

## ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК НА ОСНОВІ СУМІШЕЙ ПОЛІАМІДУ З ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОМ

О. В. СУБЕРЛЯК, Н. М. БАРАН, Г. В. ЯЦУЛЬЧАК

Національний університет "Львівська політехніка"

Досліджено фізико-механічні властивості плівок на основі сумішей поліамід (ПА)–полівінілпіролідон (ПВП), одержаних з розчинів мурашиної кислоти. Встановлено вплив складу формуальної суміші та умов формування на ці властивості. Визначені межі змін властивостей плівок після термообробки в різних умовах і підтверджена можливість формування селективно-проникних мембран з розчинів сумішей ПА-6 і ПА-66/6 у мурашиній кислоті з низькомолекулярним ПВП, кількість якого змінюється в діапазоні від 2 до 10 mass%.

**Ключові слова:** поліамід, полівінілпіролідон, мурашина кислота, плівки, мембрана, руйнівне напруження, відносне видовження, проникність.

Полімерні плівки як мембрани широко застосовують у різних галузях промисловості та охорони навколишнього середовища [1]. В останні десятиліття особливо інтенсивно розвиваються дослідження, пов'язані з використанням мембран у медицині, фармакології та біотехнології. Широкого розповсюдження набули плівки різного призначення на основі поліамідів (ПА). Однак, незважаючи на те, що основні принципи і методи формування таких плівок вже встановлені [2], вони потребують подальшого вивчення, оскільки їх селективна проникність не завжди задовільна, особливо в умовах діалізу.

Перспективний спосіб надання плівкам селективнопроникних властивостей є додавання до ПА біосумісних додатків, зокрема біотолерантних полімерів.

Одним з полімерів, який здатний утворювати з полікапроамідом термодинамічно сумісну суміш є полівінілпіролідон (ПВП) [3].

Кафедрою хімічної технології переробки пластмас НУ "Львівська політехніка" розроблено методику формування з розчину "сухим методом" високоміцних, селективно-проникних, гідрофільних мембранних плівок на основі сумішей аліфатичних поліамідів з полівінілпіролідон [4]. Водночас фізико-механічні властивості таких плівок, як визначальний чинник під час експлуатації, вивчені недостатньо.

Мета роботи – дослідити вплив складу формуальної суміші, умов формування і термічної обробки на фізико-механічні властивості мембранних плівок на основі сумішей ПА–ПВП, одержаних з розчинів мурашиної кислоти.

**Обладнання та методики досліджень.** Для досліджень використовували зразки таких промислових термопластів: ПА-6 ("Tarnamid-27") – виробництво фірми "Zakłady Azotowe w Tarnowie-Mościcach S.A." (Польща); ПА-66/6 марки АК-60/40, ТУ 6-05-1032-73.

Полівінілпіролідон – аморфний полімер білого кольору лінійної будови з молекулярною масою  $M_M = (12 \pm 2) \cdot 10^3$ ; густиною  $\rho^{20} = 1190 \text{ kg/m}^3$ ; показник заломлення світла  $n_{20}^D = 1,52$  (для плівки). Використовували медичний ПВП високої очистки та мурашину кислоту (НСООН) з маркуванням "ч".

Плівки формували поливом з розчину з подальшим випарюванням розчинника [5]. Для визначення фізико-механічних властивостей одержаних мембранних плівок за розриву зразки плівок розтягували з визначеною швидкістю деформування. Міцність і відносне видовження за розриву плівок визначали за методикою, описаною раніше [6].

Відносне видовження за прориву визначали методом проривання плівки, закріпленої в кільцеподібному затискачі, штировим індентором [7].

Відформовані плівки призначені для експлуатації у гідратованому стані, тому перед дослідженнями фізико-механічних властивостей їх витримували у воді упродовж 24 h за кімнатної температури, внаслідок чого відбувається сорбція води полярною матрицею до рівноважного стану.

**Результати досліджень та їх обговорення.** Оскільки з розчинів сумішей ПА–ПВП у мурашиній кислоті отримували тонкі полімерні плівки, важливо встановити вплив складу вихідної полімерної суміші і умов формування на їх деформаційно-міцнісні характеристики такі, як міцність і відносне видовження. Виявили, що зміна кількості ПВП у суміші відчутно впливає на фізико-механічні властивості плівок (рис. 1).

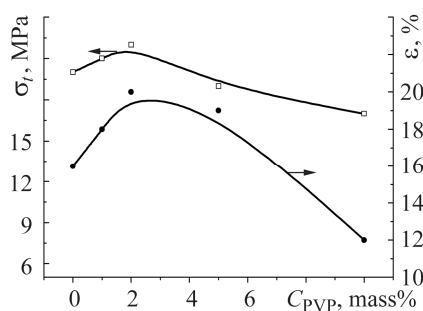


Рис. 1. Залежність руйнівного напруження  $\sigma_r$  і відносного видовження  $\epsilon$  за розриву гідратованих плівок на основі сумішей ПА-6–ПВП від вмісту ПВП.

Вихідна концентрація  
 $[\text{HCOOH}] = 84 \text{ mass\%}$ ;  
 $T_{\text{evap}} = 80 \pm 2^\circ\text{C}$ ;  $\text{MM}_{\text{ПВП}} = 12 \cdot 10^3$ ;  
 ПА-6–ПВП:НСООН:Н<sub>2</sub>О =  
 = 7,2:78:14,8 mass%.

Fig. 1. Dependence of fracture stress,  $\sigma_r$ , and relative elongation,  $\epsilon$ , under the break of hydrated films based on PA-6–PVP blends on the PVP content. Initial concentration of  $[\text{HCOOH}] = 84 \text{ mass\%}$ ;  $T_{\text{evap}} = 80 \pm 2^\circ\text{C}$ ;  $\text{MW}_{\text{PVP}} = 12 \cdot 10^3$ ; PA-6–PVP:НСООН:Н<sub>2</sub>О = 7.2:78:14.8 mass%.

### Фізико-механічні властивості плівок на основі ПА-66/6 від концентрації полімеру

Методи дослідження	Склад полімерної суміші, ПА-66/6:ПВП, mass%									
	100:0		99:1		97,5:2,5		95:5		90:10	
	$\sigma$ , МПа	$\epsilon$ , %	$\sigma$ , МПа	$\epsilon$ , %	$\sigma$ , МПа	$\epsilon$ , %	$\sigma$ , МПа	$\epsilon$ , %	$\sigma$ , МПа	$\epsilon$ , %
За розриву	10	29	11	45	14	51	11	25	10	45
За прориву	21	437	19	352	19	343	18	373	17	395

**Примітка:** ПА-66/6–ПВП:НСООН:Н<sub>2</sub>О = 7,2:78:14,8 mass%; вихідна концентрація  $[\text{НСООН}] = 84 \text{ mass\%}$ ;  $T_{\text{evap}} = 80 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Встановили, що міцність і відносне видовження за розриву зростає зі збільшенням кількості ПВП в розчині до 2 mass%, а подальше зростання вмісту ПВП спричиняє зменшення руйнівного напруження і відносного видовження за розриву. Водночас міцність за розриву гідратованих плівок на основі кополімеру ПА-66/6 зростає зі збільшенням кількості ПВП до 2,5 mass% з подальшим її

зменшенням до початкового (без ПВП) значення. За прориву плівок зі збільшенням вмісту ПВП спостерігаємо незначне зниження видовження (див. таблицю) за практично незмінного руйнівного напруження.

Відмінність властивостей порівняно із ПА-6 є наслідком іншої флуктуаційної сітки, яку утворює кополімер ПА-66/6, дефектна структура якого [8] доповнюється фізичною взаємодією з макромолекулами ПВП.

Дослідженнями встановлено, що фізико-механічні характеристики плівок на основі сумішей ПА–ПВП значною мірою залежать від концентрацій полімерної суміші і мурашиної кислоти у формульованому розчині (рис. 2).

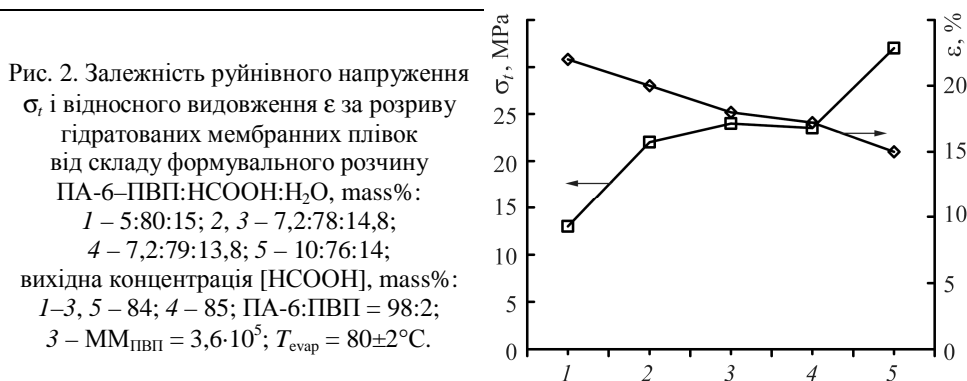


Fig. 2. Dependence of fracture stress,  $\sigma_r$ , and relative elongation,  $\epsilon$ , under the break of hydrated membrane films on the PA-6–PVP:НСООН:Н<sub>2</sub>O forming solution composition, mass%: 1 – 5:80:15; 2, 3 – 7.2:78:14.8; 4 – 7.2:79:13.8; 5 – 10:76:14; initial concentration of [НСООН], mass%: 1–3, 5 – 84; 4 – 85; PA-6:PVP = 98:2; 3 –  $MW_{\text{PVP}} = 3,6 \cdot 10^5$ ;  $T_{\text{evap}} = 80 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Як бачимо з залежностей (рис. 2), зі збільшенням концентрацій полімерної суміші і мурашиної кислоти у формульованому розчині міцність за розриву плівок зростає, проте видовження зменшується. Однотипна зміна максимального напруження і видовження за розтягу, найімовірніше, залежить від морфології структури, що проявляється в зменшенні  $\gamma$ -фази і появі дрібнокристалічної  $\alpha$ -фази в поліамідній матриці [8]. Також встановлено, що міцність плівок на основі ПВП з  $MW = 3,6 \cdot 10^5$  вища, ніж аналогічних плівок на основі низькомолекулярного ПВП (рис. 2, співвідношення суміші 3), що є закономірним наслідком впливу молекулярної маси полімеру на фізико-механічні властивості [9].

Для стабілізації пористої структури і механічних властивостей полімерних плівок використовують термічну обробку [10]. Одним з ефективних способів термічної обробки гідрофільних полімерних плівок є їх гідротермічна обробка (нормалізація) – витримка у гарячій воді. Під час нормалізації частково відбувається релаксація внутрішніх напружень, впорядкування або рекристалізація полімеру матриці у плівці та інші явища, пов'язані з морфологією, в тому числі і його усадка [9]. При цьому можуть поліпшуватися не тільки механічні характеристики плівок, але і змінюватись їх селективно-транспортні властивості і тривкість до підвищених тисків та температур. Для визначення впливу умов термообробки на властивості плівок на основі сумішей ПА-6–ПВП вибрали кілька температурних режимів. Зокрема, плівки термічно обробляли впродовж 30 min у повітряному термостаті за температури  $120^\circ\text{C}$ , а також у воді (гідротермообробка) за температури  $95^\circ\text{C}$ . Після цього їх охолоджували зі швидкістю  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  до кімнатної температури. Також досліджували характеристики плівок, одержаних з формульованих розчинів з різною концентрацією полімерної суміші у них (рис. 3).

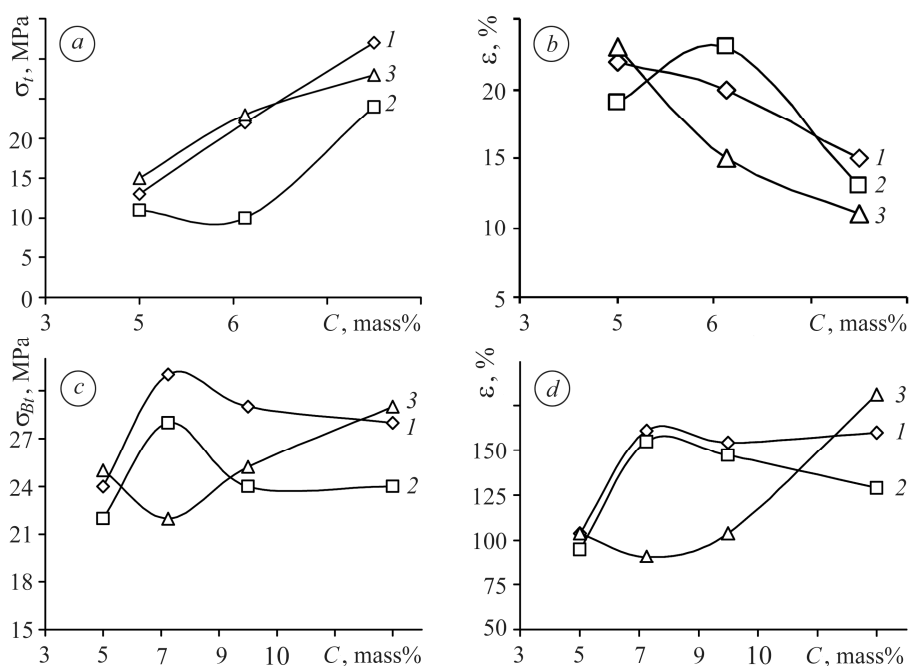


Рис. 3. Залежність руйнівного напруження  $\sigma$  (a, c) та відносного видовження  $\epsilon$  (b, d) за розриву (a, b) та прориву (c, d) плівок на основі ПА-6–ПВП (ПА-6:ПВП = 98:2 mass%) від концентрації полімерної суміші: 1 – без обробки; 2 – гідротермообробка за температури 95°C; 3 – термообробка за температури 120°C на повітрі з подальшим гідруванням плівок;  $T_{\text{evap}} = 80 \pm 2^\circ\text{C}$ . Вихідна концентрація [HCOOH] = 84 mass%.

Fig. 3. Dependence of fracture stress,  $\sigma$ , (a, c) and relative elongation,  $\epsilon$ , (b, d) under break (a, b) and break through (c, d) of films based on of PA-6–PVP (PA-6:PVP = 98:2 mass%) on polymer blend concentration: 1 – without treatment; 2 – hydrotreated under 95°C; 3 – heat treated under 120°C in air with further film hydrogenation;  $T_{\text{evap}} = 80 \pm 2^\circ\text{C}$ . Initial concentration of [HCOOH] = 84 mass%.

Дослідженнями встановлено, що зі збільшенням концентрації полімерної суміші міцність плівок зростає (рис. 3a), а деформативна здатність зменшується (рис. 3b). За гідротермічної обробки плівок при 95°C спостерігаємо зменшення міцності і збільшення деформації за концентрації полімеру 7,2 mass% (рис. 3, крива 2). Одночасно слід відзначити, що міцність за термообробки є більшою, ніж за гідротермообробки, а видовження суттєво нижче в інтервалі концентрації полімерної компоненти до 7,2 mass% у формувальних розчинах, що є наслідком утворення поперечних хімічних міжмакромолекулярних зв'язків між ПА і ПВП під час нагрівання за температури 120°C.

За прориву плівок залежність руйнівного напруження має екстремальний характер з екстремумом за концентрації полімерної суміші 7,2 mass% (рис. 3c). Водночас для гідротермооброблених плівок проявляється максимум напруження, а для термообробленої на повітрі за 120°C з подальшою гідратацією спостерігаємо зменшення напруження зі зростанням концентрації полімерної суміші до 7,2 mass%. І лише за її концентрації вище 7,2 mass% напруження під час руйнування плівки зростають. Аналогічна залежність відносного видовження за прориву від концентрації полімерної суміші у розчині (рис. 3d). Такий характер змін можна пояснити різним типом флуктуаційної сітки в полімерній матриці, яка виникає на основі фізичних, а також хімічних міжмолекулярних зв'язків.

## ВИСНОВКИ

На основі дослідження деформаційно-міцнісних характеристик можна зробити висновок, що синтезовані із розчину на основі сумішей ПА-6–ПВП плівки мають достатньо високі фізико-механічні властивості, що дає змогу передбачити використання таких мембран не тільки в умовах діалізу, але і в умовах підвищеного тиску. Досить висока міцність і термостійкість одержаних плівок обумовлюють перспективу їх використання і для ультра- і мікрофільтрації за підвищених температур. Оптимальною для формування плівок з розчинів сумішей ПА–ПВП у мурашиній кислоті зі задовільними фізико-механічними характеристиками є концентрація полімерної частки 7...10 mass% у формувальному розчині із концентрацією мурашиної кислоти 84 mass%.

*РЕЗЮМЕ.* Исследованы физико-механические свойства пленок на основе смесей полиамид (ПА)–поливинилпирролидон (ПВП), полученных из растворов муравьиной кислоты. Установлено влияние состава формовочной смеси и условий формирования на эти свойства. Определены границы изменений свойств пленок после термообработки в различных условиях и подтверждена возможность формирования селективно-проницаемых мембран с растворов смесей ПА-6 и ПА-66/6 в муравьиной кислоте с низкомолекулярным ПВП, количество которого изменяется в диапазоне от 2 до 10 mass%.

*SUMMARY.* The mixtures of polyamide and polyvinylpyrrolidone have been synthesized on the basis of formic acid solutions. The physical and mechanical properties of obtained materials were investigated. The influence of the initial composition and forming conditions on the physical and mechanical properties of membrane films was determined. Boundaries of film properties changes after heat treatment under different conditions were established, and the possibility of forming the selectively permeable membranes based on formic acid PA-6 and PA-66/6 solutions of with low PVP molecular weight which concentration varies from 2 up to 10 mass% in the PA mixture was confirmed too.

1. *Baker R. W.* Membrane Technology and Applications. – New York: McGraw-Hill, 2000. – 514 p.
2. *Дубяга В. П., Перепечкин Л. П., Каталевский Е. Е.* Полимерные мембраны. – М.: Химия, 1981. – 232 с.
3. *Суберляк О. В., Кошкуль Ю. М., Мельник Ю. Я.* Модифікація поліаміду полівінілпіролідом і біологічно сумісні матеріали для імплантації // Вопросы химии и хим. технологии. – 2002. – № 6. – С. 100–104.
4. *Suberlyak O. V., Mel'nik Yu. Ya., and Baran N. M.* Formation of membranes from aliphatic polyamide-polyvinylpyrrolidone blends // Russian J. of Appl. Chem. – 2009. – **82**, № 10. – P. 1898–1901.
5. *Баран Н. М., Мельник Ю. Я., Суберляк О. В.* Формування та властивості гідрофільних мембран на основі сумішей ПА-6–ПВП // Вісник НУ “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2005. – № 529. – С. 246–250.
6. *Суберляк О. В., Мельник Ю. Я., Баран Н. М.* Модифіковані полівінілпіролідом поліамідні мембрани // Наук. записки НаУКМА “Хімічні науки і технології”. – 2006. – № 55. – С. 19–23.
7. *Regularities of films forming on the basis of polyamide – polyvinylpyrrolidone mixtures / O. Suberlyak, N. Baran, A. Gnatowski, T. Jaruga, and Yu. Melnyk // Chemistry and Chemical Techn. – 2012. – 6, № 1. – P. 73–76.*
8. *Морфологія сумішей поліамід–полівінілпіролідон / О. В. Суберляк, В. Є. Левицький, Р. Собчак, А. Кошкуль, А. Гнатівські, А. Б. Тарнавський // Доп. НАН України. – 2007. – № 3. – С. 160–167.*
9. *Хувинк Р., Ставерман А.* Химия и технология полимеров. Т. 1. Основы химии полимеров. – М.: Химия, 1965. – 676 с.
10. *Брык М. Т., Цапюк Е. А., Твердый А. А.* Мембранная технология в промышленности. – К.: Техніка, 1990. – 246 с.

Одержано 28.02.2017