

УДК 541/64.543.422.

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРНОЇ НЕОДНОРІДНОСТІ НА ПОВЕРХНІ ГІДРАТЦЕЛЮЛОЗНИХ МЕМБРАН МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПІЇ БПІВВ

В.М. ІРКЛЕЙ, Ю.Я. КЛЕЙНЕР, О.С. ВАВРИНЮК

Робота присвячена дослідженню структурної неоднорідності на поверхні мембран методом спектроскопії багаторазового порушеного повного внутрішнього відображення

Одним із факторів, що визначають діалізну проникність мембран, є зниження маси полімеру на одиницю діалізуючої поверхні. Чим менший бар'єр створює мембрана для проходження речовини, тим вона більш ефективна. Очевидно, що високої ефективності мембран можна досягти шляхом створення найбільш оптимальної структури при найменшій товщині плівки. Однак тільки за рахунок зменшення товщини гідратцелюлозної (ГЦ) плівки, яку використовують у якості мембрани для гемодіалізу, не вдасться одержати потрібних величин діалізних характеристик. Крім того, при значному зменшенні товщини плівки, одержуваної віскозним способом, виникає ряд технологічних труднощів, у першу чергу зв'язаних з міцністю плівки. Тому встає питання про модифікацію умов одержання плівок таким чином, щоб матеріал мав структуру з достатньою міцністю при високих діалізуючих властивостях.

При дослідженні залежності діалізної константи проникності по сечовині (P) від товщини ГЦ мембрани (\perp) отримано (мал. 1, крива 1), що при малих товщинах плівки (до 20 мкм) P зменшується зі збільшенням \perp приблизно по лінійному закону. При подальшому збільшенні \perp константа проникності P починає різко падати. Таке відхилення від лінійної залежності P від \perp дозволяє припустити наявність особливостей у структурі плівок різної товщини.

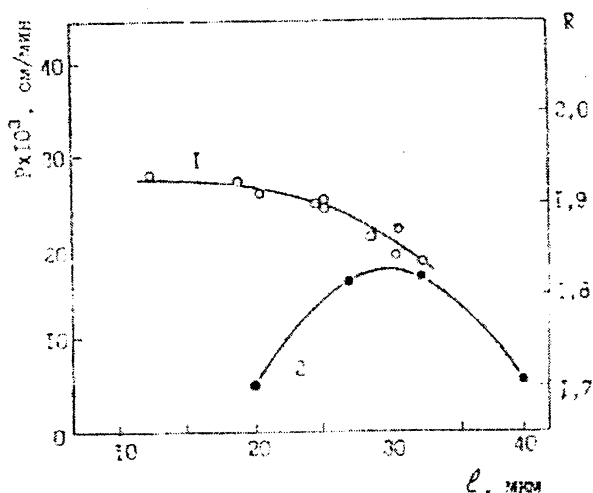


Рис.1. Залежність діалізної константи проникності P (крива 1) і діхроїзма смуги 1162 см^{-1} R (крива 2) $[I]$ від товщини плівок ρ

Ціль дійсної роботи полягала в тому, щоб вивчити особливості структури ГЦ плівок, отриманих в осаджувальних ваннах різного складу, і з'ясувати їхній зв'язок з діалізною проникністю одержуваних мембран.

Об'єктом досліджень були ГЦ плівки, отримані безпосередньо у виробничих умовах на целофановій машині А-20-2С. Для формування плівок застосовувалася віскоза постійного складу з показниками, прийнятими при виробництві целофану. Осаджувальні ванни характеризувалися різними мольними відносинами сірчаної кислоти до сульфату натрію (від 0,8 до 1,6). Зразки мали постійну товщину 14 ± 2 мкм.

Дослідження структури ГЦ плівок проводилося методом багаторазового порушеного "повного внутрішнього відображення (БППВВ) в інфрачервоному діапазоні спектра на спектрофотометрі $ur-20$ за допомогою приставки, що використовує як елемент МНПВО кристал із КРС-5. Використання елементів БППВВ з різними кутами падіння ($40, 45, 55$ і 60°) дозволило змінювати глибину проникнення ІК-випромінювання в досліджуваній образний від $0,9$ до 4 мкм. Для виміру діхроїзму смуг застосовувався поліетиленовий плівковий поляризатор, поміщений перед апертурної діафрагмою монохроматора спектрофотометра так, щоб вектор напруженості електричного поля випромінювання був рівнобіжний вхідної щілини. При цьому образний підгортався до елемента БППВВ так, щоб напрямок витягування плівки було рівнобіжно і перпендикулярно щілини. Вимірювся діхроїзм π -смуги 1162 cm^{-1} , що відноситься, в основному, до поглинання зв'язків 3-О піранозного кільця. Діхроїчне відношення цієї смуги, як показано в роботі [1], характеризує напрямок молекул у ГЦ.

Відомо, що зміна складу осаджувальної ванни істотно впливає на структуру одержуваних волокон і плівок. Особливо це стосується формування структури оболонка-ядро, що визначає важливі характеристики матеріалу - міцність, анізотропію й ін. Ми припустили, що і діалізна проникність залежить від структури оболонки ГЦ плівки. Утворення такої структури відбувається безпосередньо у фільтрі і зв'язане з швидкістю коагуляції. Умови для швидкої коагуляції мають на периферії плівки, де віскоза стикається з нерозбавленою осаджувальною ванною. В внутрішню частину плівки кислота потім може проникнути тільки за допомогою дифузії через мембрану, що утворилася на поверхні. Швидкість реакції залежить від складу осаджувальної ванни, отже, можна було очікувати, що від цього фактора залежить і стан оболонки плівки.

На рис. 2 приведена залежність діхроїзма R смуги 1162 cm^{-1} від глибини проникнення зондувального випромінювання d у зразок для плівок, отриманих в осаджувальних ваннах різного складу. Видно, що зі збільшенням глибини залягання шарів орієнтація макромолекул погіршується (R зменшується), тобто в наявності структура оболонка-ядро. Зміна діхроїзма R у залежності від мольного відношення сірчаної кислоти до сульфату натрію у осаджувальній ванні для поверхневих шарів і обсягу плівки приведені на мал.3. Крива 3 на цьому малюнку отримана зі спектрів пропускання. Вертикальні лінії показують точність експерименту. З огляду на той факт, що у величину діхроїчного відношення вносять свій внесок і більш орієнтовані поверхневі шари, можна зробити висновок, що в розглянутому діапазоні відносин $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ орієнтація молекул в обсязі плівки практично незмінна. Інший характер змін R на поверхні (криві 2 і 1). При найбільше "м'яких" ваннах R має максимальне значення. При підвищенні значень $k = \text{H}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ орієнтація макромолекул погіршується і з $d_0 = 1,4-1,5$ значення R практично не міняються. Згідно [2], процес гелеутворення йде таким чином, що при відщипленні ксантогенатних груп вивільнювані полярні гідроксильні групи здобувають можливість утворювати зв'язку між молекулами, що орієнтуються в процесі фільтрної витяжки. В внутрішній зоні, де коагуляція ще не пройшла, орієнтації не відбувається.

Одночасно за рахунок осмотичного тиску осаджувальної ванни відбувається видалення води із системи, що може служити передумовою для зближення окремих елементів структури. Обидва фактори ведуть до збільшення орієнтації макромолекул, насамперед, на поверхні, причому тем більше, чим менше швидкість процесів, що протікають, тобто чим менше відношення k у осаджувальній ванні. Варто відмітити і той факт, що в обсязі полімеру в результаті регенерації утворюються газоподібні продукти розкладання, що, порушуючи що утвориться гелеутворення структуру, перешкоджають орієнтації макромолекул.

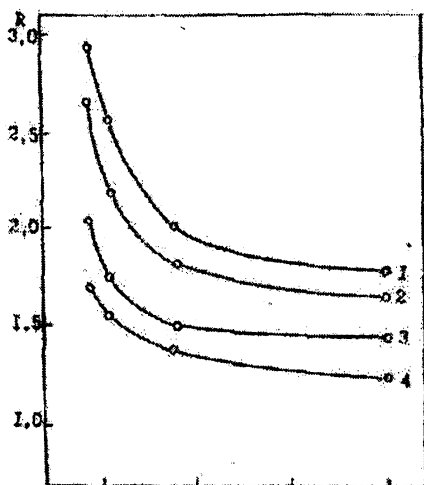


Рис. 2. Залежність діхроїзма смуги 1162 див (R) від глибини проникнення луча (d) для ГЦ плівок, отриманих в осаджувальній ванні, що містить $H_2SO_4/Na_2SO_4 = 0,93$ (1); 1,1 (2); 1,32 (3); 1,65 (4)

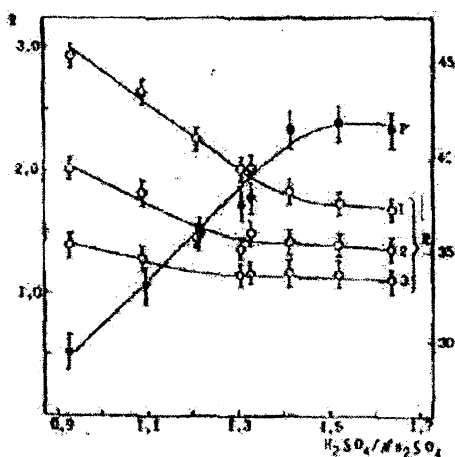


Рис. 3. Зміна діхроїзма смуги 1162 див⁻¹ (R) і діалізної константи проникності по сечовині (P) у залежності від складу осаджувальної ванни: 1 і 2 - отримані зі спектрів МНПВО відповідно при $d = 0,9$ і $1,8$ мкм; 3 - отримана зі спектрів пропущення

На мал.3 представлена і залежність діалізної константи проникності по сечовині P для відповідних ГЦ плівок.

З малюнка випливає, що з ростом відносини k , тобто зі зменшенням орієнтації макромолекул на поверхні плівки P росте, досягаючи свого максимального значення при $k = 1,4$. Подальше збільшення відносини k не приводить до зміни P . Така кореляція змін k і P говорить про істотний вплив стану оболонки полімеру на її проникність по сечовині.

У даній роботі ми досліджували орієнтацію оболонки, хоча, очевидно, для процесів проникності більш суттєвий інший фактор - щільність упакування, під якою розуміють співвідношення кристалічної й аморфної фаз у полімері. Хоча щільність упакування й орієнтація поняття не тотожні (велика щільність упакування може бути досягнута і при незначній орієнтації, коли відбуваються утворення великих кристалітів), мабуть, у даному випадку можна говорити про взаємозв'язок обох факторів. Макромолекули, орієнтуючись, наближаються друг до друга, при цьому усе більша кількість ланок вступає у взаємодію й утворюються кристаліти, завдяки чому частка аморфної частини речовини зменшується. Отже, у даному випадку зростання орієнтації макромолекул, мабуть, приводить до підвищення щільності упакування. Приймаючи таку концепцію, ми зможемо пояснити і залежність діалізної проникності від товщини плівок (мал.1). З літератури відомо, що найбільш щільна перехідна зона від поверхні до внутрішніх шарів існує в плівках товщиною 25-30 мкм. У роботі [1] методом МНПВО досліджувалася залежність діхроїзма смуги 1162 см⁻¹ від товщини ГЦ плівок. Було показано, що крива залежності R від l проходить через максимум при значеннях $l = 25-30$ мкм (мал.1, крива 2). Отже, що спостерігається відхилення від лінійної залежності P від l (при $l > 20$ мкм) можна пояснити тим що збільшується внеском оболонки плівки.

ЛІТЕРАТУРА

1. Гусев С.З, Калуцкая Э.П., Александрович И.Ф., Розенберг АЯ. Высокомолек.соед. А. 1978. Т.20. № 1. С.77.
2. Гетце К. Виробництво віскозного волокна. М.: Хімія, 1972. 600 с.

Надійшла 15.07.2010

УДК 677.463.021.34

ОРИЄНТАЦІЙНА НЕОДНОРІДНІСТЬ ГІДРАТЦЕЛЮЛОЗНИХ ПЛІВОК

В.М. ІРКЛЕЙ, Ю.Я. КЛЕЙНЕР, О.С. ВАВРИНЮК

Київський національний університет технологій та дизайну

Робота присвячена виявленню неоднорідності орієнтації гідратцелюлозних плівок методом багаторазового порушеного повного внутрішнього відображення. Досліджено взаємозв'язок умов формування гідратцелюлозних плівок та їх властивостей по перед всього показника індексу орієнтації та неоднорідності орієнтації

У ряді робіт виявлена підвищена орієнтація макромолекул у поверхневому шарі в порівнянні з об'ємом матеріалу. Були проведені дослідження на ряді полімерних плівок - поліпропілену [1], полікапроаміду і поліетилену [1], гідратцелюлози [2] і ін. Дослідження причин, що обумовлюють таку структурну неоднорідність, представляється актуальною задачею. Метою досліджень, описаних у дійсній статті, було встановлення залежності між орієнтаційною неоднорідністю макромолекул методом