

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛИФАТИЧЕСКОГО СОПОЛИАМИДА

© И.П.Добровольская, П.В.Попрядухин, В.Е.Юдин, Е.Н.Дресвянина, Е.М.Иванькова, И.В.Гофман, С.В.Кононова

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию 29 марта 2011 г.

Исследованы процессы фазового распада растворов сополимера ϵ -капролактама и полигексаметиленадипинамида в спиртоводных смесях, влияние концентрации и времени выдержки раствора перед осаждением на пористую структуру и свойства пленочных материалов.

Пористые пленочные мембраны широко используются для очистки жидких и газообразных сред. В последнее время в связи с интенсивным развитием клеточных технологий пористые материалы нашли применение в качестве матриц для пролиферации клеток, а также основы для раневых покрытий.

Существует несколько способов создания пористой структуры полимерных пленок. Пленки с размером пор 0.1–10 мкм из лавсана, ацетатов целлюлозы и других полимеров получают облучением материала потоком высокоэнергетических ионов, в частности α -частиц. После экспозиции пленку обрабатывают щелочью, которая вызывает дополнительную деградацию полимера в местах, подвергшихся воздействию частиц. Таким образом, образуются сквозные каналы в направлении прохождения ионов. В литературе такие материалы получили название трековых мембран или ядерных фильтров [1].

Получение микропористой структуры, которая характеризуется размером пор 0.01–0.08 мкм и общей пористостью 40–60%, описано в работах [2, 3]. Полиэтиленовую пленку подвергают продольной вытяжке на 100–300% при комнатной температуре и последующей термофиксации полученной структуры.

Пленочные материалы на основе алифатических сополиамидов, ПВХ, поли-*пара*-фениленизофталамида, предназначенные для фильтрации растворов кислот и щелочей, в том числе при повышенных температурах, получают коагуляционным методом [4, 5]. Согласно этому методу полимеры растворяют в ионных жидкостях, раствор через шелевую фильеру формируют на подложку, сформованный раствор выдерживают на воздухе или в парах осадителя, после чего проводят коагуляцию полимера в жидкой осадительной среде. Полученный пленочный материал

характеризуется пористой структурой с диаметром пор 40–400 мкм.

В работе [6] для получения пористого пленочного материала используют полиамиды различного химического строения, в частности ϵ -капролактан, полигексаметиленадипинамид, полигексаметиленсебацинамид, а также сополимер ϵ -капролактама и пролигексаметиленадипинамида.

Наибольший интерес для формирования волокон и пленок представляет алифатический сополиамид (СПА) – сополимер ϵ -капролактама с полигексаметиленадипинамидом, так как он обладает хорошими пленко- и волокнообразующими свойствами [4]. Растворителем СПА является спиртоводная смесь, что делает процесс формирования экологически безопасным. Материалы из этого полимера не содержат вредных для здоровья остатков растворителя, сохраняют эксплуатационные характеристики в водных средах в течение длительного времени.

Механизм порообразования при коагуляции полимера изучен недостаточно, мало информации о влиянии растворителя и условий формирования (температуры, времени выдержки раствора перед осаждением) на пористую структуру пленочного материала и его механические характеристики.

Целью работы являлось исследование процесса образования пористой структуры пленок СПА при его коагуляции из раствора в спиртоводной смеси, а также влияния пористости на паро- и водопроницаемость и механические свойства пленок.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись пористые пленки из сополимера поли- ϵ -капролактама и полигексаметиленадипинамида (ПА 6/66) производства ОАО

«Анид», полученные из растворов в спиртоводных смесях. Сополлимер СПА растворяли при температуре 70°C при постоянном перемешивании в течение 2 ч. Формование раствора проводили на стеклянную подложку с помощью щелевой фильеры, высота щели составляла 400 мкм. После выдержки на воздухе в течение времени t подложку с раствором полимера помещали в воду, где происходила коагуляция; время осаждения составляло 10 мин, после чего пленку сушили на воздухе.

Механические характеристики пленок определяли в режиме одноосного растяжения на образцах в виде полос шириной 2 мм, длиной рабочей части 20 мм. Испытания проводили на универсальной установке для механических испытаний UTS 10 (Германия). Растяжение образцов проводили со скоростью 40 мм·мин⁻¹. По результатам испытаний определяли модуль упругости E , прочность на разрыв σ_p , разрывную деформацию ϵ_p .

Начало разделения фаз определяли по точке помутнения исследуемого раствора, переход в твердое состояние – по отсутствию текучести раствора.

Водопроницаемость измеряли на лабораторной установке при избыточном давлении 1 атм, образцы имели форму дисков диаметром 20 мм и толщиной 150 мкм. Паропроницаемость пленок определяли по изменению массы бюкса с водой, плотно покрытого исследуемой пленкой. Расстояние от пленки до поверхности воды составляло 10 мм.

Исследования пористой структуры пленок проводили с помощью растрового электронного микроскопа Supra 55VP (Carl Zeiss), перед измерениями поверхность образцов покрывали золотом.

Реологические свойства растворов СПА исследовали на реометре MCR-301 (Anton Paar) в режиме «цилиндр в цилиндре».

Известно [4], что процесс формования пористой структуры из раствора полимера включает три стадии: фазовый распад раствора с получением частиц геля, удаление низкомолекулярной фазы (растворителя) и образование сквозных каналов в пленке. Внешне фазовый распад в системе полимер–растворитель проявляется в помутнении раствора, что связано с образованием частиц геля с повышенной плотностью. При этом происходит синерезис растворителя, уменьшение концентрации раствора полимера в жидкой фазе.

На рис. 1 приведена диаграмма состояния растворов

СПА разной концентрации в растворителе этанол/вода = 80/20. Из этих данных следует, что ниже кривой 1 (линии ликвидус) раствор находится в жидком однофазном состоянии. При увеличении концентрации полимера в растворе и времени выдержки его на воздухе происходит фазовый распад, образование гелеобразной фазы (область между кривыми 1 и 2). Выше кривой 2 (линии солидус) завершается переход раствора в твердое состояние.

Важным фактором, влияющим как на растворение полимера, так и на процесс формирования пористой структуры, является выбор растворителя. В табл. 1 приведены значения вязкости растворов СПА концентрацией 18 мас% в растворителях с различным соотношением этанол–вода. Эти данные позволяют заключить, что растворы концентрацией 15–20 мас% при температуре 50°C достаточно стабильны, гелеобразование полимера происходит при температуре ниже 30°C, уровень вязкости позволяет формовать раствор через фильеру.

Растворение полимера при температуре 70°C позволяет получить однородный раствор в широком интервале концентраций этанола в растворителе. При более низких температурах как увеличение содержания этанола в растворителе, так и его уменьшение приводит к заметному ухудшению растворения СПА. Анализ значений вязкости при этой температуре позволил определить интервал оптимальных соотношений этанол/вода, он составляет от 60/40 до 80/20. Формование пленок из таких растворов происходит наиболее стабильно. Температура распада раствора, растворителем для которого является

Рис. 1. Диаграмма состояния растворов СПА в растворителе этанол/вода = 80/20.

t – время выдержки (мин) раствора при $T = 20^\circ\text{C}$, c – концентрация раствора СПА (мас%).

Рис. 2. Микрофотографии пленок СПА.
Концентрация раствора 10 мас%, время выдержки перед осаждением $t = 30$ с.

смесь этанол/вода с соотношением 70/30, составляет 27°C. Это дает возможность сформировать пленку на подложку из раствора с температурой 50–70°C до выпадения гелеобразной фазы полимера, что положительно сказывается на стабильности технологии формования. Этот состав растворителя использовали для формования пленок из раствора СПА, растворение полимера проводили при температуре 70°C.

Для образования пористой пленки коагуляционным методом необходима структура раствора, в которой отдельные ее элементы труднодоступны или недоступны для осадителя. Как показано выше, начало образования гелеобразной фазы из 18 мас%-ного раствора СПА происходит при температуре 27°C, при понижении температуры раствора скорость процесса увеличивается. Поэтому можно предположить, что выдержка раствора полимера на подложке в течение некоторого времени при комнатной температуре приводит к распаду раствора полимера, частичному выделению геля, образованию пространственной сетки, что создает условия для обра-

зования пористой структуры при осаждении.

Это предположение подтверждается результатами электронно-микроскопических исследований. Пленочные образцы, полученные из растворов с низкой концентрацией полимера (10 мас%), выдержанные перед осаждением в течение 30 с, состоят из образований двух типов: плоских протяженных, толщиной 0.1 мкм, содержащих поры разного размера (рис. 2, а, б) и сферических частиц размером 2–7 мкм (рис. 2, в, г). Можно предположить, что первый тип возникает при выпадении из раствора частиц геля и поверхностном их взаимодействии до контакта с коагулянтном. В процессе коагуляции при замещении растворителя осадителем этот контакт усиливается.

Сферические частицы полимера образуются из раствора непосредственно при контакте с коагулянтном. В пользу такого механизма осаждения свидетельствует резкое уменьшение количества сферических частиц при увеличении времени выдержки перед осаждением. При выдержке сформованного полиме-

Рис. 3. Микрофотография пленок СПА.
Концентрация раствора 18 мас%, размер маркера 20мкм.
Время выдержки перед осаждением t (мин): $a - 1$, $b - 2$, $в - 4$, $г - 20$.

ра на подложке 2 мин и последующем помещении его в осадитель полученная пленка не содержит изолированных сферических частиц (рис. 2, б). За время выдержки на воздухе происходит разделение фаз раствора полимера, концентрация полимера в растворе уменьшается, что делает невозможным коагуляцию полимера из раствора. Увеличение концентрации раствора полимера также приводит к существенному уменьшению доли слабо связанных друг с другом сферических частиц.

На рис. 3 приведены микрофотографии поверхности СПА пленок, полученных из 18 мас%-ного раствора. Видно, что пленки, выдержанные в течение 1–6 мин на воздухе, а затем погруженные в осадитель (рис. 3, а–в), обладают хорошо развитой пористой структурой. При времени менее 2 мин пористая структура неоднородна, наблюдается большой разброс размеров пор – от 1 до 50 мкм. При выдержке в течение 2 мин поры равномерно покрывают всю поверхность

пленки и имеют средний размер 7 ± 2 мкм. При увеличении времени выдержки размер пор и их количество уменьшаются, вплоть до полного исчезновения (рис. 3, г) при выдержке 20 мин и более.

Длительная выдержка сформованного раствора полимера приводит к полному выделению гелевой фазы из раствора до его осаждения, что препятствует образованию пор при контакте с осадителем. Частичное выпадение геля, когда сформованная пленка представляет собой двухфазную систему гель–раствор, при контакте с осадителем способствует созданию сквозных каналов, через которые происходит замещение растворителя осадителем.

Зависимость пористости от времени выдержки перед осаждением подтверждают данные по водопроницаемости полученных пленок. Наибольшая водопроницаемость у пленок, выдержанных на подложке перед осаждением в течение 2 мин, она составляет $233 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}$. При увеличении, как и уменьшении,

Таблица 1

Вязкость растворов СПА концентрацией 18 мас% в смесях этанол–вода при температурах 40–70°C

$T, ^\circ\text{C}$	Состав растворителя этанол/вода, об%	Вязкость $\eta \cdot 10^{-2}$, МПа·с
40	50/50	Раствор неоднородный
	60/40	2.34
	70/30	2.28
	80/20	1.73
	90/10	Раствор неоднородный
50	50/50	Раствор неоднородный
	60/40	1.82
	70/30	1.59
	80/20	1.27
	90/10	1.85
60	50/50	Раствор неоднородный
	60/40	1.22
	70/30	1.12
	80/20	1.05
	90/10	1.75
70	50/50	2.10
	60/40	1.12
	70/30	1.11
	80/20	0.92
	90/10	1.65

времени выдержки перед осаждением величина водопроницаемости уменьшается. Выдержка сформованного раствора перед осаждением в течение 20 мин приводит к отсутствию пор, как следствие водопроницаемость таких пленок нулевая.

Важным параметром пористых пленок является их паропроницаемость. Измерения показали, что величина паропроницаемости составляет 0.26 г·см⁻²·сут. Это значение согласуется с паропроницаемостью материалов, используемых в качестве раневых покрытий [7].

Пористые пленки из СПА обладают хорошими механическими характеристиками (табл. 2), позволяющими использовать их как основу для раневых

Таблица 2

Свойства пленочных материалов

Время, мин	E , МПа	σ_p , МПа	ε_p , %
1	91±10	3.2±0.2	23±2
2	129±18	4.4±0.2	52±5
4	287±17	8.4±0.2	123±3
6	465±37	12±1	212±1
20	829±79	48±4	382±46

покрытий, матриц для клеточных технологий, в качестве фильтрационного материала.

Выводы

1. Получены пористые пленки с размером пор 7 ± 2 мкм из сополимера поли-ε-капролактама и полигексаметиленадипинамида. Концентрация полимера в спиртоводном растворителе составляет 18 мас%; соотношение этанол/вода = 70/30, температура растворения 70°C.
2. Оптимальным сочетанием пористой структуры, механических характеристик, водо- и паропроницаемостью обладают пленки, выдержанные перед осаждением на подложке в течение 2 мин при температуре 20°C.
3. Выдержка раствора полимера перед осаждением приводит к его фазовому распаду, что создает условия для образования пористой структуры пленки.

Список литературы

- [1] Флеров Г.Н., Барашенков В.С. // УФН. 1974. Т. 114. № 2. С. 361–372.
- [2] Пат. РФ 2140936. Микропористая полиэтиленовая пленка и способ ее получения.
- [3] Elyashevich G.K., Olifirenko A.S., Pimenov A.V. // Desalination. 2005. V. 184. P. 273–279.
- [4] Начинкин О.И. Полимерные микрофильтры. М.: Химия, 1985. 216 с.
- [5] Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999. 513 с.
- [6] Пат. 0310853 США. Method for producing porous structures from synthetic polymers.
- [7] Шановалов С.Г. // ФАРМиндекс-Практик. 2005. № 8. С. 38–46.