

## ВПЛИВ УМОВ ТЕРМООБРОБКИ НА ВЛАСТИВОСТІ МЕМБРАН НА ОСНОВІ СУМІШЕЙ ПА-6/ПВП

© Баран Н.М., Мельник Ю.Я., 2007

**Встановлено ефективність додаткової термічної обробки мембран на основі сумішей поліаміду-6 і полівінілпіролідону на стабілізацію їх механічних властивостей і виявлена можливість спрямованого регулювання дифузійної проникності.**

**It is established efficiency of additional thermal processing of membranes on the basis of mixtures of polyamide-6 and polyvinylpyrrolidone on stabilization of their mechanical properties and it is revealed opportunity of the directed regulation of their diffusion penetration.**

**Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями.** Успішний розвиток і вдосконалення різноманітних галузей промисловості пов'язані з широким використанням мембранних методів очистки і розділення рідин. Ефективне розв'язання багатьох практичних завдань зумовлює застосування мембран з різноманітними фізико-хімічними і структурно-хімічними характеристиками в кожному конкретному випадку, тому розробка нових видів фільтрувальних матеріалів зі спеціальними властивостями є актуальним завданням.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Структурно-фільтраційні і міцнісні характеристики мембран визначаються насамперед природою полімеру, з якого формується мембрана. Відомо, що аліфатичні поліаміди, зокрема поліамід-6 (ПА-6), характеризується високою хімічною стійкістю, зокрема до дії лугів і більшості розчинників, а мембрани на їх основі володіють високою затримувальною здатністю і хорошими експлуатаційними якостями, які зберігаються в широкому діапазоні зміни температури (до 130 °С) [1].

Для стабілізації пористої структури і механічних властивостей мембран використовується їх термальна обробка [1]. Одним з ефективних способів термальної обробки гідрофільних полімерних мембран є їх гідротермальна обробка (відпалювання), яку проводять переважно в гарячій воді при 70–95 °С. Під час відпалу частково відбувається релаксація внутрішніх напружень, впорядкування або кристалізація полімеру мембрани, його усадка. При цьому поліпшуються не тільки механічні властивості мембран, але і їхні селективно-транспортні властивості і стійкість до підвищених тисків.

**Мета роботи.** Встановити ефективність проведення додаткової термальної обробки мембран на основі сумішей ПА-6/ПВП, а також дослідити вплив умов проведення термообробки мембран на їх механічні і дифузійні властивості.

**Результати досліджень і їх обговорення.** Мембрани на основі сумішей ПА-6/ПВП одержували з розчинів у розчинювальній системі мурашина кислота – вода методом сухого формування. Процес складався з таких стадій: приготування розчинювальної системи (суміші мурашиної кислоти і води); розчинення поліаміду-6 і ПВП в розчинювальній системі і приготування поливального розчину; підготовки розчину до формування; формування мембрани з розчину; видалення леткого розчинника; гідратування і сушки одержаних мембран.

Розроблений на кафедрі хімічної технології переробки пластмас спосіб (ХТПП) дозволяє одержувати на основі сумішей ПА-6/ПВП гідрофільні мембрани з високими фізико-механічними характеристиками і регульованим спектром дифузійних характеристик. Для досліджень синтезували мембрани з оптимальними складами формувальних розчинів і співвідношенням суміші

ПА-6/ПВП в них за режимами, встановленими попередніми дослідженнями, проведеними на кафедрі ХТПП [2]. Для визначення ефективності додаткової термообробки мембран на основі сумішей ПА-6 і ПВП проводили дослідження впливу умов її проведення на стабілізацію механічних властивостей і їх дифузійну проникність. Механічні властивості мембран досліджували в гідратованому стані.

Відносне видовження під час розривання визначали методом прориву плівки, закріпленої в кільцеподібному затискачі, під дією штирового індентора (рис. 1). Діаметр отвору затискача  $1 \cdot 10^{-2}$  м, радіус заокруглення індентора  $2 \cdot 10^{-3}$  м. Дослідження проводили на розривній машині "062/RT-602" зі швидкістю переміщення індентора  $25 \cdot 10^{-3}$  м/хв.

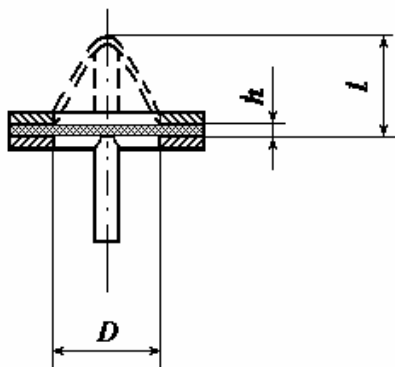


Рис. 1. Схема пристрою для визначення механічних властивостей мембран

Максимальне напруження при розтягуванні ( $\sigma_p$ ) визначали за формулою

$$\sigma_p = \frac{F}{D \cdot h} \cdot 10^{-6}, \text{ МПа}$$

де  $F$  – зусилля, при якому зразок руйнується, Н;  $D$  – діаметр отвору притискного кільця, м;  $h$  – товщина мембрани, м.

Відносне видовження під час розривання ( $\epsilon_p$ ) розраховували за формулою

$$\epsilon_p = 257 \frac{l}{D} - 25,$$

де  $l$  – переміщення індентора від моменту зіткнення зі зразком до моменту розриву, м.

Проникність мембран оцінювали за дифузією модельної речовини хлориду натрію з 1,5 %-го водного розчину за допомогою спеціально сконструйованої установки для визначення проникності мембран під час діалізу [2].

Для визначення впливу умов проведення термообробки на властивості мембран на основі сумішей ПА-6/ПВП вибрали декілька температурних режимів її проведення. Зокрема мембрани піддавали термальній обробці протягом 30 хв в повітряному термостаті при температурі  $120^\circ\text{C}$ ; а також проводили термальну обробку мембран у воді (гідротермообробка) при температурах  $80$  і  $95^\circ\text{C}$ .

Для встановлення ефективності термообробки на фізико-механічні властивості мембран на основі сумішей ПА-6/ПВП досліджували вплив умов проведення термообробки на властивості мембран, одержаних з формувальних розчинів з різною концентрацією полімерної суміші в них (рис. 2). Дослідженнями встановлено, що при проведенні гідротермальної обробки при температурі  $95^\circ\text{C}$  знижується і міцність під час розривання мембран і їх еластичність (видовження у разі розривання), а також виявлено, що збільшення концентрації суміші ПА-6/ПВП в формувальному розчині призводить до зростання міцнісних характеристик мембран. У разі проведення термальної обробки при температурі  $120^\circ\text{C}$  і міцність під час розривання і еластичність мембран зростають, за винятком мембран, сформованих з формувальних розчинів з концентрацією 7,25 мас. % суміші ПА-6/ПВП.

Встановлено, що проведення термальної обробки при температурі 120 °С призводить до підвищення міцності і еластичності мембран, одержаних з формувальних розчинів з концентрацією суміші ПА-6/ПВП 15 % мас., а проведення гідротермальної обробки при 95 °С призводить до незначного зниження їх фізико-механічних характеристик, порівняно з необробленими мембранами, причому їх міцнісні характеристики зростають з підвищенням концентрації полімерної суміші у формувальному розчині. Однотипна зміна максимального напруження під час розтягування і видовження під час розривання для термооброблених плівок при температурі 120 °С найшвидше є причиною морфології структури, яка проявляється зменшенням  $\gamma$ -фази і появою дрібноокристалічної  $\alpha$ -фази [3].

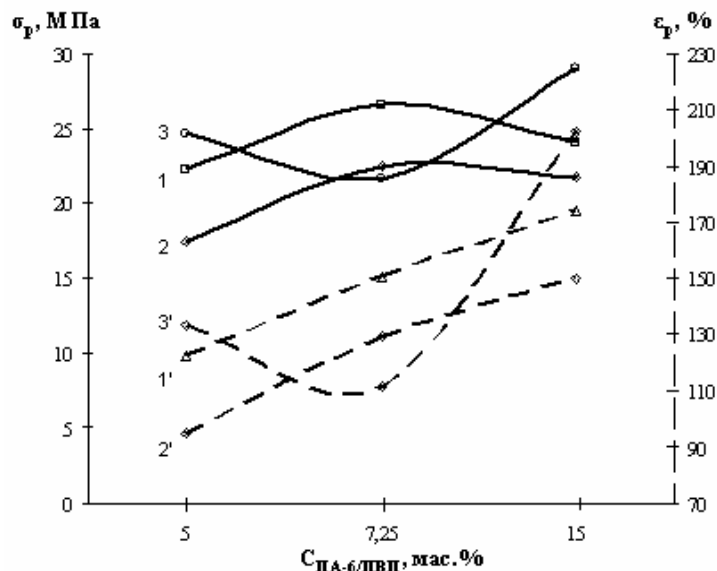


Рис. 2. Залежність руйнівного напруження ( $\sigma_p$ , —) і видовження під час розривання ( $\epsilon_p$ , ---) мембран на основі ПА-6/ПВП від концентрації полімерної суміші ( $C_{\text{ПА-6/ПВП}}$ ): ПА-6/ПВП=98:2 мас. %;  $\text{HCOOH}:\text{H}_2\text{O}=83,7:16,3$  мас. %;  $T_{\text{гн}}=80$  °С. Мембрани: 1, 1' – необроблені; 2, 2' – гідротермооброблені при 95 °С; 3, 3' – термооброблені при 120 °С

Досліджували також вплив умов проведення термообробки на міцнісні характеристики мембран на основі сумішей ПА-6/ПВП. Для досліджень використовували мембрани, одержані з формувальних розчинів з концентрацією полімерної суміші 15 % мас, міцнісні характеристики яких, як встановлено проведеними дослідженнями, зростають у разі їх додаткової термообробки. Дослідженнями встановлено (рис. 3), що міцність гідратованих мембран, а також еластичність і гідратованих і сухих мембран на основі сумішей ПА-6/ПВП знижується лише у разі гідротермічної обробки при температурі 95 °С, а під час гідротермічної обробки при температурі 80 °С навіть дещо зростають. У разі термообробки при температурі 120 °С у випадку гідратованих мембран зростає і їх міцність під час розривання і еластичність (рис. 3, кр. 1, 1').

Проведеними дослідженнями також встановлено, що умови проведення термальної обробки значно впливають на дифузійну проникність мембран. Виявлено, що під час проведення термальної обробки мембран при температурі 120 °С їх проникність для хлориду натрію зменшується щодо необроблених мембран (рис. 4). Виявлено також, що підвищення температури проведення гідротермальної обробки призводить до збільшення проникності мембран (рис. 4, кр. 2, 3).

Підвищення проникності мембран на основі сумішей ПА-6/ПВП під час проведення гідротермальної обробки відбувається, мабуть, внаслідок додаткового пороутворення у разі вимивання водорозчинного полівінілпіролідону. Отже, отримані результати свідчать, що умовами проведення додаткової термальної обробки мембран на основі сумішей ПА-6/ПВП можна спрямовано регулювати їх селективно-транспортні характеристики.

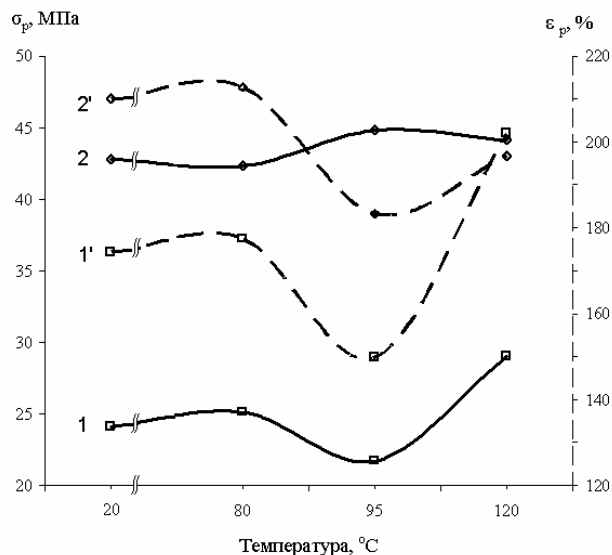


Рис. 3. Залежність руйнівного напруження ( $\sigma_p$ , —) і видовження під час розривання ( $\varepsilon_p$ , ---) мембран на основі сумішей ПА-6/ПВП від температури обробки: ПА-6/ПВП:НСООН:Н<sub>2</sub>О=15(98/2):71,15:13,85 мас. %;  $T_{ум.} = 80$  °С. 1, 1' – мембрани гідратовані; 2, 2' – мембрани сухі

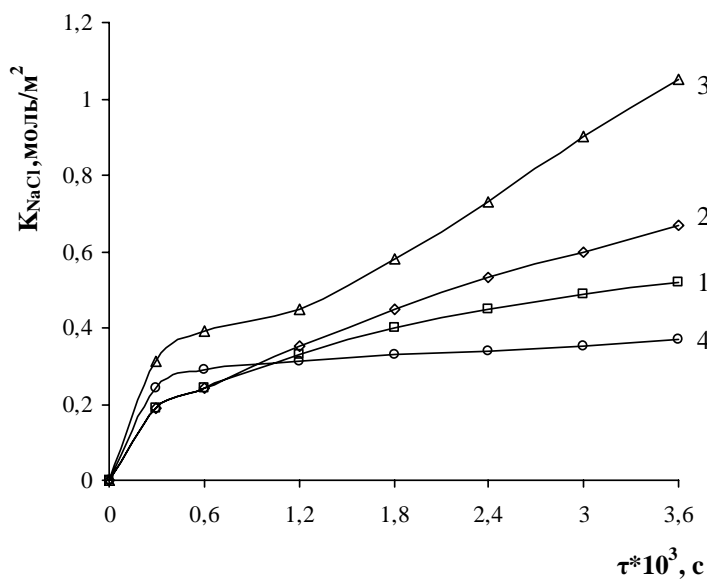


Рис. 4. Залежність коефіцієнта діалізної проникності хлориду натрію ( $K_{NaCl}$ ) мембран на основі сумішей ПА-6/ПВП від умов їх термообробки. ПА-6/ПВП:НСООН:Н<sub>2</sub>О = 15(98/2):71,15:13,85.  $T_{ум.} = 80$  °С;  $\delta = 40$  мкм. Мембрана: 1 – необроблена; 2 – гідротермооброблена при 80 °С; 3 – гідротермооброблена при 95 °С; 4 – термооброблена при 120 °С

**Висновки.** Отже, проведеними дослідженнями встановлено, що додаткова термічна обробка мембран на основі суміші ПА-6/ПВП сприяє стабілізації фізико-механічних властивостей завдяки релаксації внутрішніх напружень, які виникають під час їх формування.

Встановлено також, що додаткова гідротермообробка мембран на основі сумішей ПА-6/ПВП сприяє підвищенню їх дифузійної проникності, що своєю чергою дозволяє зробити висновок про можливість спрямованого регулювання їх проникності залежно від умов її проведення.

1. Брык М.Т., Цапюк Е.А., Твердый А.А. Мембранная технология в промышленности. – К.: Техника, 1990. – 246 с. 2. Баран Н.М., Мельник Ю.Я., Суберляк О.В. Формування і властивості гідрофільних мембран на основі сумішей ПА-6/ПВП // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2005. – №529. – С.246–250. 3. Хувинк Р., Ставерман А. Хімія і технологія полімерів. Т.1. Основы химии полимеров. – М.: Химия, 1965. – 676 с.

УДК 541.14:678.746:744.339

М.Л. Шекета, І.І. Чепіль  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної технології переробки пластмас

## **ЗВ’ЯЗОК ТЕХНОЛОГІЧНИХ І КІНЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ФОТОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОН- 2-ОКСИЕТИЛЕНМЕТАКРИЛАТНИХ КОМПОЗИЦІЙ**

© Шекета М.Л., Чепіль І.І., 2007

Наведені результати досліджень фотополімеризації полівінілпіролідон-2-оксиетиленметакрилатних композицій залежно від умов проведення процесу, зокрема, інтенсивності опромінення, температури реакції, а також кількості фотоініціатора. Встановлені оптимальні умови фотоотвердження досліджуваних композицій.

The results of polyvinylpyrrolidone-2-oxyethylenemethacrylate compositions photopolymerization in dependence on process conditions in particular irradiation intensity, reaction temperature and photoinitiator quantity are presented in this work. The optimal conditions of investigating compositions photohardening are determined.

**Постановка проблеми і її зв’язок з важливими науковими завданнями.** Серед інтенсивно досліджуваних у наш час полімер-мономерних систем особливу увагу науковців привертають композиції на основі (мет)акрилатів і водорозчинних полімерів, зокрема, полівінілпіролідону як нетоксичного, термо- і хімічно стійкого, здатного до комплексоутворення полімеру. Практична цінність таких матеріалів визначається галузями їх застосування, до яких належать медицина (офтальмологія, стоматологія, ортопедія), поліграфія (виготовлення друкарських форм, лакового покриття), цифрові інформаційні технології (виготовлення оптичних дисків для лазерних систем зчитування), технології розділювання (високоселективні полімерні мембрани) і склеювання (клеї для склеювання матеріалів різної природи, а також клеї медичного призначення), вимірювальні технології (давачі вологи, деформації тощо).

Одним з найперспективніших методів одержання таких полімерів є фотохімічне отвердження, яке характеризується високою швидкістю утворення полімеру, простотою технологічного обладнання, екологічною безпекою та незначними енергозатратами.

Необхідність вивчення залежності кінетики фотополімеризації досліджуваних композицій від технологічних параметрів процесу пояснюється можливістю використання таких результатів для створення фотополімерів з наперед заданими властивостями.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Попередніми дослідженнями вивчені закономірності матричної фотополімеризації 2-оксиетиленметакрилату (2-ОЕМА) та інших вінілових мономерів у присутності полівінілпіролідону (ПВП) [1,2]. Встановлено, що висока реакційна здатність композицій визначається комплексно-радикальним механізмом полімеризації в сукупності з матричним ефектом на ПВП, і значною мірою залежить від довжини хвилі УФ-опромінення: якщо при опроміненні УФ-світлом з  $\lambda=253,7$  нм переважає ініціювання за рахунок первинних радикалів ініціатора пероксиду бензоїлу, то при  $\lambda=365$  нм реакція ініціюється збудженими фотохромними групами ПВП. Поряд з цим практичне використання одержаних