сб. тр. Первой Междунар. науч.-практич. конф. „Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности“ / Под ред. А.П. Кудинова, Г.Г. Матвиенко, В.Ф. Самохина. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2005. С. 238–242.
- [8] Пиотровский Л.Б., Кисилев О.И. Фуллерены в биологии. СПб.: ООО «Издательство „Росток“», 2006. 336 с.
- [9] Возняковский А.П., Клубин В.В., Долматов В.Ю., Агibalова Л.В. // Сверхтвердые материалы. 2000. № 2. С. 64–71.
- [10] Агеев Е.П. // Мембраны. 2001. № 9. С. 42–56.