



УДК 541.64

## Первапорационные свойства крейзованного полиамида - 6

Агеев Е.П., Матушкина Н.Н., Долгова А.А.

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва*

Поступила в редакцию 17.11.2010 г.

### Аннотация

Изучена температурная зависимость проницаемости в процессе первапорации воды и ацетона через ПА-6, а также транспортные характеристики изотермического процесса первапорации в системе крейзованный ПА-6–вода–изопропанол. Показано, что величина проницаемости на подъеме и спуске температур совпадают, а при температуре 50°C, соответствующей температуре стеклования полимера в воде и переходу в высокоэластическое состояние, изменяется скачком. Крейзование ПА-6 приводит к увеличению проницаемости без изменения селективности. Наиболее эффективно первапорация проходит при степенях вытяжки 50 и 90%.

**Ключевые слова:** алифатические полиамиды, крейзование, первапорация

The temperature dependence of permeability is studied in the process of pervaporation of water and acetone through PA-6, and also transport characteristics of isothermal process of pervaporation in the system crazed PA-6 – water – isopropanol. It is shown that the values of permeability coincide at the increase and at the decrease of temperature, but undergoes a stepwise change at 50°C, which corresponds to glass-transition temperature of the polymer in water and to the transition to high-elasticity state. Crazing of PA-6 leads to the increase of permeability without changes in selectivity. Pervaporation proceeds most effectively at stretching degrees of 50 and 90%.

**Keywords:** aliphatic polyamides, crazing, pervaporation

### Введение

Процесс испарения может происходить не только со свободной поверхности, но и когда поверхность заблокирована, например, наличием на ней тонкой непористой полимерной пленки (мембраны). В этом случае массоперенос из жидкой фазы в паровую будет включать еще проницание веществ через мембрану. Объединение английских терминов, заимствованных из латинского языка, «проницание» и «испарение» породило термин «первапорация» (испарение через ...), широко используемый в научной литературе. Механизм испарения жидкостей через полимерную непористую мембрану включает в себя стадии сорбции, диффузии, десорбции. Диффузионный массоперенос осложнен взаимодействием пенетранта с набухающей мембраной, что приводит к появлению индуцированного свободного объема и к интенсификации релаксационных процессов или, иными словами, к модификации надмолекулярной структуры полимера. Это обстоятельство полностью подавляет специфику разделения жидких сред при испарении со свободной

поверхности, в частности, позволяет разделять первапорацией растворы азеотропного состава. На практике первапорация входит в арсенал мембранных методов технологии разделения и очистки жидких сред. Наиболее часто ее успешно применяют для разделения компонентов водно-органических систем.

Поли-ε-капроамид  $[-OC(CH_2)_5-NH-]_n$  называют алифатическим полиамидом-6 (в зарубежной литературе найлон-6), где шестерка указывает на число атомов углерода в звене полимера. В работе были использованы исходный промышленный полиамид-6 (ПА-6) и тот же полиамид, вытянутый в диоксане, которым он смачивается, но в котором полимер не набухает. В процессе вытяжки в такой среде образуются зоны пластической деформации материала, состоящие из высокоупорядоченной фибриллярно-пористой структуры полимера, получившей название крейзов. Крейзы располагаются перпендикулярно направлению вытяжки. Сам крейзинг обусловлен дестабилизирующим действием механического напряжения и потерей устойчивости структуры полимера [1]

Изменение транспортных свойств материала при крейзовании априори предсказать не возможно. «Раскрытие» структуры полимера и увеличение свободного объема при набухании приводит к росту проницаемости, но отрицательно будет влиять на селективность. Возрастание кинетической подвижности фрагментов полимерной цепи и интенсивности релаксационных процессов, например при повышении температуры, могут привести к коллапсу крейзов, но на практике в процессе первапорации не наблюдается достижения равновесного значения абсорбции, что будет тормозить упомянутые выше процессы.

В данной работе была поставлена цель на примере ПА-6 выяснить влияние крейзования на первапорационные свойства полимеров.

### Объекты исследования и эксперимент

Объектом исследования были промышленные пленки ПА-6 марки ПК-4 толщиной 100 мкм,  $MM = 2,3 \cdot 10^4$  Да, со степенью кристалличности 35%. В первапорации обычно используют гомогенные мембраны, толщина которых составляет 10–20 мкм, т.е. на порядок ниже, чем у исследованных нами, поэтому их проницаемость также будет примерно на порядок выше.

Пленки подвергали вытяжке в диоксане, являющемся типичной адсорбционно-активной средой при крейзовании. Равновесная степень набухания  $\alpha_\infty$ , равная количеству граммов сорбата, поглощенного одним граммом полимера, и выраженная в весовых процентах, для ПА-6 в диоксане при комнатной температуре была определена в работе [2] и составила  $1,4 \pm 0,2\%$ . В данном случае речь идет только об адсорбции, поскольку по определению в адсорбционно-активной среде набухание (абсорбция с изменением объема сорбента) отсутствует. Степень вытяжки ( $\lambda$ ) составляла 50, 90, 130 и 180%.

В качестве проникающих жидкостей были использованы вода, изопропанол, их смесь различного состава и ацетон. Следует отметить, что в воде и изопропанолу ПА-6 набухает одинаково и  $\alpha_\infty$  равна  $8,8 \pm 0,2\%$  и  $8,8 \pm 0,1\%$  соответственно. В ацетоне равновесная степень набухания ниже и составляет  $2,8 \pm 0,2\%$ .

Эксперименты по первапорации проводили при  $20^\circ\text{C}$  в режиме испарения в вакуум. Прошедшие через мембрану пары конденсировали в ловушку, охлаждаемую жидким азотом. Для расчета плотности потока определяли массу сконденсированного вещества. Различие в составе пермеата и исходной смеси

характеризовало селективность разделения. Эффективность разделения оценивали с помощью избыточной парциальной плотности потока  $J_i^* = J \Delta w_i$ , где  $J$  – суммарная плотность трансмембранного потока ( $\text{кг}/\text{м}^2 \text{ час}$ ),  $\Delta w_i$  – разность массовых долей  $i$ -го компонента в пермеате и в потоке питания,  $J_i^*$  – избыточное количество  $i$ -го компонента, прошедшего через мембрану. Результаты, описывающие экспериментальные данные, обрабатывали по теории ошибок. Доверительный интервал рассчитывали для уровня значимости 0,05.

В работе использовали первапорационные установки с площадями мембран ( $S$ ) – 2 и 20  $\text{см}^2$ .

### Обсуждение результатов

На рис.1 приведена температурная зависимость проницаемости воды и ацетона на исходном ПА-6.

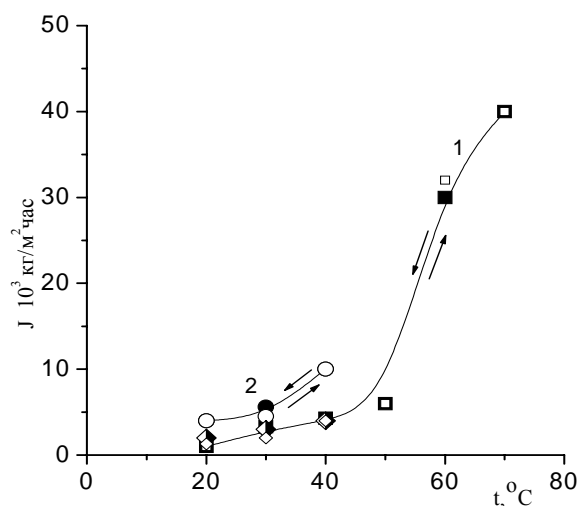


Рис. 1. Температурные зависимости плотности потока  $J$  воды и ацетона через ПА-6 в процессе первапорации,  $S = 20 \text{ см}^2$ . 1 – вода ( $\blacksquare, \square$ ), ацетон ( $\blacklozenge, \lozenge$ ); 2 – ацетон после пропускания воды ( $\bullet, \circ$ ) (стрелки указывают повышение и понижение температуры)

Значения плотности потока при повышении и понижении температуры в процессе опыта при использовании одной мембраны совпадают, что говорит об отсутствии заметных структурных изменений. В исследованном интервале температур примерно при  $50^\circ\text{C}$  наблюдается резкий рост проницаемости, вследствие расстекловывания полимера и перехода его в высокоэластическое состояние.

На рис. 2 представлена концентрационная зависимость транспортных характеристик процесса первапорации через исходный полимер: общей и избыточной плотности потока (кривые 1 и 2) и равновесной степени набухания.

Как и следовало ожидать, через исходный полимер избирательно проходит вода. Избыточная плотность потока представляет суммарную характеристику проницаемости и селективности мембраны. Обратим внимание на то, что концентрационная зависимость степени набухания сильно не линейна и общая плотность потока с ней не коррелирует.

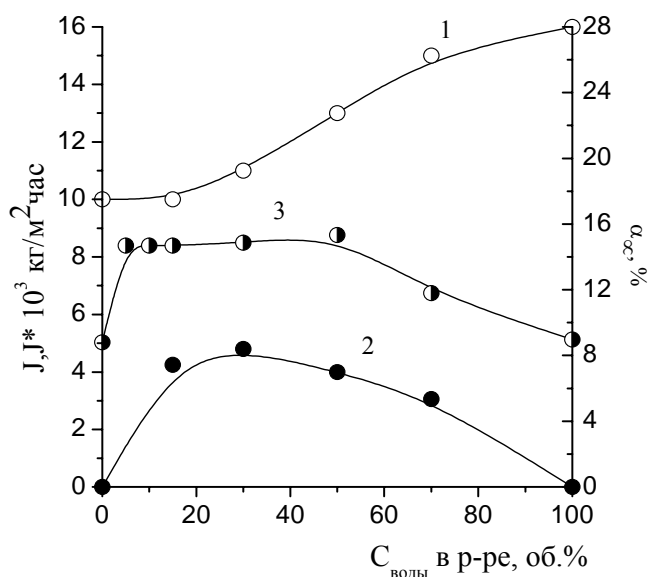


Рис.2. Концентрационные зависимости транспортных характеристик процесса первапарации в системе исходный ПА-6–вода–изопропанол при 20°C,  $S = 2 \text{ см}^2$ . 1 – общая плотность потока, 2 – избыточная плотность потока, 3 – равновесная степень набухания

На рис. 3 изображены зависимости плотности трансмембранного потока крейзованного ПА-6 (кривые 1–6) и концентрации воды в пермеате (кривая 7) от состава исходного раствора. Из представленных данных видно, что селективность весьма слабо зависит от степени вытяжки. По всей видимости, этот результат означает, что при используемых степенях вытяжки и толщине пленки не образуется сквозной пористости, т.е. к диффузионному механизму массопереноса не добавляется капиллярное течение.

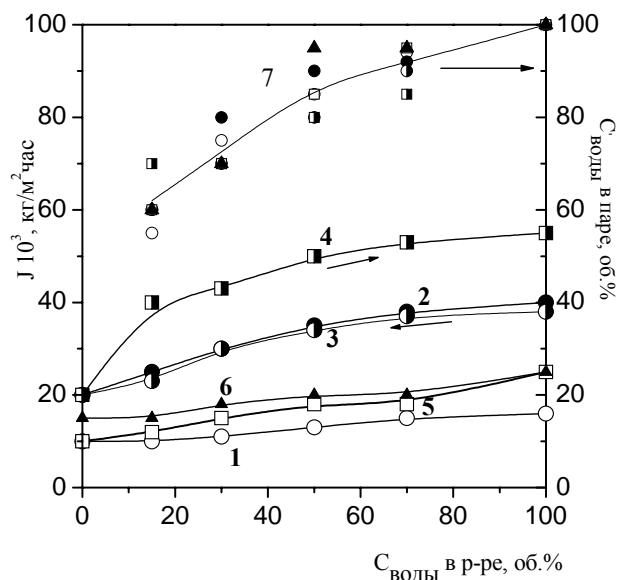


Рис. 3. Концентрационные зависимости плотности потока  $J$  в системе ПА-6–вода–изопропанол в процессе первапарации при 20°C,  $S = 2 \text{ см}^2$  при различной степени вытяжки  $\lambda$ , также концентрации воды  $C'_{\text{воды}}$  в пермеате: 1 -  $\lambda=0\%$ ; 2 -  $\lambda=50\%$ ; 3 -  $\lambda=90\%$  последовательное понижение концентрации воды); 4 -  $\lambda=90\%$  последовательное повышение концентрации воды); 5 -  $\lambda=130\%$ ; 6 -  $\lambda=180\%$ ; 7 – кривая селективности

Концентрационные зависимости проницаемости и селективности можно определять, используя для каждой концентрации новую (не контактировавшую с разделяемым раствором мембрану) или использовать только одну во всем исследуемом интервале состава. Тогда будет существенно, в каком направлении изменяется состав разделяемого раствора от воды к спирту или наоборот. Различия результатов в методиках эксперимента будут заметны, когда компоненты не одинаково влияют на развитие релаксационных процессов и связанных с ними структурных изменений полимера.

Из рис.3 следует, что только при степени вытяжки  $\lambda$  50 и 90% заметно возросла проницаемость. Для пленок с  $\lambda=90\%$  плотность зависит от концентрационной предыстории: проницаемость существенно выше, если в эксперименте последовательно увеличивать содержание воды в разделяемом растворе. Однако при  $\lambda$  130 и 180% проницаемость уменьшается, что связано, по всей видимости, с переходом значительной части полимера в фибриллизованное ориентированное состояние и частичным коллапсом микропористой структуры полимера. При этом наблюдается заметное уменьшение поперечного сечения деформируемого образца, что приводит к уменьшению его пористости и удельной поверхности.

На рис. 4 показана концентрационная зависимость избыточной плотности потока воды  $J^*$ , являющейся критерием эффективности первапорационного разделения. Для ПА-6, степени вытяжки  $\lambda=90\%$  и направления изменения состава вода – изопропанол величина  $J^*$  (кривая 4) примерно в 5 раз превышает избыточную плотность потока воды через исходный ПА-6 (кривая 1).

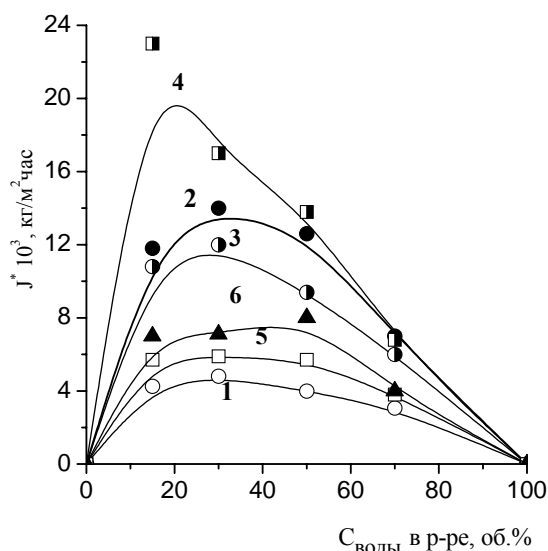


Рис. 4. Концентрационные зависимости избыточной плотности потока  $J^*$  в системе крейзованый ПА-6–вода–изопропанол в процессе первапорации при  $20^\circ\text{C}$ ,  $S = 2 \text{ см}^2$ . 1 -  $\lambda=0\%$ ; 2 -  $\lambda=50\%$ ; 3 -  $\lambda=90\%$  (последовательное понижение концентрации воды); 4 -  $\lambda=90\%$  (последовательное повышение концентрации воды); 5 -  $\lambda=130\%$ ; 6 -  $\lambda=180\%$ .

На рис. 5 изображена зависимость избыточной плотности потока от степени вытяжки при фиксированной концентрации разделяемого раствора.

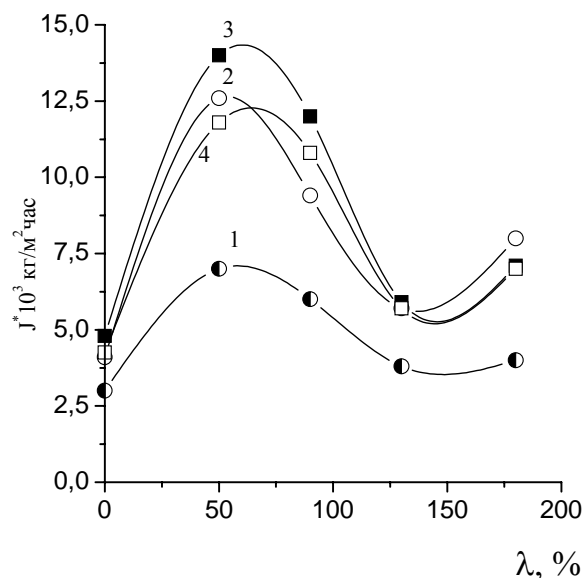


Рис.5. Зависимость избыточной плотности потока  $J^*$  от степени вытяжки  $\lambda$  при фиксированной концентрации разделяемого раствора в системе крейзованный ПА-6–вода–изопропанол в процессе первапорации при  $20^\circ\text{C}$ ,  $S = 2 \text{ см}^2$ .  
1 – 70 об.%; 2 – 50 об.%; 3 – 30 об.%; 4 – 15 об.% воды в растворе соответственно

Из приведенных данных следует, что наибольшую эффективность первапорационного разделения водно-спиртовых растворов на ПА-6 получим при степенях вытяжки  $\lambda$  50 и 90%. Для степеней вытяжки  $\lambda$  130 и 180% эффективность разделения снижается и остается для всех концентраций примерно постоянной. Это происходит, как уже отмечалось, вследствие коллапса пористой структуры полимера

### Заключение

Показано, что температура стеклования ПА-6 марки ПК-4 в воде равна примерно  $50^\circ\text{C}$ . Концентрационная зависимость равновесной степени набухания в системе ПА-6–вода–изопропанол не линейна и не коррелирует с трансмембранной плотностью потока при первапорации. На крейзованном ПА-6 со степенью вытяжки  $\lambda=50$  и 90% заметно возросла проницаемость водно-спиртового раствора, практически без изменения селективности.

Единственная величина - избыточная плотность трансмембранного потока, позволяет количественно оценить эффективность процесса разделения.

*Авторы выражают глубокую благодарность профессору А.Л. Волынскому за предоставленный материал и обсуждение полученных результатов.*

### Список литературы

1. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Структурная самоорганизация аморфных полимеров. / М.: Физматлит, 2005, 232 с.

---

2. Агеев Е.П., Струсовская Н.Л., Долгова А.А. Влияние сорбционной предыстории и процесса крейзования на набухание пленок алифатических полиамидов.// Сорбционные и хроматографические процессы. 2010 (в печати).

---

**Агеев Евгений Петрович** - д.х.н., проф., Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра физической химии, Москва, тел. (495)9391087

**Матушкина Наталия Николаевна** - к.х.н., ст. научн. сотр., Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра физической химии, Москва

**Долгова Алла Анатольевна** - к.х.н., научн. сотр., Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра высокомолекулярных соединений, Москва

**Ageev Evgeniy P.** - Doctor of Chemistry, Prof., Moscow M.V. Lomonosov State University, Chemistry Department, Division of Physical Chemistry, Chemistry Department, Moscow State University, Moscow

**Matushkina Natalya N.** - PHD, Senior Researcher, Moscow M.V. Lomonosov State University, Chemistry Department, Division of Physical Chemistry, Chemistry Department, Moscow State University, Moscow, e-mail: [mn@phys.chem.msu.ru](mailto:mn@phys.chem.msu.ru)

**Dolgova Alla A.** - PHD, Scientist, Moscow M.V. Lomonosov State University, Chemistry Department, Division of High molecular compounds. Postal address: Chemistry Department, Moscow State University, Moscow