

УДК 541.64:539.25:544.023.27+544.23.022.522

Водопроникність і морфологія пористих полімерних плівок на основі акрилатних напів-ВПС

Л.А. Гончарова¹, О.О. Бровко¹, В.І. Сапсай², Д.О. Климчук², Л.М. Сергєєва¹, Т.А. Сергєєва³

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

²Інститут ботаніки ім. М.Г. Холодного НАН України
2, вул. Терещенківська, Київ, 01601, Україна

³Інститут молекулярної біології і генетики НАН України
150, вул. Заболотного, Київ, 03680, Україна

Досліджено водопроникність і морфологію пористих полімерних плівок, сформованих за принципом взаємопроникних полімерних сіток (ВПС). Плівки синтезували на основі напів-ВПС, до складу яких входили акрилатна сітка, модифікована олігоуретанакрилатом, і різні за природою лінійні компоненти-пороутворювачі – поліетиленгліколь (ПЕГ, ММ 20000) і поліуретан (ПУ, ММ 40000). Водопроникність досліджували за допомогою помпової установки, яка забезпечувала надлишковий тиск у діапазоні 100–3500 psi, з використанням двокамерної фільтраційної комірки Security Guard Cartridge System, Phenomenex (UK). Морфологію плівок вивчали методом СЕМ. Встановлено, що вміст і природа лінійного компонента акрилатних напів-ВПС істотно впливають на морфологію та водопроникні властивості отриманих плівок. Показано, що отримані тонкі плівки мають ізотропну глобулярну (нодулярну) порувану структуру з відносно вузьким розподілом глобул (нодул) за розмірами. Середній розмір нодул у структурі плівок з ПУ приблизно в 5 разів більший, ніж з ПЕГ. Найбільшу водопроникність демонстрували плівки після екстракції максимального (20 % мас.) вмісту лінійного компонента.

Ключові слова: пористі полімерні плівки, олігоестеракрилати, напів-ВПС, морфологія, водопроникність.

Вступ.

Пошуки нових способів створення полімерних мембран для застосування в різноманітних сферах людської життєдіяльності залишаються актуальними донині [1–3]. При цьому важливо отримати мембрани, які матимуть такі задовільні характеристики як пористість, проникність і селективність. Реалізувати задані властивості у повному обсязі можливо, якщо використовувати принцип формування напів-взаємопроникних полімерних сіток (напів-ВПС) [4–11]. Так, при синтезі молекулярно-імпринтованих полімерних мембран з використанням принципу формування напів-ВПС отримали матеріали у вигляді тонких пористих полімерних плівок (ПП), які успішно використали для селективного визначення токсинів у стічних (грунтових) водах [4–11].

Використання саме принципу напів-ВПС при формуванні пористих ПП перспективне з декількох точок зору. По-перше, такий шлях забезпечує можливість регулювати їхню пористість за допомогою введення у склад напів-ВПС пороутворювачів різного типу (поліетиленгліколю, поліуретану тощо) як лінійного компонента і подальшого їх видалення за допомогою екст-

ракції [5, 6]. По-друге, змінюючи склад напів-ВПС, можна цілеспрямовано регулювати їхні фізико-механічні властивості. Наприклад, підібравши певні олігоестеракрилати як основні компоненти сітки в напів-ВПС (жорстколанцюговий олігоестердиметакрилат і еластомер-модифікатор олігоуретанакрилат) у молекулярно-імпринтованих полімерах вдалося сформувати стабільний сайт зв'язування та отримати високоселективні мембрани, які мали достатньо жорсткий сітчастий каркас і, водночас, не були крихкими [5–9].

Метою цього дослідження було вивчити водопроникні властивості, дослідити пористу структуру акрилатних полімерних плівок, сформованих за принципом напів-ВПС, і встановити взаємозв'язок між їхніми складом, морфологією та властивостями.

Експериментальна частина.

Досліджували тонкі плівки, отримані на основі напів-ВПС за методикою, описаною в роботах [5, 6]. Сітку в напів-ВПС формували на основі жорстколанцюгового три(етиленгліколь)диметакрилату (ТЕГДМА) та двофункціонального еластомеру олігоуретанакрилату (ОУА, ММ 2610), синтезованого на основі 2,4-то-

Таблиця. Структурні формули вихідних компонентів напів-ВПС

Компоненти поліуретанакрилатної сітки	
ТЕГДМА	
ОУА 2610	
МАК	
Лінійні компоненти-пороутворювачі	
ПЕГ ММ 20000	$\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$
ПУ ММ 40000 (марки Вітур)	$* \left[\text{R}1-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH} \right]_n *$ <p>R1: </p> <p>R2: </p>
Фотоініціатор	
2,2-диметокси-2-фенілацетофенон	

луїлендіізоціанату, олігопропіленгліколю (ММ 2000) і монометакрилового естеру етиленгліколю. Співвідношення ТЕГДМА і ОУА в усіх плівках становило 85/15 і було вибрано як таке, що забезпечувало оптимальний баланс між крихкістю та гнучкістю. Крім того невід'ємною складовою компонентою була метакрилова кислота (МАК). Уведення у склад сітки МАК як функціонального мономеру для формування сайтів зв'язування було зумовлено необхідністю подальшого виготовлення молекулярно-імпринтованих полімерних мембран [7, 8, 10]. Як пороутворювачі використовували лінійні поліетиленгліколь (ПЕГ, ММ 20000, Fluka) і поліуретан (ПУ, ММ 40000, марки «Вітур») у кількості

10, 15 і 20 % мас. від вмісту сітки. Для зниження в'язкості реакційної суміші додавали розчинник диметилформамід (ДМФА), загальний вміст якого в композиціях не перевищував 50 % мас.

Поліуретанакрилатну сітку формували шляхом УФ-ініційованої радикальної полімеризації, використовуючи фотоініціатор 2,2-диметокси-2-фенілацетофенон (Aldrich). Опромінення проводили за допомогою ламп Philips TL2001 ($\lambda=365$ нм).

У таблиці наведені структурні формули складових компонентів напів-ВПС.

Лінійні компоненти-пороутворювачі та залишки мономерів, що не прореагували, видаляли, піддаючи

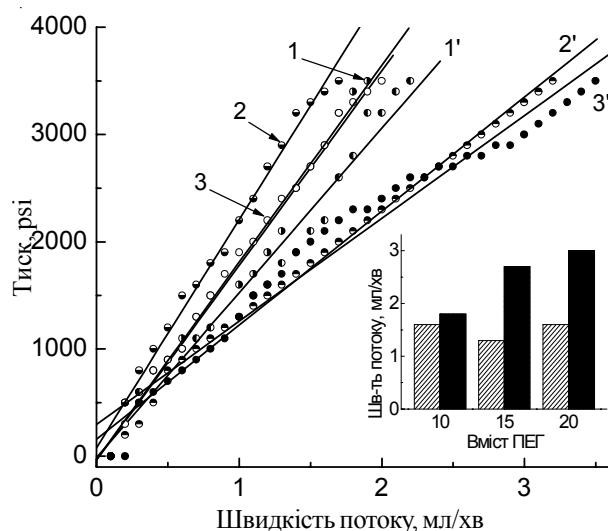


Рис. 1. Водопроникність ПП, отриманих на основі напів-ВПС з вмістом ПЕГ ММ 20000: 10 (1, 1'); 15 (2, 2') і 20 % мас. (3, 3'). Штрихом позначені зразки після екстракції; діаграми наведені за сталих значень тиску 3000 psi

плівки з ПЕГ екстракції у воді, а з ПУ – у ДМФА. Екстракцію проводили до сталої ваги зразків.

Морфологічні особливості ПП, отриманих за принципом напів-ВПС з різними пороутворювачами, до та після екстракції, досліджували за допомогою методу сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ), використовуючи мікроскоп JEOL JSM 6060 LA (Токіо, Японія) з прискорювальною напругою 30 кВ і детектором вторинних електронів. Для отримання чіткої картинки поперечного перерізу плівки ламали в рідкому азоті. Щоб запобігти накопиченню статичного заряду та підвищити розрізняльну здатність на поверхню зразків у вакуумі наносили тонкий однорідний шар золота. Для покращення якості ілюстрованого матеріалу спочатку проводили сканування всієї поверхні поперечного перерізу плівок. Мікрофотографії робили за максимального збільшення 20 000 разів.

Водопроникність отриманих ПП вимірювали за допомогою помпової установки, яка забезпечувала надлишковий тиск в діапазоні 100–3500 psi, з використанням двокамерної фільтраційної комірки Security Guard Cartridge System, Phenomenex (UK). Діаметр робочої поверхні мембрани становив 5 мм, швидкість потоку зростала до максимально можливої з кроком 0,1 мл/хв. Для досліджень використовували дистильовану воду.

Результати дослідження та їх обговорення.

Розглянемо результати вимірювання водопроникності.

На рис. 1 наведені залежності швидкості потоку води від прикладеного тиску для серії плівок, в яких лінійним компонентом напів-ВПС був ПЕГ, а на рис. 2 – аналогічні залежності для серії плівок, в яких лінійним компонентом був ПУ. Всі наведені залежності, як видно,

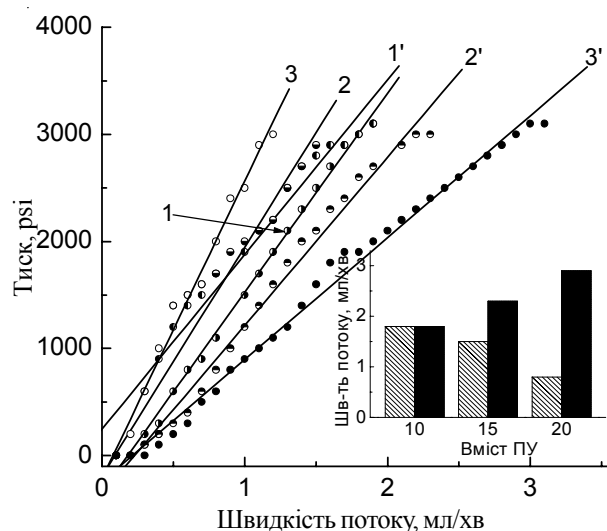


Рис. 2. Водопроникність ПП, отриманих на основі напів-ВПС з вмістом ПУ ММ 40000: 10 (1, 1'); 15 (2, 2') і 20 % мас. (3, 3'). Штрихом позначені зразки після екстракції; діаграми наведені за сталих значень тиску 3000 psi

добре описуються лінійними рівняннями з коефіцієнтом кореляції 0,98–0,99. Для порівняльної характеристики водопроникності на кожному графіку у вигляді діаграм наведено швидкості потоку води, визначені для всіх плівок за сталих значень тиску 3000 psi.

Як бачимо на рис. 1, для неекстрагованих плівок з лінійним компонентом ПЕГ у напів-ВПС зі збільшенням вмісту останнього водопроникність практично не змінюється (криві 1–3, заштриховані стовпчики на діаграмі). Після екстракції спостерігаємо підвищення водопроникності плівок прямо пропорційно вмісту ПЕГ у напів-ВПС (криві 1'–3', чорні стовпчики на діаграмі). Слід зазначити, що вимивання найменшої кількості лінійного компонента ПЕГ (10 % мас.) з напів-ВПС приводить до збільшення водопроникності на мінімальну величину, тоді як різниця водопроникності для плівок до і після екстракції 15 і 20 % мас. ПЕГ однакова. В результаті проведених досліджень максимальну водопроникність демонстрували плівки після екстракції з них 20 % мас. ПЕГ.

Деякі інші закономірності спостерігали для серії плівок з лінійним ПУ у складі напів-ВПС (рис. 2). У випадку неекстрагованих плівок з ПУ значення водопроникності зменшуються пропорційно збільшенню вмісту лінійного компонента у складі напів-ВПС (рис. 2, криві 1–3, заштриховані стовпчики на діаграмі). Вочевидь, це спричинено тим, що на відміну від ПЕГ, лінійний ПУ, з одного боку, гідрофобний компонент, а з іншого, має у своїй структурі функціональні групи, здатні утворювати водневі зв'язки і тим самим впливати на процес формування метакрилатної сітки в напів-ВПС (таблиця). Можна припустити, що при збільшенні вмісту лінійного ПУ у складі напів-ВПС формується

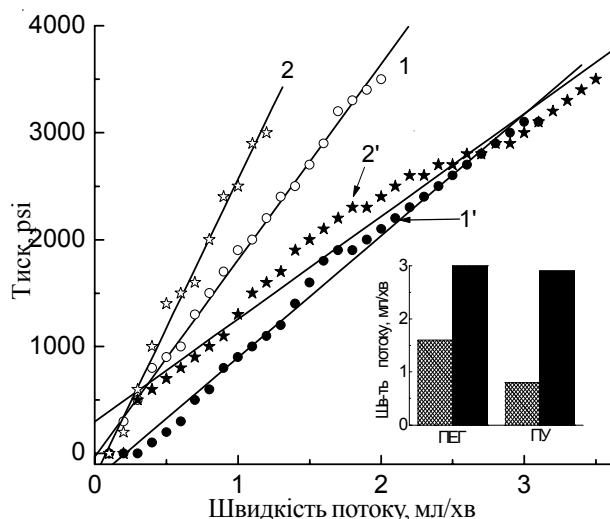


Рис. 3. Водопроникність ПП, отриманих на основі напів-ВПС із вмістом 20 % мас.: ПЕГ ММ 20000 (1, 1') і ПУ ММ 40000 (2, 2'). Штрихом позначені зразки після екстракції; діаграми наведені за сталих значень тиску 3000 psi

більш дефектна акрилатна сітка, і це, в свою чергу, ускладнює проходження води крізь плівку. Після екстракції спостерігаємо абсолютно протилежну картину: чим більшу кількість ПУ вводили у склад напів-ВПС, а згодом видаляли шляхом екстракції, тим вищу водопроникність у результаті мали плівки (рис. 2, криві 1'–3', чорні стовпчики на діаграмі). Отримані результати можна пояснити тим, що після видалення лінійного компонента сітка не втрачає своєї „структурної жорсткості” (геометричні розміри зразка не змінюються), водночас забезпечуючи достатній рівень пористості, і,

відповідно, водопроникності. В результаті проведених досліджень максимальну водопроникність демонстрували плівки після екстракції з них 20 % мас. ПУ.

На рис. 3 з метою порівняльного аналізу впливу природи лінійного компонента на водопроникність плівок наведено залежності швидкості потоку від тиску до та після екстракції саме для плівок з 20 % мас. лінійного компонента у напів-ВПС. Також ці дані подані у формі діаграм за сталих значень тиску 3000 psi. З порівняння видно, що плівка з ПЕГ до і після екстракції має вищу водопроникність, ніж плівка з ПУ. Варто зазначити, що характер кривих залежностей, наведених на рис. 3, до і після екстракції залишається незмінним: кут нахилу прямої для ПУ більший, ніж для ПЕГ (крива 1'), що свідчить про вищу швидкість проходження води крізь плівку на основі напів-ВПС з ПЕГ. Однак у випадку екстрагованих плівок в області тиску вище 3000 psi криві перетинаються (рис. 3, криві 1' і 2'). Таким чином наведені дані свідчать, що за надлишкового тиску для обох серій екстрагованих плівок, отриманих на основі напів-ВПС із вмістом лінійного компонента 20 % мас., досягається приблизно однакова водопроникність.

Аби знайти пояснення приблизно однаковому рівню водопроникності для плівок, отриманих на основі напів-ВПС, до складу яких входили різні за природою лінійні компоненти ПЕГ і ПУ, вивчали морфологію плівок із максимальним вмістом останніх (20 % мас.).

На рис. 4 наведено мікрофотографії поперечного перерізу плівок, отриманих на основі напів-ВПС, що містять ПЕГ, а на рис. 5 – лінійний ПУ.

Добре видно, що в обох випадках формується практично ізотропна внутрішня структура, з двох сторін обмежена щільними поверхневими шарами

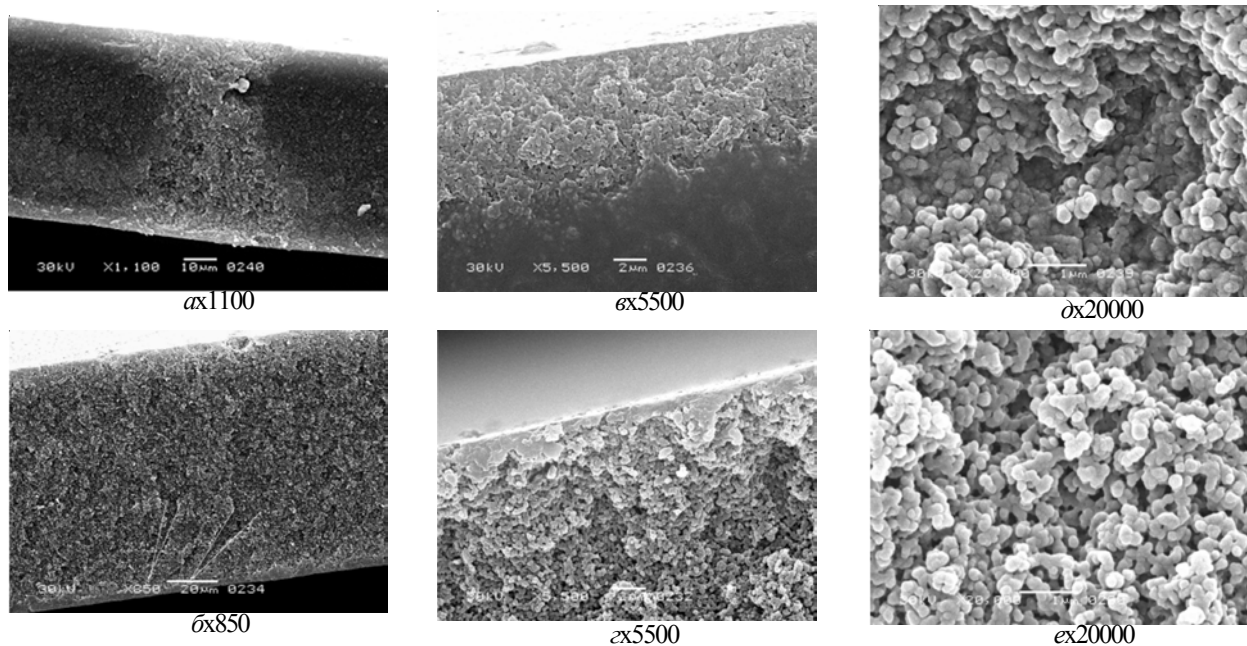


Рис. 4. Мікрофотографії поперечного перерізу плівок, отриманих на основі акрилатних напів-ВПС із вмістом 20 % мас. ПЕГ ММ 20000 до екстракції (а, в, д) і після (б, з, е)

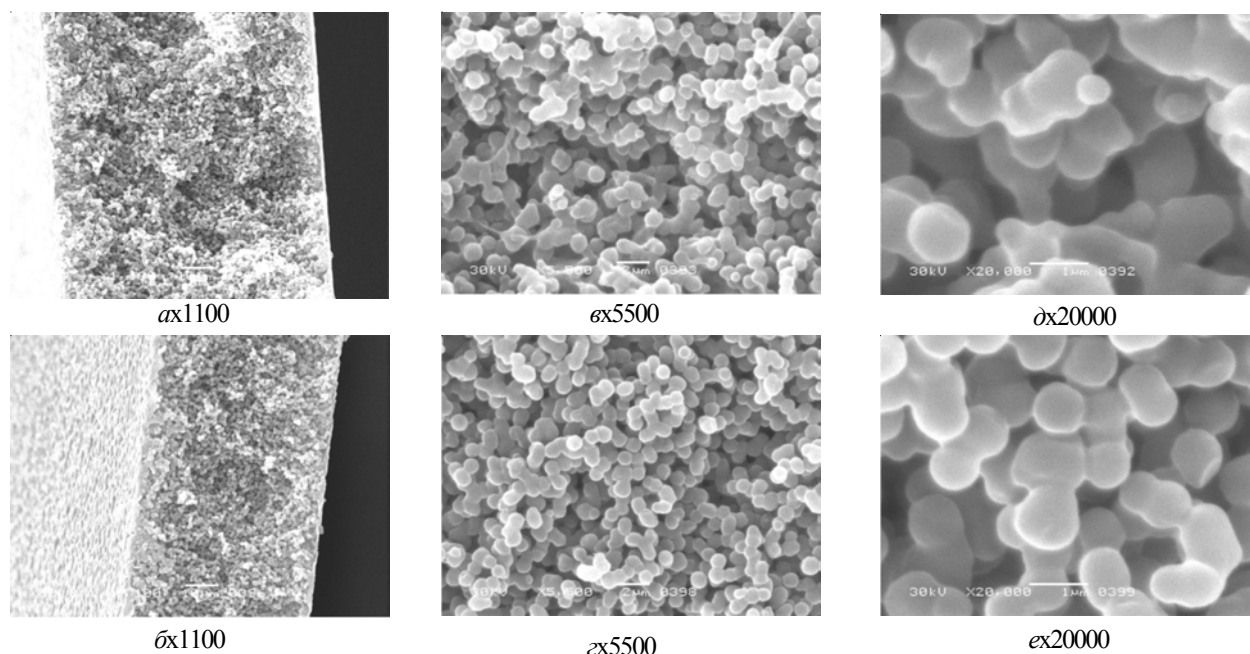


Рис. 5. Мікрофотографії поперечного перерізу плівок, отриманих на основі акрилатних напів-ВПС із вмістом 20 % мас. ПУ ММ 40000 (марки «Вітур») до екстракції (а, в, д) і після (б, г, е)

(рис. 4а–г, 5а, б). Основним структурним елементом в об’ємі плівок є глобулярні (або нодулярні) полімерні утворення, довкола яких формується система взаємозв’язаних пор (рис. 4д, е, 5в–е).

Процедура екстракції лінійного ПЕГ із плівок на основі напів-ВПС змінює їхню структуру на більш однорідну, без розмитих матованих областей, що асоціюються зі скупченнями ПЕГ (рис. 4а, в). В об’ємі екстрагованих плівок помітні канали, які звужуються у напрямку від середини до поверхні плівки (рис. 4б). Ці канали, вочевидь, формуються в процесі екстракції шляхом виходу лінійного компонента ПЕГ з глибини зразка. Причому діаметр цих каналів становить приблизно 10 мкм, тоді як біля поверхні зменшується майже до 1–2 мкм. Підтвердженням цього є наявність наскрізних отворів у поверхневому шарі (рис. 4б). Видно, що поверхневий шар мікропористий, його товщина становить приблизно від 1 до 6 мкм (рис. 4г). Чіткої межі між поверхневим шаром мембрани та глобулярною субструктурою не спостерігаємо, але має місце поступове зменшення щільності пакування глобулярних структурних угруповань при віддаленні від поверхні мембрани до середини плівки. На розмір самих глобул процедура екстракції ніяк не впливає, однак веде до збільшення міжглобулярного простору в об’ємі плівки (рис. 4д, е). Отже, можна стверджувати, що вимивання лінійного компонента ПЕГ з плівок, отриманих на основі напів-ВПС, формує більш пористу субструктуру з широким діапазоном розмірів каналів і пор.

На мікрофотографіях поперечного перерізу плівок, отриманих на основі напів-ВПС з лінійним ПУ, видно, що застосування останнього також веде до утворення ізотропної структури, але з поверхневим шаром

меншої товщини і щільності, ніж у випадку з ПЕГ 20000 (рис. 5а, б). В об’ємі зразка-плівки після екстракції не спостерігаємо ніяких каналів (рис. 5б). Натомість чітко видно монодисперсні глобулярні утворення, що формуються ще до екстракції (рис. 5в, г). Тобто відсутня

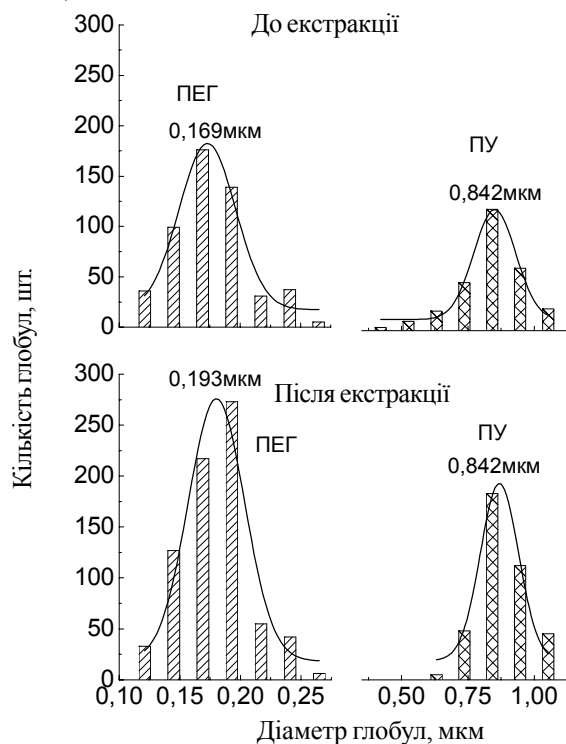


Рис. 6. Розмір середнього діаметра глобул для плівок на основі напів-ВПС із вмістом 20 % мас. ПЕГ і ПУ до та після екстракції

різниця морфології неекстрагованих та екстрагованих плівок. Структура плівок цієї серії більш рихла, порівняно з плівками з ПЕГ.

На рис. 6 наведені результати розрахунків розміру середнього діаметра глобул, проведені на підставі аналізу цифрових зображень мікрофотографій (рис. 4д, е, 5в, з). Так, для плівок з лінійним компонентом ПЕГ ММ 20000 діаметр глобул варіюється в межах 0,12–0,27 мкм. Причому найбільша кількість глобул має середній розмір близько 0,169 мкм для неекстрагованих і 0,193 мкм – для екстрагованих. Тоді як для плівок з лінійним ПУ ММ 40000 розмір глобулярних утворень лежить у діапазоні 0,42–1,05 мкм, більша частина яких має діаметр 0,842 мкм.

Отже, з наведених морфологічних досліджень можна зробити висновок, що ізотропні глобулярні структури, отримані як плівки, характеризуються відносно вузьким розподілом глобул (нодул) за розмірами, причому середній розмір глобулярних утворень для плівок на основі напів-ВПС лінійним компонентом ПУ приблизно в 5 разів більший, ніж у випадку плівок з ПЕГ. Вочевидь, це можна пояснити відмінною природою цих полімерів і різним рівнем термодинамічної спорідненості лінійних компонентів з акрилатною сіткою вихідних напів-ВПС [11].

А оскільки розмір глобул для плівок на основі напів-

ВПС з лінійним ПУ більший, то пористість і, відповідно, водопроникність цих плівок має бути вищою [2]. Однак за високого трансмембранного тиску значення швидкості потоку води для обох серій плівок практично зрівнюються (рис. 3, криві 1', 2'). Можна припустити, що в результаті тривалого надлишкового тиску потоку води на плівку вона просто сплющується, тим самим збільшуючи щільність упаковки нодул, що, в свою чергу, позначається на зменшенні водопроникності. Очевидно за надлишкового тиску водопроникність екстрагованих плівок, отриманих на основі напів-ВПС з максимальним вмістом лінійного компонента, не залежить від природи останнього.

Висновки.

Отже, в результаті проведених досліджень встановлено, що синтез напів-ВПС на основі акрилатної сітки, модифікованої олігоуретанакрилатом, і різних за природою (ПЕГ і ПУ) лінійних компонентів-пороутворювачів, які в подальшому видаляються шляхом екстракції, забезпечує отримання тонких плівок з різним рівнем ізотропної глобулярної (нодулярної) морфології й внутрішньою поруватою структурою та сприяє зростанню їхньої водопроникності. Найбільшу водопроникність демонстрували плівки після видалення з них максимального (20 % мас.) вмісту лінійного компонента у напів-ВПС.

Література

1. Кестинг Р. Синтетические полимерные мембраны. – М.: Химия, 1991. – 336 с.
2. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. – М.: Мир, 1999. – 513 с.
3. Ulbricht M. // *Polymer*. – 2006. – 47. – Р. 2217–2262.
4. Srinivasan K. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1998. – 70. – Р. 19–22.
5. Бровко О.О., Сергеева Т.А., Гончарова Л.А., Штомпель В.І., Кочетов О.О., Сергеева Л.М., Єльська Г.В. // *Укр. хім. журн.* – 2006. – 72, № 7. – С. 42–47.
6. Гончарова Л.А., Бровко О.О., Штомпель В.І., Сергеева Т.А., Карабанова Л.В., Сергеева Л.М., Кочетов О.О., Святина А.В. // *Полімер. журн.* – 2007. – 29, № 4. – С. 271–280.
7. Sergeeva T.A., Brovko O.O., Piletska E.V., Piletsky S.A., Goncharova L.A., Karabanova L.V., Sergeyeva L.M., El'skaya A.V. // *Analitica Chimica Acta*. – 2007. – 582. – Р. 311–319.
8. Сергеева Т.А., Пілецька О.В., Бровко О.О., Гончарова Л.А., Пілецький С.А., Єльська Г.В. // *Укр. біохім. журн.* – 2007. – 79, № 5. – С. 109–115.
9. Карабанова Л.В., Бровко О.О., Сергеева Т.А., Гончарова Л.А., Луцик О.Д., Кочетов О.О. // *Полімер. журн.* – 2008. – 30, № 2. – С. 109–114.
10. Сергеева Т.А., Пілецька О.В., Гончарова Л.А., Бровко О.О., Пілецький С.А., Єльська Г.В. // *Укр. біохім. журн.* – 2008. – 80, № 3. – С. 84–93.
11. Карабанова Л.В., Бровко О.О., Сергеева Т.А., Гончарова Л.А., Луцик О.Д. // *Полімер. журн.* – 2009. – 31, № 1. – С. 162–170.

Надійшла до редакції 15 травня 2014 р.

Водопроницаемость и морфология пористых полимерных пленок на основе акрилатных полу-ВПС

Л.А. Гончарова¹, А.А. Бровко¹, В.И. Сапсай², Д.А. Климчук², Л.М. Сергеева¹, Т.А. Сергеева³

¹Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины

48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

²Институт ботаники им. Н.Г.Холодного НАН Украины

2, ул. Терещенковская, Киев, 01601, Украина

³Институт молекулярной биологии и генетики НАН Украины

150, ул. Заболотного, Киев, 03680, Украина

Исследовано водопроницаемость и морфологию пористых полимерных пленок, сформированных за принципом взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС). Пленки синтезировали на основе полу-ВПС, в состав которых входили акрилатная сетка, модифицированная олигоуретанакрилатом, и различные по природе линейные компоненты-порообразователи – полиэтиленгликоль (ПЕГ, ММ 20000) и полиуретан (ПУ, ММ 40000). Водопроницаемость исследовали с помощью помповой установки, обеспечивающей избыточное давление в диапазоне 100–3500 psi, с использованием двухкамерной фильтрационной ячейки Security Guard Cartridge System, Phenomenex (UK). Морфологию пленок изучали методом СЭМ. Установлено, что содержание и природа линейного компонента акрилатных полу-ВПС существенно влияют на морфологию и водопроницаемые свойства полученных пленок. Показано, что полученные тонкие пленки имеют изотропную глобулярную (нодулярную) пористую структуру с относительно узким распределением глобул (нодул) по размерам. Средний размер нодул в структуре пленок с ПУ приблизительно в 5 раз больше, чем с ПЕГ. Наибольшую водопроницаемость демонстрировали пленки после экстракции максимального (20 % мас.) содержания линейного компонента.

Ключевые слова: пористые полимерные пленки, олигоэстеракрилаты, полу-ВПС, морфология, водопроницаемость.

Waterpermeability and morphology of porous polymer films based on acrylate semi-IPNs

L.A. Honcharova¹, O.O. Brovko¹, V.I. Sapsay², D.O. Klymchuk², L.M. Sergeeva¹, T.A. Sergeeva³

¹Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine

48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

²N.G. Kholodny Institute of Botany NAS of Ukraine

2, Tereshchenkiv's'ka str., Kyiv, 01601, Ukraine

³Institute of Molecular Biology and Genetics NAS of Ukraine

150, Zabolotnoho str., Kyiv, 03680, Ukraine

The morphology and water permeability of porous polymer films formed on the basis of interpenetrating polymer networks (IPN) were investigated. The films were synthesized based on semi-IPN comprised of acrylate network modified by oligourethane acrylate, and different in nature linear components-porogens – polyethylene glycol (PEG, MM 20000) and polyurethane (PU, MM 40000). The water permeability was studied using a pumping unit provided overpressure in the range of 100-3500 psi using a two-chamber cell filtration Security Guard Cartridge System, Phenomenex (UK). The morphology of films was studied by SEM. It was established that the content and nature of the linear component of acrylate semi-IPN significantly affect on the morphology and water permeability properties of the obtained films. It is shown that the obtained thin films have isotropic globular (nodular) a porous structure with a relatively narrow globule (nodule) size distribution. The average size of nodules of the structure of films with PU is about 5 times greater than with PEG. The greatest water permeability of films after extraction of maximum (20 % wt.) content of the linear component was demonstrated.

Key words: porous polymer films, oligoetheracrylates, semi-IPNs, morphology, water permeability.