

УДК 541.183+66.067.38

Электрохимический синтез пористых полимерных пленок

Л. Г. Колзунова, А. А. Карпенко, М. А. Карпенко, А. А. Удовенко

ЛИДИЯ ГЛЕБОВНА КОЛЗУНОВА — доктор химических наук, заведующая лабораторией электрохимических процессов Института химии Дальневосточного отделения РАН (ИХ ДВО РАН). Область научных интересов: электрохимический синтез новых полимерных материалов, электрополимеризация, физико-химические и микроскопические методы исследования структуры и свойств полимерных пленок, мембраны для баромембранных процессов.

АЛЕКСАНДР АЛЕКСАНДРОВИЧ КАРПЕНКО — кандидат биологических наук, старший научный сотрудник лаборатории биофизики клетки Института биологии моря ДВО РАН. Область научных интересов: физико-химические и микроскопические методы исследования структуры и свойств биологических объектов и полимерных материалов.

МАКСИМ АЛЕКСАНДРОВИЧ КАРПЕНКО — аспирант лаборатории электрохимических процессов ИХ ДВО РАН. Область научных интересов: электрополимеризация, электрохимический синтез мембран для баромембранных процессов, физико-химические и микроскопические методы исследования структуры и свойств полимерных материалов.

АНАТОЛИЙ АЛЕКСЕЕВИЧ УДОВЕНКО — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории рентгеноструктурного анализа ИХ ДВО РАН. Область научных интересов: кристаллохимия.

690022 Владивосток, просп. 100-летия Владивостока, 159, ИХ ДВО РАН, тел. (4232)313-566, факс (4232)311-889, E-mail kolzunova@ich.dvo.ru

Введение

Электрохимическое инициирование полимеризации (ЭП) — интенсивно развивающийся метод, главное преимущество которого состоит в исключении из технологической схемы ступеней предварительного синтеза полимерного вещества, его последующего растворения или диспергирования и фиксации на подложке; все эти стадии объединены в одном цикле. Другое важное свойство метода — высокая скорость формирования пленок и покрытий. Третий положительный фактор — возможность автоматизации процессов. Управление скоростью реакций осуществляется путем изменения силы тока. Контроль потенциала электролиза позволяет регулировать механизм полимеризации и получать гомополимеры либо сополимеры с заранее заданным соотношением мономерных звеньев в полимерной цепи. Изменение условий электролиза делает возможным варьирование состава и молекулярной массы полимеров, получение материалов с новыми свойствами [1—3].

Специфические особенности ЭП — строгий контроль стадий возбуждения полимеризации и обрыва цепи и направленная ориентация макромолекул к поверхности электрода — открывают перспективы для синтеза кристаллических полимеров, высокомолекулярных соединений с узким молекулярно-массовым распределением, пленок и покрытий с уникальными физико-химическими характеристиками. В процессе ЭП превращения мономер/полимер протекают в мягких условиях: при плотностях тока или потенциалах, не превышающих редокс-потенциалы исходных мономеров, комнатной температуре и атмосферном давлении. Такие условия, во-первых, упрощают технологический процесс и, во-вторых, делают его более уни-

версальным, исключая деградацию электрохимически или термически неустойчивых веществ.

Интересы исследователей процессов ЭП традиционно направлены на формирование полимерных покрытий на электропроводящих подложках, которые в результате модифицирования приобретают разнообразные практически полезные свойства. Однако чрезвычайно актуально выявление новых областей использования метода ЭП. Нами было установлено, что самостоятельный интерес представляют сами синтезированные пленки. Исследования в этом направлении обычно лимитируются трудностями формирования достаточно толстых и прочных полимерных пленочных слоев и отсутствием эффективных методов их отделения от подложки. Традиционно отслоение проводят путем растворения металла, что приводит к большим потерям ценного сырья. Другая проблема связана с тем, что при малой толщине пленок, характерной для большинства известных композиций, пористый материал имеет низкую механическую прочность и его практическое использование становится затруднительным. Проведенные нами исследования позволили решить эти проблемы и разработать новое направление использования метода ЭП — синтез полупроницаемых полимерных пленок, обладающих пористой структурой и фильтрационными характеристиками [4—6]. Благодаря вышеуказанным преимуществам ЭП такой синтез мембран весьма перспективен.

В настоящее время мембранные процессы разделения и концентрирования органических и минеральных веществ с помощью синтетических мембран становятся все более популярными, причем число и диапазон областей их использования постоянно увеличивается. Мембранные методы широко применяют для решения важнейших народнохозяйственных задач,

связанных с улучшением качества продукции, совершенствованием технологических процессов, защитой окружающей среды [7, 8]. Пленки применяются в химической, нефтехимической, газовой, микробиологической, пищевой, целлюлозно-бумажной, медицинской, фармацевтической промышленности, кожевенном производстве, для обессоливания, очистки и обеззараживания воды и водных растворов, концентрирования продуктов, извлечения ценных компонентов из отходов производства [9–15]. В лабораторной практике белки, ферменты, нуклеиновые кислоты, полисахариды и др. концентрируют, очищают и обеззараживают методом ультрафильтрации.

Мембранные технологии отличает простота установок, осуществление процессов при температуре окружающей среды, отсутствие реагентов, экономичность. Применение полупроницаемых мембран дает значительный экономический эффект не только в традиционных производствах, но также открывает широкие возможности для создания принципиально новых, простых и малоэнергоёмких технологий, улучшает качество, сохраняет ценные свойства веществ. Последнее особенно важно при обработке термочувствительных материалов (пищевые продукты, лекарственные препараты, ферменты и др.).

Способы получения мембран разнообразны, однако все они сложны и многостадийны, включают применение дорогих и токсичных органических растворителей либо сложного оборудования [9, 13]. Кроме того, основной проблемой реализации метода ультрафильтрации является узкий ассортимент мембран, сочетающих высокую разделяющую способность и удельную производительность с устойчивостью в растворах с широким диапазоном рН и в агрессивных средах. В настоящее время основным материалом для получения ультрафильтрующих (УФ) мембран все еще остается ацетатцеллюлоза, легко разрушающаяся даже в слабо агрессивных средах. Поэтому не случаен интенсивный поиск ее заменителей. Одновременно чрезвычайно актуально создание упрощенных и экономичных методов направленного синтеза высокоселективных мембран для микро-, ультра-, нанофильтрации и газоразделения для форсированного развития новых физико-химических и биологических производств. Необходимо учитывать, что прогресс в области использования мембранных технологий определяется также созданием эффективных способов их диагностики и тестирования [16–18].

В настоящем обзоре представлены результаты систематических исследований возможностей синтеза методом электрополимеризации пористых полимерных пленок, обладающих фильтрационными характеристиками, и изучения их физико-химических свойств, структуры и морфологии.

Условия синтеза полупроницаемых полимерных пленок

В работах [19–22] показано, что ЭП виниловых мономеров (акриламид, акриловая кислота и их производные, винилацетат и др.) приводит к формированию на металлических подложках полимерных слоев, которые представляют собой равномерные по толщине, сплошные, плотные либо рыхлые пленки, водопоглощающая способность (набухаемость) которых зависит от условий электролиза, состава и структуры обра-

зующегося полимера. При наложении под давлением такие пленки обладают проницаемостью и селективностью, т.е. проявляют свойства микро-, ультра- и обратноосмотических мембран. Исходя из этих данных, можно предположить, что пространственная структура пленок такова, что в ней существуют поры и каналы, превращающие пленку в мембрану. Тогда метод ЭП можно рассматривать как новый способ синтеза фильтрующих материалов. Способ имеет ряд неоспоримых преимуществ по сравнению с традиционными методами изготовления полупроницаемых пленок, что делает его перспективным для производства УФ-мембран [4–6, 16]. Достоинства разработанной технологии следующие:

1) возможность объединения в одну быстро протекающую (2–30 мин) стадию синтеза полимера и формирования из него пленки;

2) возможность регулирования состава, структуры, толщины, пористости мембран путем изменения композиции мономеров и режимов электролиза;

3) высокая степень упорядоченности структуры мембран вследствие формирования пор и каналов вдоль силовых линий электрического поля по нормали к поверхности пленки, что обеспечивает минимальное количество тупиковых и закрытых пор и в совокупности повышает производительность ультрафильтров;

4) возможность использования водных сред, приводящая к улучшению технологических, экономических и экологических условий формирования мембран, поскольку отпадает необходимость в органических растворителях, обычно применяемых при производстве мембранных материалов;

5) широкие перспективы для создания авангардного метода изготовления мембранных модулей за счет формирования полимерных пленок на электропроводящих подложках любых размеров и конфигурации.

Нами были определены критерии формирования гидрофильных проницаемых пленок:

1) использование водорастворимых мономеров, способных образовывать в процессе ЭП сшитые, не растворимые, но набухающие в воде полимеры;

2) высокая скорость полимеризации, приводящая к обогащению полимера низкомолекулярными растворимыми фракциями, вымывание которых из полимера приводит к разрыхлению его структуры;

3) наличие в композиции порообразующих агентов;

4) создание условий ЭП, предусматривающих возможность отделения пленки от металла без изменения физико-химических свойств полимера.

Этим требованиям соответствуют мономерные композиции на основе акриламида (АА), N,N'-метиленисакриламида (N,N'-МБАА), формальдегида (ФА), хлорида цинка и условия электролиза, представленные в табл. 1. Указанные составы позволяют на катоде в гальваностатическом и потенциостатическом режимах ЭП получать пленки полимера, представляющего собой полиметилольные производные акриламида. Набухаемость и рыхлость таких пленок определяются природой сополимеризующихся мономеров, степенью сшивки полимерной матрицы, концентрацией и соотношением исходных веществ, они опти-

Таблица 1

Условия синтеза полимерных пленок

№	Состав раствора для ЭП, моль/л	Катод	Анод	Потенциал, В	Ток, А/м ²	Время, мин
1	АА3, ФА 7, ZnCl ₂ 0,05	Ni	Pt	-1,40		10
2	АА 3, ФА 3, АК* 0,45, ZnCl ₂ 0,3	Ni	Al	-1,20		30
3	АА 3, ФА 3, N,N'-МБАА 0,1, ZnCl ₂ 0,1	Ni	Al	-1,16		10
4	АА 3, ФА 3, АК 0,45, ВА** 0,55, ZnCl ₂ 0,4	Ni	Al	-1,20		20
5	АА 7, ФА 5,4, ZnCl ₂ 0,1	Ni	Al	-1,70		5
6	АА 3, ФА 3, ZnCl ₂ 0,5	Ni	Al	-1,16		2
7	АА 3, ФА 3,7, ZnCl ₂ 0,4	Ni	Pt		61,7	2
					400,0	0,5
					10,0	15
8	АА 3, ФА 7, ZnCl ₂ 0,05	ПТЭМ	Pt	-1,2		3
9	То же	ПТЭМ	Pt	-1,16		3
10	—''—	ПТЭМ	Pt	-1,10		5
11	—''—	ПТЭМ	Pt	-1,20		3
12	—''—	ПТЭМ	Pt	-1,16		3
13	—''—	ПТЭМ	Pt	-1,10		3
14	—''—	ПТЭМ	Pt	-1,10		2
15	АА 3, ФА 7, ZnCl ₂ 0,25, сахара (насыщенный раствор)	Ni	Al		38,7	1
16	АА 3, ФА 7, ZnCl ₂ 0,25, УФС-облучение, 10 мин	Ni	Al	-1,16		3

* АК — акриловая кислота
** ВА — винилацетат

мальны при $C_{AA} = C_{FA} = (3-7)$ моль/л и $C_{AA}/C_{FA} = 1$ [19, 20]. Использование более низких концентраций мономеров ведет к снижению скорости полимеризации, а следовательно, к синтезу продуктов с большей молекулярной массой и формированию плотных непроницаемых пленок. Более высокие же концентрации недостижимы вследствие ограниченной растворимости акриламида и лимитированной концентрации растворов формальдегида. Кроме того, изучение механизма ЭП и кинетики формирования пленок показало, что именно в таких композициях достигается максимальная скорость синтеза полимерных пленок при $E = (-1,1 \div -1,3)$ В, концентрации $ZnCl_2 = (0,01 - 0,3)$ моль/л, pH 3-5.

Важно, что вещества, входящие в состав указанных мономерных композиций, способны одновременно выполнять несколько функций, которые удовлетворяют как требованиям ЭП, так и условиям синтеза пористых мембран. Такая многофункциональность позволяет отказаться от использования некоторых добавок (инициаторы полимеризации, сшивающие, модифицирующие, порообразующие агенты), что является дополнительным плюсом разрабатываемой технологии. Так, формальдегид выступает в роли инициатора ЭП, образуя при электровосстановлении в протонной среде активные радикалы CH_2OH^\bullet [20, 23]. Одновременно он является метилолирующим [24] и сшивающим агентом [5, 21]. При этом, сшивка может проходить по двум механизмам (схема 1 и схема 2).

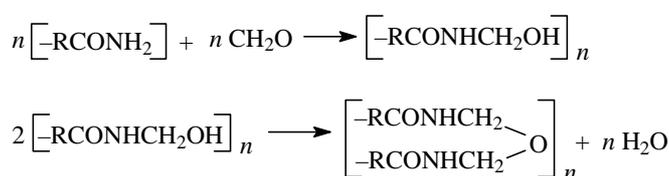


Схема 1

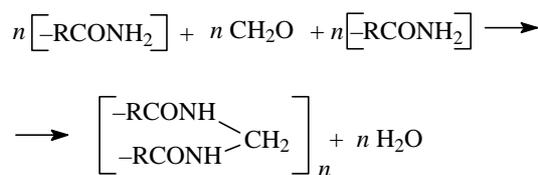


Схема 2

Таким образом, формальдегид способствует формированию продуктов сетчатой структуры. Более того, являясь антисептиком, он придает мембране устойчивость к микробному разложению, что чрезвычайно важно как при эксплуатации, так и при хранении фильтрующих материалов, и во многом определяет экономику процесса фильтрации и даже иногда саму возможность его промышленного осуществления.

Хлорид цинка также является многофункциональным компонентом. Во-первых, он выполняет роль «косвенного» инициатора электрополимеризации, образуя в водных растворах комплекс с АА, катодное

восстановление которого сопровождается образованием активной частицы, инициирующей полимеризацию [19, 25]. При этом, поскольку восстановление комплекса протекает легче, чем восстановление АА (соответственно, $-1,1$ В и $-1,97$ В, электрод AgCl), появляется возможность значительно снизить потенциал ЭП акриламида и не только сократить энергетические затраты, но и улучшить качество пленок, исключив газовыделение на катоде, обусловленное электрохимическим разложением воды в области высоких потенциалов, а следовательно, и перфорацию растущей пленки. Во-вторых, $ZnCl_2$ — порообразующий агент [9]. В-третьих, присутствие его в растворе позволяет осаждать в процессе ЭП двухслойное покрытие Zn/полимер [19]. Это обстоятельство чрезвычайно важно, поскольку растворение подслоя цинка, находящегося между металлом подложки и полимерным осадком, делает возможным мягкое отслоение пленки от основы. Отслоение очень ответственная стадия в технологии электрохимического синтеза УФ-мембран и должна осуществляться без изменения свойств и деградации полимера. Поэтому для снятия пленок с металла нами были разработаны специальные методики химического и электрохимического растворения Zn, позволяющие проводить отделение полимерного слоя без повреждения пленки и без разрушения материала рабочего электрода [5].

Формирование пористой структуры

Наличие УФ-свойств у электросинтезированных полимерных пленок — признак пористой структуры. Каковы же причины и механизм формирования пористого каркаса, размер, форма, конфигурация и пространственное расположение пор, а главное, зависимость вышеуказанных параметров от режимов ЭП? Существует ли специфическое влияние электрического поля на упорядоченность полимера? Очевидно, что только комплексное исследование условий электрополимеризации, механизма формирования молекулярной и надмолекулярной структуры, химического и фазового состава и свойства электросинтезированных полимерных пленок позволит установить пути управления процессом ЭП.

Проведенные исследования показали [19–21], что при потенциостатическом электролизе водных растворов акриловых мономеров [AA—ФА— $ZnCl_2$; N-метилолакриламид (N-МАО)— $ZnCl_2$] процесс катодного пленкообразования в области разряда комплекса [Zn-M] ($E \geq -1,1$ В) является нестационарным и может быть разделен на несколько этапов. Осаждение покрытия начинается сразу же после включения тока и сначала (2–5 мин) идет с высокой скоростью и линейным увеличением массы осадка. Затем, по мере изоляции поверхности катода полимером, скорость пленкообразования замедляется, причиной чего является снижение плотности тока вследствие роста омического сопротивления пленки. Через 2–10 мин происходит полная блокировка электрода полимером. На этой стадии ЭП плотность тока достигает минимального значения $i_{ост.}$ (остаточный ток). Поскольку сам полимер электрохимически неактивен [26], $i_{ост.}$ определяется электропроводностью электролита, сорбированного пленкой. В идентичных условиях ЭП в слабокислой среде $i_{ост.}$ меньше, чем в сильнокислых раство-

рах. Эти данные указывают на то, что при pH 3–6 образуются более плотные полимерные слои, влагопоглощающая способность которых минимальна. Тогда как при pH 1–2 электролиз сопровождается газовыделением на катоде, что приводит к некоторому разрыхлению объемной структуры пленки и, как следствие, к большей сорбции электролита и большей величине $i_{ост.}$

После полной блокировки электрода масса полимерного покрытия достигает максимального значения и далее остается практически неизменной либо даже несколько снижается. Уменьшение массы осадка при продолжающемся росте сопротивления [26] может быть результатом уплотнения пленки вследствие электроосмотической осушки полимера.

Другие причины снижения массы полимера непосредственно связаны с нестационарностью кинетики ЭП. В работах [19–22] показано, что ЭП акриламида и N-МАО в присутствии $ZnCl_2$ протекает по радикальному механизму и осуществляется активными частицами, образующимися при электровосстановлении комплекса [Zn-M]. Плотность тока, которая определяет концентрацию радикалов, а следовательно, и скорость инициирования полимеризации и обрыва цепи, резко меняются в процессе электролиза. Вместе с тем, в соответствии с кинетикой ЭП мономеров [27], чем выше плотность тока, тем больше концентрация радикалов, число растущих цепей и интенсивнее их обрыв, приводящий к синтезу низкомолекулярных продуктов. Нами установлено, что в процессе ЭП формирование полимерного покрытия на поверхности металла протекает в условиях непрерывного образования полимерных фракций, различающихся по молекулярной массе и по степени сшивки. Часть из них может растворяться и вымываться из пленки на стадии ее роста. Содержание растворимой фракции γ_r в растущей пленке максимально в начальный период электролиза. При этом ее вымывание протекает интенсивно лишь в рыхлых слоях и ускоряется с уменьшением pH, поскольку в кислых растворах для полной блокировки катода полимером требуется более длительный электролиз [22]. По мере уменьшения pH общая масса пленки, ее предельная толщина и электропроводность (остаточный ток) нарастают, хотя доля γ_r в полностью сформированных пленках уменьшается. Это свидетельствует о том, что свойства пленок определяются не столько величиной γ_r , сколько скоростью удаления низкомолекулярных продуктов из покрытия. При этом, чем выше эта скорость, тем больше в растущей пленке возникают пустоты и микропоры.

Аналогичное влияние на свойства пленок оказывает изменение режимов электролиза. Увеличение потенциала, плотности тока и концентрации $ZnCl_2$ приводит к накоплению низкомолекулярных продуктов и повышению γ_r . Очевидно, что такой эффект является следствием роста скоростей инициирования полимеризации и обрыва цепи. В результате объемная структура пленок разрыхляется и увеличивается их электропроводность и предельная толщина.

Итак, формирование надмолекулярных полимерных пленок на металлах протекает в условиях непрерывного образования и растворения низкомолекулярных продуктов. В начальный момент электролиза при максимальной плотности тока вследствие высокой

скорости полимеризации образуется сравнительно рыхлый каркас, сформированный из низкомолекулярных фракций полимера. Далее в результате изоляции поверхности электрода полимером плотность тока уменьшается, снижается концентрация активных частиц и скорость обрыва цепи. В результате этих процессов рыхлый каркас заполняется формирующимися на этапе электролиза более плотными высокомолекулярными фракциями. Такое заполнение начинается от границы электрод/пленка и продвигается в сторону раствора. Поэтому внешние слои покрытия, обращенные к раствору, имеют более рыхлое строение и больший радиус пор, чем внутренние.

По мере роста пленки растворяются низкомолекулярные фракции и вымываются из покрытия, что приводит к появлению пустот и полостей и формированию пористой структуры. Установлено, что растворимые фракции вымываются на стадии роста осадка. Этот процесс ускоряется при подкислении раствора, приводя к разрыхлению объемной структуры полимерного слоя. Скорость удаления низкомолекулярных продуктов из пленки в раствор непосредственно зависит от доли растворимой фракции в формируемом осадке, которая определяется потенциалом и временем электролиза, рН раствора и концентрацией мономеров и иницирующих ЭП компонентов. Такова закономерность пленкообразования независимо от материала катода, на котором формируется покрытие.

Общая пористость и радиус пор электросинтезированных мембран

Наиболее важными характеристиками УФ-мембран являются общая пористость (W) и радиус пор, которые определяют их производительность и селективность. Эти показатели могут быть установлены различными способами, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки. Поэтому правильный выбор метода тестирования мембран очень важен для наиболее точной оценки указанных параметров.

Определение общей пористости ЭП мембран проводили по методу Манегольда [12]. Установлено, что максимальной пористостью ($W = 98,4\text{--}99,3\%$) обладают слабо сшитые поли-АА-ФА мембраны. Изменение потенциала ($-1,16 \div -1,3$ В), продолжительности синтеза ($3 \div 10$ мин) либо увеличение степени сшивки полимера за счет повышения концентрации ФА или введения в раствор N,N'-метиленисакриламида приводит к снижению W до 90—95%. Такая взаимосвязь W и степени сшивки полимера хорошо согласуется [22] с предложенным механизмом формирования пористой структуры электросинтезированных пленок, в соответствии с которым объем пустот в полимерной матрице находится в прямой зависимости от доли образующихся низкомолекулярных фракций и скорости удаления их из пленки. Наличие сшивок затрудняет взаимное перемещение макромолекул, благодаря чему повышается жесткость каркаса.

Общая пористость электрохимически синтезированных мембран превышает W известных мембран (ацетилцеллюлозные мембраны: $W = 75\text{--}80\%$; ядерные мембраны: $W = 5\text{--}15\%$). Высокие значения W являются дополнительным преимуществом исследуемых мембран, улучшая их рабочие характеристики.

Другой важной характеристикой мембранных фильтров является размер пор r . Ориентировочную оценку r электросинтезированных мембран проводили методом Пуазейля по конго красному (КК), размеры молекул которого известны ($8,52 \text{ \AA}$). Радиус пор рассчитывали по уравнению [12]:

$$\Phi = 2(1 - R/r)^2 - (1 - R/r)^4$$

где Φ — коэффициент просеивания, равный C_1/C_0 (C_0 и C_1 — концентрации вещества в исходном растворе и в фильтрате); R — радиус фильтруемой частицы.

Расчеты показали, что диаметр пор колеблется от 7 до 50 \AA в зависимости от условий синтеза мембран. Сравнение этих величин с результатами, полученными с помощью сканирующей туннельной ($r \sim 10\text{--}25 \text{ \AA}$) и электронной ($r \sim 0,05\text{--}0,1$ мкм) микроскопии [16], показало, что средние радиусы пор, определенные различными способами, в основном, имеют сопоставимые значения. Однако, если метод Пуазейля дает усредненные результаты, то электронная микроскопия позволяет оценить долю крупных пор и их вклад в процесс фильтрации, а туннельная микроскопия — мелких пор.

Установлена общая закономерность изменения радиусов пор в зависимости от условий электролиза. В слабо сшитых мембранах повышение потенциала и, соответственно, скорости ЭП, приводит к разрыхлению структуры полимера и увеличению r . Аналогичное действие оказывает и возрастание степени сшивки мембранной матрицы. Такой эффект обусловлен тем, что при сшивании расстояние между макромолекулами жестко фиксируется, в результате чего сокращается разброс пор по размерам. При этом в случае использования для сшивки молекул N,N'-МБАА, имеющих более крупные линейные размеры, чем молекулы ФА, расстояние между сшиваемыми цепочками выше, а r мембраны больше, чем когда сшивка осуществляется только молекулами формальдегида.

В условиях жесткой сшивки полимера N,N'-МБАА структура пленки находится в прямой зависимости от продолжительности синтеза. При $\tau \leq 3$ мин r не зависит от потенциала электролиза, тогда как при $\tau \geq 3\text{--}10$ мин радиус пор возрастает в 3—12 раз. Эти результаты хорошо согласуются с данными об изменении рыхлости пленок в процессе электрополимеризации [22]. Поскольку через 5—10 мин электролиза γ_t в полимере достигает 0,8—0,85 и создаются наиболее благоприятные условия для перехода растворимой фракции в объем раствора, доля крупных пор должна возрастать. Установлено, что наибольший эффект наблюдается при изменении потенциала электрополимеризации от $-1,16$ до $-1,2$ В и увеличении продолжительности электролиза до 10 мин.

Альтернативным является метод определения среднего радиуса пор (r) по расходу протекания жидкости через мембрану и по ее электросопротивлению R_3 . Способ позволяет рассчитать r без предварительного определения некоторых трудно измеряемых величин, а полученные результаты по мнению ряда авторов [28—30] совпадают с действительными размерами пор мембраны. Метод основан на предположении, что электропроводность мембраны из непроводящего материала определяется электропроводностью электролита в

порах, а условия, определяющие прохождение электрического тока, аналогичны условиям потока жидкости через мембрану.

Для упрощения расчетов мы использовали мембраны [31], имеющие одинаковую толщину ($l_1 = l_2$), как в ячейках для ультрафильтрации (УФ), так и для определения электросопротивления (R_3). Чтобы максимально приблизить условия гидродинамических испытаний к условиям определения электросопротивления пленок, ультрафильтрацию проводили при минимальном перепаде давления 0,05 МПа. Электросопротивление мембран измеряли в проточной ячейке конусного типа авторской конструкции, которая позволяет максимально снизить ошибку измерений в разбавленных растворах электролитов и исключить деформацию мембраны при сжатии камер.

Поскольку при концентрации электролита больше 0,05 моль/л влияние поверхностной проводимости пренебрежимо мало, измерения проводили в 0,1 М растворе KCl. Электросопротивление мембраны рассчитывали по разности между сопротивлением ячейки с мембраной и без нее.

Рассчитанные по электросопротивлению размеры пор в среднем в 1,5–3 раза (коэффициент отклонения k) больше, чем определенные по общей пористости. Наибольшие отличия ($k \sim 4$) наблюдаются для мелкопористых мембран. Вероятно, это связано с тем, что такие мембраны состоят практически из линейных молекул, которые эластичны и легко трансформируются в условиях эксплуатации, что приводит к раскрытию пор и увеличению их диаметра. Для жестко сшитых полимеров коэффициент отклонения меньше $k \sim 1,1–2,3$. Такие структуры менее подвержены деформациям при набухании и прохождении потока жидкости. Характер зависимости радиуса пор от продолжительности электрополимеризации остается прежним: значения r увеличиваются с возрастанием продолжительности синтеза полимерной пленки [31]. При этом следует подчеркнуть, что значения r , определяемые с использованием комбинированного метода, сочетающего электрохимические и гидродинамические измерения, являются более точными, чем результаты сканирующей электронной и туннельной микроскопии, поскольку учитывают деформацию и расширение пор при протекании жидкости, которые наблюдаются как в УФ-ячейке при наложении давления, так и при переносе вещества под действием электрического тока.

Структура и морфология электросинтезированных пленок

Данные, приведенные выше, позволяют понять механизм формирования пористой полимерной матрицы в процессе ЭП. Однако они не дают наглядной картины объемного строения синтезированной пленки и не содержат информации о пространственном расположении пор и их конфигурации. Наиболее информативным методом определения структурных характеристик полимерных мембран является микроскопия, которая позволяет визуализировать надмолекулярную структуру и морфологию объекта. Однако к использованию микроскопических методов и, особенно, к интерпретации результатов надо подходить осторожно.

Во-первых, не все микроскопические методы позволяют исследовать мембраны в реальных условиях синтеза и эксплуатации (набухание в воде). Во-вторых, следует учитывать, что при использовании этих методов велика вероятность искажения реальной структуры полимера вследствие особенностей техники подготовки образцов. Так, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), разрешающая способность которой достигает 0,005–0,01 мкм, позволяет исследовать тонкую структуру пленок. Однако под воздействием электронного пучка образец может претерпевать значительные деформации. Другой важной проблемой СЭМ является проблема высушивания влажных образцов, поскольку капиллярные силы также могут приводить к искажению структуры полимера. Деформации возможны и при замораживании образцов. Особенно это касается мембран с высокой сорбцией воды, к числу которых относятся и электросинтезированные мембраны.

Атомная силовая микроскопия (АСМ), также имеющая высокое разрешение, не требует вакуумной сушки образцов и напыления электропроводящего слоя, благодаря чему можно избежать искажений структуры, связанных с жесткими условиями подготовки объекта исследования. Механические повреждения полимера иглой при полуконтактном АСМ-методе съемки минимальны. Тем не менее, этот метод позволил нам получить удовлетворительные микрофотографии лишь при исследовании высушенных на воздухе пленок. Набухшие образцы вследствие неоднородности микрорельефа по высоте профиля и невысокой твердости повреждались иглой, что не позволяло получать четкое изображение.

Параметры, отражающие структуру полимерной пленки, снятые в условиях СЭМ и АСМ, могут не совпадать с реальными параметрами. Отсюда совершенно очевидна целесообразность применения такого бесконтактного и не разрушающего образец метода, как оптическая микроскопия (ОПМ), которая позволяет работать с сухими и набухшими пленками. Поскольку исследуемая пленка полимера бесцветна и прозрачна, в оптической микроскопии мы использовали режим контрастирования (дифференциальный интерференционный контраст), исходя из того, что иногда объекты невидимы не потому, что малы, а потому, что их коэффициент преломления мало отличается от коэффициента преломления окружающей среды (в данном случае вода) [32, 33]. Для расширения возможностей метода оптического контрастирования его использовали в сочетании с элементами электронного видеоусиления. Следует, однако, признать, что только сочетание микроскопических методов, разрешающая способность которых различна, позволяет определить структурные и морфологические особенности мембран, максимально близкие к действительности.

Результаты, полученные СЭМ-методом, показали [16, 34], что в процессе ЭП формируется равномерный по толщине слой, однако структура пленки асимметрична (рис. 1). В поперечном сечении видны три слоя (рис. 1а). Первый слой, который формируется на приэлектродной поверхности пленки, очень тонкий ~0,1 мкм и его плотность намного выше, чем плотность субструктуры. Именно этот слой является барьер-

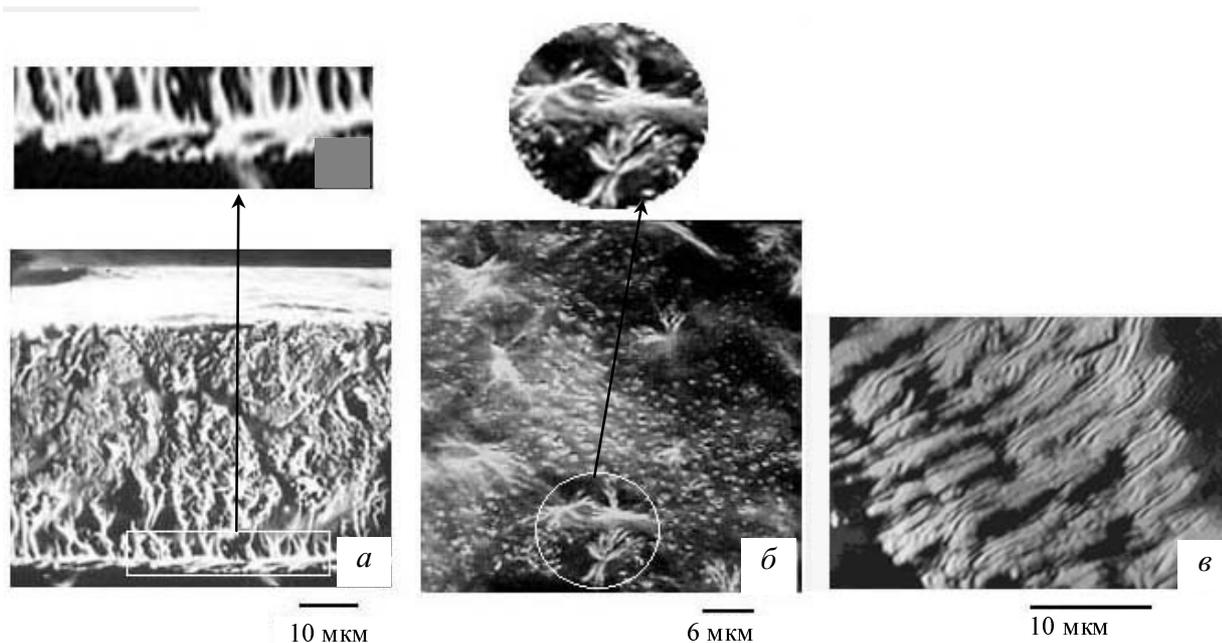


Рис. 1. Микрофотографии поперечного сечения (а, в) и поверхности (б) полимерной пленки, полученные методами СЭМ (а, б) и ОПМ (в).

Состав раствора (моль/л): 3 АА, 7 ФА, 0,1 $ZnCl_2$. СЭМ: Cu-катод, $E = -1,0$ В, 5 мин. ОПМ: Pt-катод, $E = -1,16$ В, 5 мин

ерным и определяет проницаемость и селективность пленок при использовании их в качестве УФ-мембран. Барьерный слой связан с грубо пористым слоем глубиной ~40–50 мкм. Большой размер пор обуславливает высокую фильтрационную емкость мембраны. Третий слой, обращенный к раствору, толщиной ~1 мкм имеет в профиле вид жгута. Такое строение характерно для агрегации надмолекулярной структуры аморфного сополимера акриловой кислоты с этиленсульфонатом натрия [16, 34]. Эта часть полимерной пленки как бы «стягивает» поверхность, придавая ей механическую прочность.

Из рис. 1а (СЭМ) видно, что каналы в мембране расположены по нормали к поверхности в соответствии с ориентацией молекул мономера в электрическом поле. Однако их конфигурация искажена в процессе высушивания, тогда как в набухших пленках каналы располагаются параллельно друг другу и имеют цилиндрическую форму (рис. 1в, ОПМ). Такое упорядоченное строение обеспечивает, как показано выше, максимальную общую пористость и минимальное количество тупиковых и закрытых пор, что выгодно отличает электросинтезированные УФ-мембраны от мембран, получаемых традиционными методами, для которых характерно хаотичное расположение и многообразие форм пор, вследствие чего фильтруемое вещество проходит извилистый путь, что снижает скорость фильтрации. Направленная ориентация пор в пленке подтверждается также анизотропией сопротивления набухшего в электролите образца полимера. Сопротивление по толщине слоя, т.е. вдоль пор, невелико и соответствует сопротивлению раствора, заполняющего поры, тогда как резистивность пленки вдоль поверхности, т.е. перпендикулярно расположению пор, намного выше [34]. Эти данные по-

зволяют сделать вывод, что каналы в пленке изолированы друг от друга, и высокое поверхностное сопротивление образца обусловлено резистивностью неэлектропроводной полимерной матрицы.

Таким образом, очевидно, что метод электрополимеризации акриловых мономеров в водной среде является перспективным для создания асимметричных высокоселективных УФ- и обратноосмотических мембран.

Известно, что стабильность полимеров тем выше, чем более упорядочена их структура. Под упорядоченностью следует понимать не только направленное расположение каналов, но и наличие в полимере кристаллической и аморфной фаз. Следует ожидать, что при ЭП электрическое поле будет оказывать ориентирующее действие на молекулы мономера и растущие полимерные цепи вдоль силовых линий. При этом должен формироваться полимер с упорядоченной структурой, содержащей кристаллическую фазу. Действительно, из рис. 1б видно, что пленка состоит из совокупности аморфных и кристаллических участков. Процесс кристаллизации останавливается на стадии образования фибрилл и сферолитов с размером ~4,0–4,5 мкм. Обычно кристаллическая фаза повышает прочность полимера и предел прочности при растяжении, поскольку кристаллиты ведут себя, как поперечные шивки, но придают полимеру хрупкость. Для аморфных же участков характерна эластичность, но они легко поддаются деформации и разрушаются первыми при гидролизном или микробном разложении полимера. Поэтому для получения полимерного материала с оптимальными свойствами, необходимо определенное соотношение в нем кристаллической и аморфной фаз, а следовательно, и строго фиксированные режимы электролиза, от которых зависит такая упорядоченность.

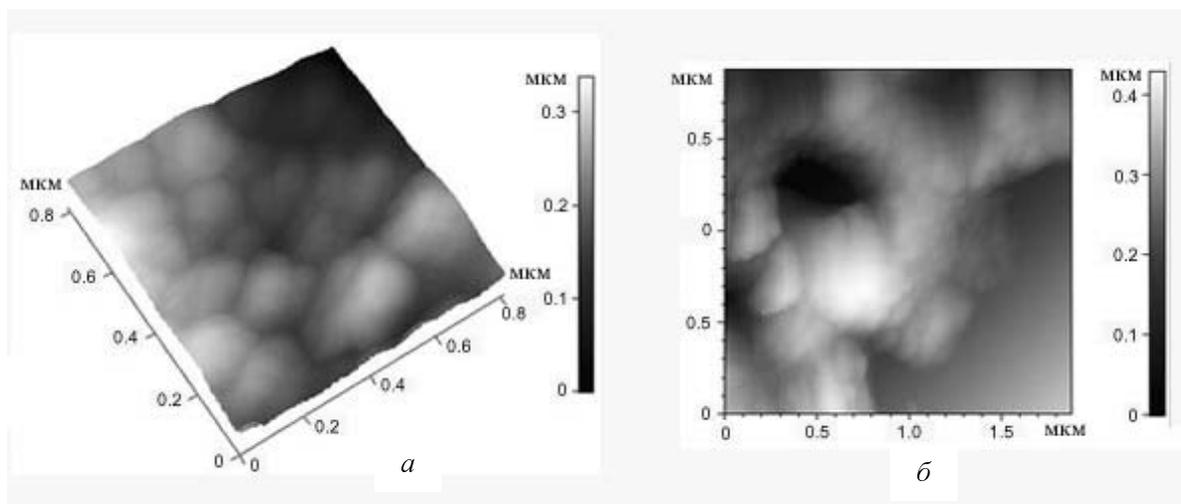


Рис. 2. Микрофотографии поверхности прикатодного слоя мембран поли-АА-ФА и N,N'-МБАА, полученные методом АСМ. Состав раствора (моль/л): 3 АА, 3 ФА, 0,05 N,N'-МБАА, 0,2 ZnCl₂. E = -1,16 В, продолжительность синтеза 10 мин

По данным СЭМ обе стороны мембраны имеют аналогичное аморфно-кристаллическое строение. Однако радиус пор на стороне пленки, обращенной при ЭП к раствору, много больше (~0,7 мкм), чем со стороны электрода (~0,05—0,1 мкм). Более детальные исследования с помощью сканирующей туннельной микроскопии показали, что морфология приэлектродной поверхности набухших пленок намного сложнее: аморфные участки содержат большое количество мелких пор диаметром ~0,001—0,003 мкм [34]. Такое различие между размерами пор на противоположных сторонах мембраны дополнительно подтверждает ее высокую анизотропность.

АСМ исследования показали, что морфология электросинтезированных мембран представляет собой систему плотно упакованных замкнутых сфер. Аморфная фаза полимера имеет глобулярное строение. В месте соприкосновения глобул формируются поры (рис. 2). Размер входного отверстия пор зависит от диаметра глобул, определяется межглобулярным расстоянием внутри упаковки и составляет от 0,001 до 0,05 мкм.

Важно выяснить, с чем связано формирование плотного приповерхностного слоя и кристаллической фазы в пленке, которые фиксируются при СЭМ ис-

следованиях. При обсуждении данных электронной микроскопии необходимо учитывать, что вследствие высушивания в вакууме происходит уменьшение размеров образцов в 1,3—2 раза, приводящее к возникновению напряжений и деформаций в полимере. Образуются ли упорядоченные структуры при электрополимеризации либо являются результатом вторичных процессов? Ответы на эти вопросы были получены с помощью оптической видеомикроскопии. На рис. 3 представлены микрофотографии участка поверхности электросинтезированной поли-АА-ФА пленки в набухом и сухом состоянии. Подобие структуры мокрых (рис. 3а) и сухих (рис. 3б) образцов, однозначно доказывает, что кристаллическая фаза формируется непосредственно в процессе электрополимеризации, а не является вторичным процессом. Яркое свечение упорядоченной фазы, наблюдаемое в поляризованном свете (рис. 3в), подтверждает, что данные структурные образования — кристаллическая фаза.

На ОПМ-микрофотографиях поперечных срезов набухших в воде пленок можно выделить, по крайней мере, два слоя (рис. 4). Исследования показали, что тонкий (2—10 мкм), морфологически обособленный и оптически плотный слой всегда формируется на прикатодной стороне пленки. За ним следует более тол-

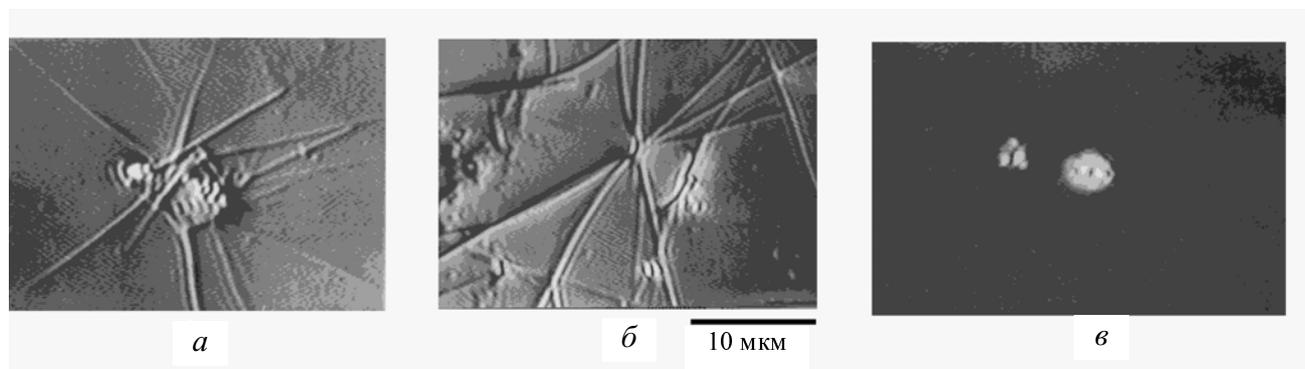


Рис. 3. Микрофотографии поверхности набухшей (а, в) и сухой (б) мембраны, полученные методом ОПМ. Дифференциально-интерференционный контраст (а, б); поляризованный свет (в).

Условия электрополимеризации для ОПМ см. на рис. 1

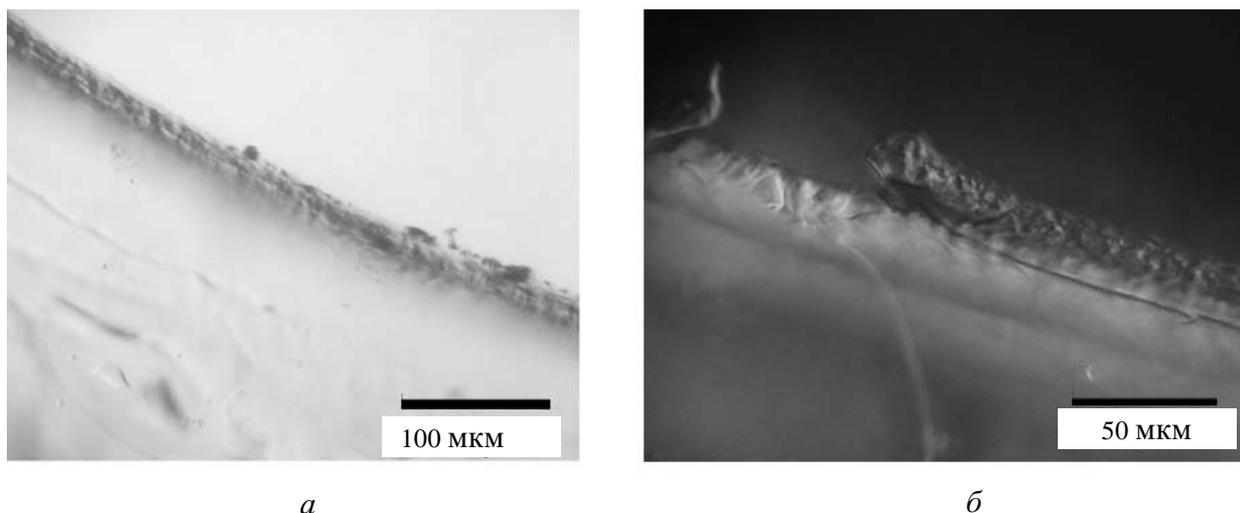


Рис. 4. Микрофотография поперечного среза набухшей полимерной пленки, полученная методом ОПМ.

Условия электрополимеризации см. на рис. 2, продолжительность 10 мин (а), 3 мин (б)

стый (матричный) слой, обращенный при электролизе к раствору. Толщина прикатодного слоя зависит от продолжительности электролиза (рис. 5, кривая 3). Основной рост его толщины происходит в течение 1—5 мин, после чего этот параметр меняется незначительно. Сопоставляя эти результаты с данными, отражающими зависимость общей толщины полимерного слоя от продолжительности синтеза (рис. 5, кривая 1), можно однозначно заключить, что основной прирост происходит за счет матричного слоя. Причем при $\tau = 5\text{—}10$ мин скорость роста как прикатодного слоя, так и всей пленки в целом, резко замедляется. Отсюда следует, что оптимальное время формирования мембраны составляет 3—5 мин.

Полислоенное строение мембраны и соотношение толщин слоев хорошо согласуются с приведенной в работе [34] моделью электрохимического формирования полимерной пленки, в соответствии с которой различие в плотности структуры слоев объясняется особенностями электрополимеризации. При первоначальном скачке тока создаются благоприятные усло-

вия для синтеза полимерных продуктов с высокой молекулярной массой. К таким условиям в первую очередь относятся высокая степень заполнения поверхности акриламидом вследствие его специфической адсорбции (максимальная концентрация мономера на металле) и образование радикалов непосредственно на электроде. Эти факторы обеспечивают высокую скорость роста и минимальный обрыв растущих полимерных цепей, т.е. высокую молекулярную массу полимера. В результате на металле формируется тонкий и плотный поверхностный слой, который изолирует рабочий электрод, что приводит к снижению плотности тока и, соответственно, скорости ЭП.

На рост толщины пленки начинают накладываться диффузионные ограничения перемещения реагирующих веществ к поверхности катода. Поэтому далее процесс образования пленки становится нестационарным и протекает в условиях одновременного образования нерастворимых высокомолекулярных и растворимых низкомолекулярных фракций полимера. Вымывание последних из покрытия приводит к формированию пористого мембранного каркаса. При этом создаются условия для капиллярного проникновения раствора мономера в пленку и за счет этого продолжения процесса электрополимеризации и наращивания толщины матричного слоя.

С помощью оптической фотометрии установлено, что прикатодный слой сильнее ослабляет световой поток, нежели матричный, т.е. является более плотным. Одним из объяснений этого явления служит тот факт, что диаметр пор в этом слое много меньше, чем в матричном. Дополнительное подтверждение различной плотности слоев — электросинтезированные мембраны после отделения от подложки скручиваются прикатодной стороной внутрь. Такое поведение пленки можно объяснить с позиций более плотного, жесткого, мелкопористого и менее набухающего прикатодного слоя. Совершенно очевидно, что именно плотный прикатодный слой будет определять селективные свойства УФ-мембраны, тогда как матричному слою

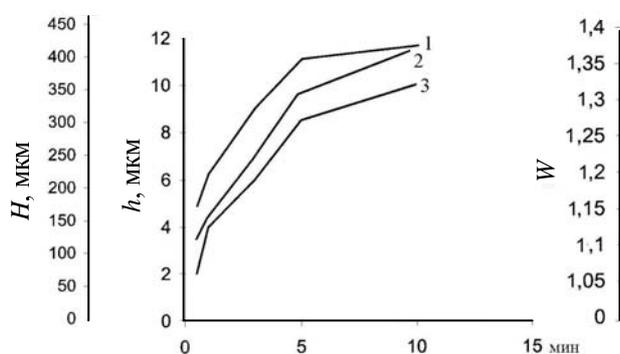


Рис. 5. Зависимость общей толщины H (1), толщины прикатодного слоя h (3) и коэффициента линейного расширения W (2) полимерной пленки от продолжительности электрополимеризации.

Условия электрополимеризации см. на рис. 2

отводится роль своеобразной подложки, на которой закреплен барьерный слой.

Чем же определяется толщина барьерного слоя? Одна из причин может быть связана с толщиной адсорбционного слоя АА. Известно [35], что в водной среде акриламид может находиться как в мономерном, так и в ассоциированном состоянии, в частности, в виде циклических и ациклических димеров, причем при $C_{AA} > 0,75$ моль/л превалирует димерная форма. Именно эту область концентрации АА мы используем в своих композициях. В работе [36] представлены результаты рентгенографического исследования кристаллической структуры акриламида. Однако, во-первых, точность определения параметров ячейки недостаточна (факторы сходимости 19,7–21%). Во-вторых, отсутствуют полные данные о длине связей между соседними атомами, что не позволяет оценить толщину адсорбционного слоя. Поэтому нами была уточнена кристаллическая структура АА на дифрактометре «BRUKER SMART 1000 CCD» (точность до 5,43%).

Установлено, что в структуре акриламида его молекулы, расположенные «хвост к хвосту» и «бок к боку», объединены посредством прочных водородных связей $N-H...O$ ($N-H$ 0,867 и 0,887, $H-O$ 1,967 и 2,071, $N-O$ 2,848 и 2,935 Å, $\angle NHO$ 172,4 и 175,2°) в бимолекулярные слои (рис. 6), параллельные плоскости abc , наружу которых, как следует из наших данных и работы [36], направлены «головы» молекул. Связь между слоями осуществляется только через слабые молекулярные взаимодействия типа $C...C$ ($C1-C1$ 3,790 и $C2-C2$ 3,717 Å) и $C...H$ ($C1-H2$ 3,098 Å). Следовательно, полимеризация акриламида должна проходить с разрывом двойных связей $C1=C2$ в мономере с образованием связей между ближайшими атомами углерода $C1-C1$ и $C2-C2$ из разных слоев. В водном растворе кристаллическая структура АА за счет разрыва межмолекулярных и водородных связей должна диссоциировать на молекулярные centrosимметричные димеры с двумя водородными связями.

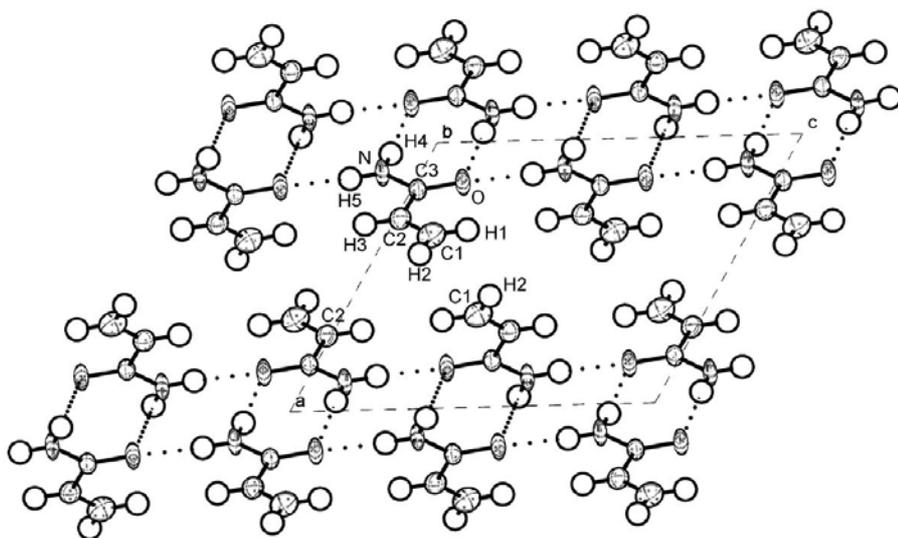


Рис. 6. Кристаллическая структура акриламида

Мы полагаем, что электрохимическое формирование тонкой поли-АА-ФА пленки на металле должно протекать следующим образом. Молекулярные димеры, адсорбированные на подложке, под действием направленных водородных связей типа $N-H5...O$ образуют бимолекулярные слои толщиной ~ 6 Å. Для начала полимеризации необходимо участие по меньшей мере двух таких слоев. В результате минимальная толщина полимерной пленки, соответствующая сумме толщин двух бимолекулярных слоев и зазору между ними, должна быть ~ 13 Å. Это значение много меньше зафиксированной нами толщины барьерного слоя (2–10 мкм). Следовательно, плотный селективный слой должен иметь более сложное строение, детальную структуру которого не позволяющую определить доступные нам инструментальные методы. Однако значение толщины барьерного слоя хорошо коррелирует с толщиной двойного электрического слоя, которая при наличии специфической адсорбции может достигать 10 мкм [37].

Данные по влиянию состава мономерной композиции и режимов электролиза на толщину полимерной пленки и барьерного слоя приведены в табл. 2. Из таблицы видно, что в идентичных условиях электрополимеризации (состав композиции, потенциал электролиза) повышение концентрации $ZnCl_2$ приводит к заметному увеличению общей толщины пленки и плотного слоя (см. № 1-3), что связано с увеличением скорости ЭП. Аналогичная зависимость наблюдается при уменьшении содержания N,N' -МБАА (№ 4, 1, 5), что может быть обусловлено тем, что при низкой концентрации N,N' -МБАА доля слабо сшитых растворимых фракций в полимере выше, чем в более концентрированных по сшивающему агенту композициях. В результате формируется более пористый слой, через который подвод реагентов к поверхности электрода и образование активных частиц облегчается и создаются условия для продолжения наращивания полимера на металле. Увеличение потенциала электрода в диапазоне $-1,09 \div -1,2$ В (№ 7, 1, 6) сопровождается снижением величины H (табл. 2)

вследствие увеличения скорости ЭП и степени сшивки полимера, в результате чего формируются слабо набухающие тонкие пленки. Однако эта закономерность нарушается при $E \leq -1,0$ В, когда можно было ожидать наращивание слоя наибольшей толщины. Вероятно, такой эффект вызван изменением механизма иницирования ЭП, поскольку потенциал разряда цинкмономерного комплекса не достигается [20]. Толщина барьерного слоя h с ростом потенциала электрода от $-1,0$ В до $-1,16$ В в целом изменяется симбатно. Некоторое снижение этого параметра при $-1,2$ В может быть связано, как показано в [19] с электроосмотической отсушкой полимера.

Таблица 2

Толщина полимерной пленки (H) и прикатодного слоя (h) в зависимости от условий электрополимеризации (продолжительность синтеза 5 мин)

№	Состав композиции, моль/л	Потенциал, В	H , мкм	h , мкм
1	АА 3, ФА 3, N,N'-МБАА 0,05, ZnCl ₂ 0,2	-1,16	400	9,0
2	АА 3, ФА 3, N,N'-МБАА 0,05, ZnCl ₂ 0,1	-1,16	315	7,3
3	АА 3, ФА 3, N,N'-МБАА 0,05, ZnCl ₂ 0,05	-1,16	218	6,4
4	АА 3, ФА 3, N,N'-МБАА 0,1, ZnCl ₂ 0,2	-1,16	300	7,0
5	АА 3, ФА 3, N,N'-МБАА 0,01, ZnCl ₂ 0,2	-1,16	500	16
6	АА 3, ФА 3, N,N'-МБАА 0,05, ZnCl ₂ 0,2	-1,20	339	5,5
7	АА 3, ФА 3, N,N'-МБАА 0,05, ZnCl ₂ 0,2	-1,09	458	7,0
8	АА 3, ФА 3, N,N'-МБАА 0,05, ZnCl ₂ 0,2	-1,00	342	6,4

Формирование бислошной пленки может быть также связано с еще одной особенностью электрохимического синтеза. Поскольку полимеризация мономеров на подложке происходит в адсорбционном слое, а скорость установления адсорбционного равновесия мономерных соединений намного выше скорости этого процесса для макромолекулярных цепей, полимерная пленка, сформированная ЭП-методом, должна быть более прочно связана с подложкой, чем пленка, полученная из готового полимерного материала [38, 39]. Формированию прочных адгезионных связей способствует также наличие в мономере полярных функциональных групп ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{NH}$, $-\text{CO}$ и др.). Адгезия возрастает и с увеличением степени шероховатости электрода, т.е. с ростом площади контакта макромолекулярных клубков с поверхностью [40]. Особенно ярко этот эффект проявляется в исследуемых композициях, в которых пленкообразование протекает одновременно с осаждением на катоде подслоя цинка, имеющего четко выраженный рельеф. Пленка повторяет микрорельеф кристаллического цинка, огибая все выступы и впадины и прорастая между кристаллами.

Твердая поверхность ограничивает подвижность молекул, как вследствие геометрических затруднений, так и в результате энергетического взаимодействия. Причем влияние твердой поверхности может распространяться в глубь жидкой фазы на расстояние до 10 мкм [40], т.е. на толщину фиксируемого барьерного слоя. Это приводит к изменению плотности упаковки макромолекул полимера, скорости протекания релаксационных процессов и характера структурообразования. В результате адгезионное взаимодействие полимерной системы с подложкой может привести к образованию на микроуровне полимерного слоя, свойства которого отличаются от свойств полимера в объеме. Именно такой результат мы и имеем при ЭП акриловых мономеров.

При жесткой фиксации на металле размеры пленки ограничены поверхностью подложки. В этих условиях в структуре пленок существует конкуренция между капиллярными напряжениями в набухшем полимере и тормозящей их развитие адгезией пленки к подложке. После отслоения мембраны сдерживающие факторы исчезают, в результате чего линейные размеры пленки увеличиваются. Наибольший рост коэффициента линейного расширения W наблюдается при

0,5—5 мин электролиза, тогда как через 5—10 мин динамика этого процесса замедляется (см. рис. 5, кривая 2). Ход кривой 2 хорошо коррелирует с изменением толщины пленки (рис. 5, кривая 1), что еще раз доказывает, что основной рост полимерного слоя происходит в течение 0,5—5 мин электролиза.

Полученные результаты представляют большой интерес, так как позволяют подтвердить правомочность вышеизложенной модели пленкообразования.

Основные ультрафильтрационные характеристики мембран

Основными эксплуатационными характеристиками УФ-мембран, определяющими целесообразность их использования, являются производительность и селективность разделения. Поэтому очевидна не только необходимость оценки этих показателей для малоизученных ЭП-синтезированных полупроницаемых пленок, но и исследование их зависимости от условий ЭП и параметров ультрафильтрации. Эти показатели приобретают первостепенное значение для разработки основных критериев направленного электрохимического синтеза мембран с заранее заданными свойствами. Проницаемость УФ-мембран количественно оценивали [9] по удельной производительности (G). Для мембран с одинаковой пористостью G зависит не только от перепада давления на мембране (ΔP), но и от состава фильтруемого раствора. Поэтому сравнительную оценку ЭП синтезированных мембран проводили по дистиллированной воде при $\Delta P = 0,15$ МПа. Было установлено, что полимерные пленки, полученные в различных условиях электрополимеризации, имеют производительность по воде, сравнимую с этим показателем для ряда известных мембран [5].

Структуру полимерных пленок, а следовательно, и их проницаемость, можно изменять, опираясь на полученные ранее данные о механизме и кинетике электросинтеза полимерных пленок и покрытий на основе АА, ФА и N-МБАА [19, 21, 22], а также учитывая, что наиболее плотные слои формируются при низких скоростях иницирования полимеризации, роста и обрыва цепи. Действительно, исследования показали, что достигнуть изменения производительности мембран можно различными методами: изменением концентрации и природы основных компонентов электролизной ячейки, варьированием режимов электро-

лиза, модификацией пленок с помощью химического либо физического воздействия на полимер. Так, мембраны с низкой проницаемостью были синтезированы при использовании комбинированного режима гальваностатического электролиза. В гальваностатических условиях скорость поступления в раствор иницирующих частиц постоянна, а их концентрация определяется плотностью тока (i) и возрастает с увеличением последнего. По мере роста тока вследствие ускорения реакции обрыва цепи происходит накопление в полимере низкомолекулярных фракций, которые, легко вымываясь, разрушают его структуру [22]. При низких плотностях тока обеспечивается формирование плотных слоев. Основываясь на этом и используя электролиз с чередующимися низкими и высокими значениями i , получены [5] полимерные пленки сложной структуры с рыхлым средним и плотными граничными слоями.

В условиях потенциостатического электролиза при потенциалах восстановления $[Zn-M]$ комплекса ($E \geq -1,1$ В) скорость ЭП зависит от концентрации $ZnCl_2$ в электролизной ванне, значительно увеличиваясь с ростом C_{ZnCl_2} [19–22]. При этом повышение общей концентрации активных частиц и скорости иницирования приводит к ускорению обрыва цепи, возрастанию доли растворимой фракции в полимере, а следовательно, и рыхлости пленок. Одновременно должна увеличиваться пропускная способность мембран. Действительно, увеличение C_{ZnCl_2} от 0,05 до 0,5 моль/л, приводит к росту G в 1,6 раза. Аналогичное воздействие оказывают рост потенциала электролиза и концентрации акриламида. Повышение этих параметров приводит к увеличению скорости полимеризации, разрушению мембранной матрицы и росту G мембран.

Установлена [5] корреляция между природой функциональных групп полимера и изменением G . Так, проницаемость мембран, содержащих группы

—ОН и —СООН или —ОН и —NH₂, выше, чем мембраны, содержащей только группы —ОН. Фильтрующие характеристики мембран зависят также от природы сополимеризующихся мономеров. Добавление в композицию винилацетата, полимер которого обладает слабой набухаемостью (12,7%) [41], приводит [5, 6] к увеличению производительности на ~20%. Однако наибольший эффект, обеспечивающий рост G в 2,3–8 раз, наблюдается при использовании в качестве сополимера N,N'-метиленабисакриламида. Жесткая сшивка полимерной матрицы и снижение набухаемости пленки способствуют меньшей деформации каналов, а главное — минимальной деформации пор под давлением. Все это положительно сказывается на скорости ультрафильтрации.

Изучение динамики ультрафильтрации показало, что при работе в режиме постоянного давления для всех ЭП-мембран наблюдается снижение G во времени с постепенным выходом на стационарный режим (рис. 7а). Время выхода на стационарную производительность зависит от природы полимера. Так, для поли-(АА-ФА)-мембраны этот режим устанавливается через ~40–100 ч в зависимости от условий формирования пленки и природы раствора (рис. 7а, кривые 1, 3, 5). Тогда как эта же мембрана, модифицированная 2-[(винилоксиэтокси)метил]оксираном (ВО), выходит на этот режим намного быстрее (рис. 7а, кривые 2, 4, 6), иногда практически сразу (0,2–2 ч) (рис. 7а, кривые 4, 6), что указывает на высокую прочность и низкую деформируемость этой мембраны в широком диапазоне давлений.

Удельная производительность электросинтезированных мембран возрастает с увеличением перепада давления как при фильтровании воды, так и технических растворов. Наблюдаемая зависимость имеет линейный характер в диапазоне давления 0,05–0,6 МПа [6]. Такая особенность мембран может быть следстви-

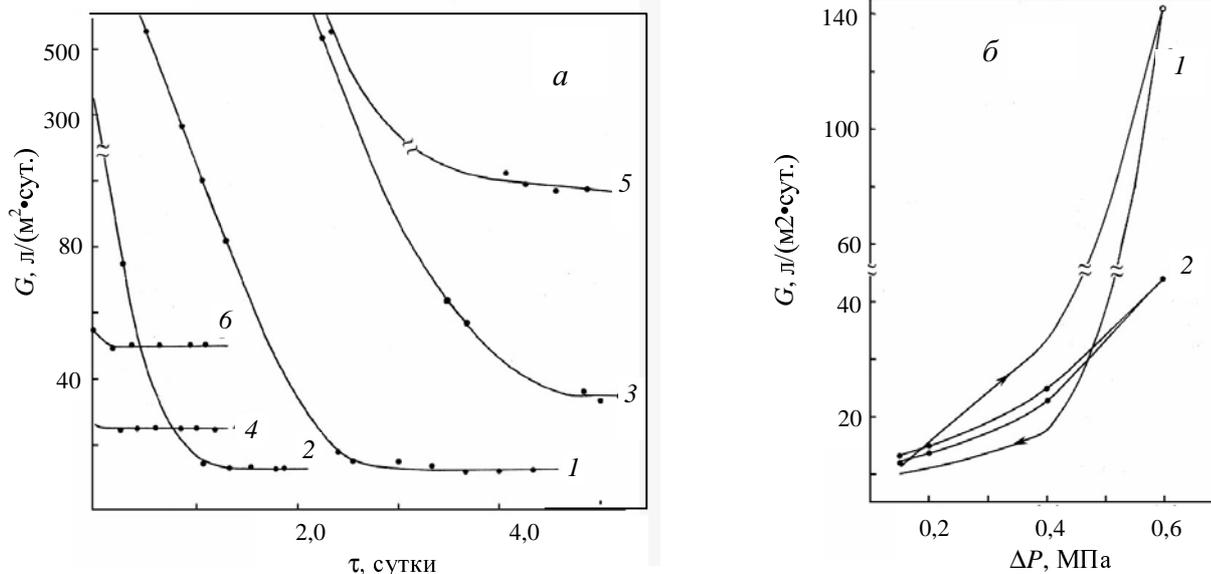


Рис. 7. Динамика изменения удельной производительности электросинтезированных мембран (а) и петля гистерезиса (б).

Состав раствора (моль/л): АА и ФА — 3, $ZnCl_2$ — 0,2 (1а, 3а, 5а, 1б); АА и ФА — 3, $ZnCl_2$ — 0,1, ВО — 0,43 (2а, 4а, 6а, 2б). $E = -1,16$ В, $\tau = 10$ мин, фильтруемая жидкость — вода, ΔP (МПа): 0,15 (1а, 2а); 0,4 (3а, 4а); 0,6 (5а, 6а)

ем либо структурной однородности мембранной матрицы, либо жесткости ее структуры. Первый фактор может иметь место вследствие особенностей метода ЭП, которые обеспечивают предпочтительное формирование пор одинаковой формы и размеров: строгая ориентация молекул мономеров и растущих полимерных цепей в электрическом поле перпендикулярно поверхности металла; полимеризация в истинных, а не в коллоидных растворах; возможность регулирования скорости ЭП путем изменения режимов тока и потенциала и получения полимеров с узким молекулярно-массовым распределением; синтез полимеров регулярного строения.

Основным критерием, позволяющим характеризовать упруго-эластичные свойства мембраны, является площадь петли гистерезиса, описываемая кривой $G = f(\Delta P)$ при плавном подъеме и сбросе давления. Обычно для всех типов УФ-мембран характерны значительные остаточные деформации под давлением, приводящие к постепенной потере проницаемости и снижению срока службы. Однако электросинтезированные мембраны имеют небольшую площадь петли гистерезиса (рис. 7б). Причем, как было установлено [6], такая закономерность наблюдается даже при достижении довольно высокого для ультрафильтрации давления 0,8–1,0 МПа. Такой ход кривых свидетельствует о жесткой структуре и в то же время хороших эластичных свойствах фильтрующего материала.

Дополнительным подтверждением упруго-эластичных свойств ЭП-мембран служат результаты их многосуточных испытаний в режиме резкого периодического сброса давления. В работе [6] показано, что после снятия давления мембрана возвращается в состояние, близкое к исходному. При этом характер изменения производительности во времени, величина стационарного значения G и время выхода на стационарный режим практически не изменяются. Следовательно, для мембран, синтезированных ЭП-методом, характерна высокая устойчивость в работе. Это выгодно отличает их от ацетатцеллюлозных мембран и является существенным преимуществом ЭП-метода.

Одновременно с производительностью изменяется и селективность мембран. Снижение проницаемости сопровождается ростом разделяющей способности, достигающей максимальных значений при стационарной производительности. При оценке селективности учитывали [8–15], что она определяется не только свойствами ультрафильтра, но природой и концентрацией фильтруемого вещества, зарядом, формой и размерами молекул, их способностью взаимодействовать с матрицей мембраны. Поэтому для определения селективности были выбраны вещества, не только часто используемые на практике (смазочно-охлаждающая жидкость, красители), но и отличающиеся по физико-химическим свойствам, молекулярной массе, знаку заряда, геометрии и размерам молекул: конго красный (КК) ($r = 8,52 \text{ \AA}$) и метиленовый голубой (МГ) ($r = 6,13 \text{ \AA}$).

Установлено [4–6], что селективность (ϕ) мембран можно регулировать, меняя условия электрополимеризации и варьируя состав, молекулярную массу, степень сшивки сополимеров, размер пор мембраны. Эти показатели определяют набухаемость пленок, скорость потока жидкости через них, деформацию под давле-

нием. Наименьшей селективностью по КК ($\phi = 58\%$) обладает мембрана, синтез которой осуществлен при высоком потенциале $E = -1,7 \text{ В}$, когда велика доля растворимых фракций в полимере, вымывание которых разрушает структуру мембраны и приводит к формированию пор большего размера [22]. Увеличить селективность мембран ($\phi = 76\%$) позволяет использование оптимальной скорости ЭП ($E = -1,16 \text{ В}$), повышение концентрации формальдегида ($\phi = 74\%$) либо гальванический электролиз ($\phi = 91\%$) [6]. Хороший эффект дает также жесткая сшивка мембранной структуры с помощью N,N'-МБАА ($\phi = 95,8\%$). Однако наибольшего задержания по КК можно достичь при введении в сополимер отрицательно заряженных группы, например, за счет акриловой кислоты или винилацетата. Эффект взаимного отталкивания между мембраной и одноименно заряженными частицами КК приводит к снижению адсорбции и к затруднению транспорта красителя через ультрафильтр, увеличивая селективность мембраны до 99,9%. Селективность этих же мембран по МГ ниже ($\phi = 69\%$) вследствие как положительного заряда его частиц, так и меньшего размера молекул. Полученные результаты подтверждают возможность эффективного использования исследуемых мембран для очистки стоков от КК и МГ.

Для электросинтезированных мембран установлена универсальная зависимость между коэффициентом селективности и соотношением размеров пор мембраны r и радиуса задерживаемой частицы R , определяющая «критический» порог прохождения частиц через мембрану $r/R \leq 3$ [42]. Частицы, для которых это отношение меньше критического, задерживаются мембраной, а частицы, для которых оно больше, проходят через нее.

При использовании того или иного типа полимерной мембраны значительное влияние на их производственные характеристики могут оказывать такие факторы, как устойчивость к гидролизу, химическому и микробному разложению. Тестирование показало, что все синтезированные ЭП-методом мембраны устойчивы в органических растворителях и растворах минеральных кислот и щелочей в диапазоне pH 1–14, а присутствие в полимерной матрице формальдегида придает пленке антисептические свойства.

Сравнительный анализ характеристик электросинтезированных и ацетатцеллюлозных мембран показал, что по некоторым показателям поли-АА-ФА-мембраны превосходят промышленные, позволяя очищать растворы от таких компонентов, фильтрование которых через ацетатцеллюлозные мембраны совершенно не эффективно. Так, близкие по производительности электросинтезированная мембрана и УАМ-150 показывают селективность по МГ соответственно 69% и 0%. Более того, при фильтровании КК через такую мембрану при увеличении давления с 0,15 МПа до 0,4 МПа производительность ультрафильтра возрастает в ~60 раз практически без изменения его селективности, что недостижимо для УАМ-150.

При очистке стоков от смазочно-охлаждающей жидкости (СОЖ) «Аквол-10» использование ацетатцеллюлозных мембран также бесперспективно поскольку они разлагаются в СОЖ, а селективность составляет всего 10–20%. Тогда как поли-АА-ФА-мембраны устойчивы в растворах СОЖ и проявляют

Таблица 3

Ультрафильтрация СОЖ «Аквол-10» (состав раствора при электросинтезе мембраны: 3 АА, 7 ФА, 0,25 ZnCl₂ моль/л)

№	Режим синтеза мембран	Условия обработки пленок	Давление, МПа	Производительность, л/(м ² ·сут)	Селективность, %
1	–1,16 В, 3 мин	УФС, 10 мин	0,184	835	27
2	–1,12 В, 2 мин	УФС, 60 мин; 2 моль/л Na ₂ S ₂ O ₃ , 2 мин	0,184	634	37
3	38,7 А/м ² , 1 мин	2 моль/л Na ₂ S ₂ O ₃ ; 30 мин	0,24	557	90

селективность разделения до 90%. Из табл. 3 видно, что для таких мембран селективность зависит от условий формирования и модификации мембран [6]. Увеличение размеров пор мембран, а следовательно, и их производительность, достигается комбинированием ЭП с облучением ячейки ультрафиолетовым светом (УФС), воздействие которого вызывает деструкцию полимера по амидной связи —СО—NH— и увеличивает рыхлость мембран [5, 6, 24].

Исследована возможность использования электросинтезованных мембран в технологии извлечения фитиновой кислоты и ее солей из отходов производства риса [43, 44]. Установлено, что ультрафильтрация позволяет уменьшить расход реагентов в 1,2 раза, сократить более чем в 60 раз время извлечения производных фитиновой кислоты, проводить глубокую очистку растворов от белка и других органических и неорганических примесей, повышая белизну солей в 15 раз и получая продукты высокой степени чистоты. Кроме того, электросинтезированные мембраны оказывают стерилизующий эффект, повышают степень очистки целевого продукта по сравнению с УАМ-150, позволяют увеличивать скорость фильтрации в 10—100 раз без снижения других показателей.

Возможности изготовления композиционных мембран и модулей

Одно из перспективных направлений развития мембранных технологий связано с созданием композиционных мембран и модулей. В последние годы разработке компактных, экономичных и надежных мембранных элементов уделяется большое внимание. С этой точки зрения обсуждаемый электрохимический метод синтеза УФ-мембран уникален, поскольку позволяет формировать равномерные мембранные слои на электропроводящих подложках любых размеров и конфигураций, причем не только на цельнометаллических катодах, но и на металлокерамике (пористый никель, титан и т.д.).

Производительность мембран, сформированных на металлокерамике, определяется как условиями ЭП, так и свойствами армирующего материала. Заполнение крупных (5—50 мкм) пор керамики раствором мономера и осаждение на ее поверхности пленок неподходящей толщины позволяет изменять диаметр каналов путем частичного их зарастивания и получать в одном процессе мембранные модули, размеры и геометрия которых определяются потребностями производства. Такие модули и композиционные мембраны готовы к эксплуатации сразу же после извлечения из электролизной ванны, поскольку в этом случае не требуется отделение пленки от подложки. Сама метал-

локерамика (пористый никель и титан марок ПТЭС и ПТЭМ) не лимитирует фильтрацию, так как размер ее пор на порядки выше, чем в полимерной пленке. Производительность модулей лимитируется только толщиной и пористостью осажденного полимера [5]. Увеличение толщины пленки от 40 до 90 мкм, например, путем повышения потенциала ЭП, как и следовало ожидать, приводит к снижению производительности композиционных мембран.

Установлено, что проницаемость композиционной мембраны пленка/ПТЭМ на порядок, а пленка/ПТЭС — в 5 раз ниже, чем аналогичной неармированной мембраны. Такой эффект обусловлен двумя факторами. Плотность тока в порах металлокерамики ниже, чем на поверхности, что приводит к снижению скорости ЭП внутри капилляров и образованию более плотных мелкопористых фракций, обладающих меньшей пропускной способностью. С другой стороны, увеличение объема полимера при его набухании внутри полостей металлокерамики ограничено фиксированным диаметром пор подложки. Это вызывает максимальное сужение диаметра фильтрующего канала. Оба эти фактора способствуют понижению *G* композиционных мембран по сравнению с пленочными. Из приведенных данных следует, что проницаемость композиционных мембран можно регулировать, используя металлокерамику с различными размерами пор и изменяя в процессе синтеза степень их заполнения полимером, толщину и набухаемость осажденной пленки.

Перспективы метода электрополимеризации мономеров

Выявленные закономерности позволяют оптимизировать условия электрохимического синтеза полимерных пленок с требуемыми характеристиками. Изменение режимов электролиза, варьирование составов мономерных композиций дает возможность осаждать на металлах слабо набухающие плотные пленки, которые можно использовать в качестве защитных, электроизоляционных, декоративных и других специальных покрытий. Кроме того, полимерные слои одновременно с ЭП, а также на последующих ступенях могут быть электрохимически или химически модифицированы путем формирования поверхностных комплексов иммобилизацией в полимерную матрицу органических соединений или металлических порошков. Это позволяет создавать новые композиционные материалы со специальными свойствами, например искусственные имплантаты, без которых современная медицина немыслима. Потребность в новых материалах для тканевой инженерии сейчас оценивается десятками тонн. Такие материалы должны быть порис-

тыми и набухающими, чтобы обеспечивать прорастание тканями и дозированный выход имплантированных лекарственных препаратов. На первое место у таких искусственных материалов выходят их биологические и физико-химические свойства, которые существенно зависят от способа получения. С этих позиций разрабатываемый метод, обладающий рядом преимуществ, имеет реальные перспективы практического использования.

Другая перспективная область применения электрополимеризации — создание различного рода сенсоров, в частности, биосенсоров. Развивающиеся в настоящее время на стыке аналитической химии и биохимии ферментативные методы анализа, отличаются высокой чувствительностью и селективностью. Для них характерна экспрессность, простота используемого оборудования и методики эксперимента, относительная экономичность. Широкое распространение таких методов ограничено низкой устойчивостью ферментов и невозможностью многократного применения. Эти недостатки можно преодолеть, используя иммобилизацию ферментов в полимерную матрицу. Иммобилизация повышает стабильность фермента при длительном хранении, его устойчивость к внешним воздействиям, позволяет обеспечить многократность использования биокатализаторов. Существует также высокая потребность в различного рода биосенсорах для анализа активности органических и биологических веществ. Очевидно, что преимущества ЭП-метода позволят ему занять ведущие позиции в такого рода исследованиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колзунова Л.Г., Коварский Н.Я. Полимерные покрытия на металлах. Электрохимические и электрофизические методы нанесения. М.: Наука, 1976, 86 с.
2. Безуглый В.Д., Алексеева Т.А. Электрохимия полимеров. Харьков: Основа, 1990, 184 с.
3. Ковальчук Е.П., Аксиментьева Е.И., Томилов А.П. Электролиз полимеров на поверхности металлов. М.: Химия, 1991, 224 с.
4. Патент 1560280 РФ, МКИ⁵ В 01 D 67/00. Способ получения полупроницаемых мембран. Коварский Н.Я., Колзунова Л.Г., Калугина И.Ю. (Россия). Бюл. № 16, 1990.
5. Колзунова Л.Г., Калугина И.Ю., Коварский Н.Я. Ж. прикл. химии, 1996, т. 69, вып. 1, с. 135—141.
6. Колзунова Л.Г., Супонина А.П. Там же, 2000, т. 73, вып. 9, с. 1466—1472.
7. Платэ Н.А. Мембраны, 1999, № 1, с. 1—10.
8. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. Под ред. Ю.П. Ямпольского, В.П. Дубяги. М.: Мир, 1999, 513 с.
9. Дытнерский Ю.И. Баромембранные процессы. М.: Химия, 1986, 272 с.
10. Дытнерский Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация. М.: Химия, 1978, 352 с.
11. Дытнерский Ю.И. Мембранные процессы разделения жидких смесей. М.: Химия, 1975, 232 с.
12. Дубяга В.П., Перепечкин Л.П., Каталевский Е.Е. Полимерные мембраны. М.: Химия, 1981, 356 с.
13. Технологические процессы с применением мембран. Под ред. Р.Е. Лейси, С. Лёб. Пер. с англ. М.: Мир, 1976, 372 с.
14. Кестинг Р.Е. Синтетические полимерные мембраны. М.: Химия, 1991, 336 с.
15. Брок Т. Мембранная фильтрация. М.: Мир, 1987, 464 с.
16. Kolzunova L.G., Varinov N.N. Anal. Bioanal Chem., 2002, v. 374, p. 746—748.
17. Gaedt L., Chilcott T.C., Chan M. e. a. J. Membr. Sci., 2002, v. 195, p. 169—175.
18. Cortalezzi M.M., Rose J., Barron A.R., Wiesner M.R. Ibid., 2002, v. 205, p. 33—39.
19. Колзунова Л.Г., Коварский Н.Я. Высокомолек. соед., 1983, т. 25 (А), № 8, с. 1702—1707.
20. Колзунова Л.Г., Коварский Н.Я. Электрохимия, 1984, т. 20, № 2, с. 154—159.
21. Колзунова Л.Г., Коварский Н.Я., Новичкова Л.М. Высокомолек. соед., 1986, т. 28 (А), № 2, с. 227—231.
22. Колзунова Л.Г., Коварский Н.Я., Новичкова Л.М. Там же, 1985, т. 27 (А), № 11, с. 2370—2375.
23. Майрановский С.Г., Страдынь Я.П., Безуглый В.Д. Полярография в органической химии. Л.: Химия, 1981, 325 с.
24. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. М.—Л.: Химия, 1966, 768 с.
25. Collins G.L., Thomas N.W. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1977, v. 15, № 8, p. 1819—1831.
26. Kolzunova L.G., Kovarskii N.Ya. Electrically Based Microstructural Characterization. Eds. R.A. Gerhardt, S.R. Taylor, E.J. Garboczi. Pittsburg, Pennsylvania: MRS, 1996, v. 411, p. 425—430.
27. Шаповал Г.С., Липатова Т.Э. Электрохимическое инициирование полимеризации. Киев: Наукова думка, 1977, 235 с.
28. Селин М.М., Тамбовский С.В. Химико-фармацевтический журнал, 1987, т. 21, № 10, с. 1256—1260.
29. Селин М.М., Тамбовский С.В. Там же, 1989, т. 23, № 11, с. 1384—1389.
30. Карпенко Л.В., Демина О.А., Дворкина Г.А. и др. Электрохимия, 2001, т. 37, № 3, с. 328—335.
31. Колзунова Л.Г., Гребень В.П., Супонина А.П. Там же, 2003, т. 39, № 12, с. 1452—1461.
32. Salmon E.D., Shaw S.L., Waters J. e. a. Methods in Cell Biology, 1998, v. 56, p. 185.
33. Световая микроскопия в биологии. Методы. Под ред. А. Лейси. М.: Мир, 1992, 462 с.
34. Колзунова Л.Г. Электрохимия, 2004, т. 40, № 3, с. 380—387.
35. Григорян М.В., Григорян Дж.Д., Чимаритян Дж.Г. и др. Ж. физ. химии, 2004, т. 78, № 4, с. 651—654.
36. Исаков И.В. Ж. структ. химии, т. 7, № 6, с. 898—900.
37. Электрохимия органических соединений. Под ред. А.П. Томилова, Л.Г. Феоктистова. М.: Мир, 1976, с. 53—54.
38. Ковальчук Е.П., Аксиментьева Е.И., Томилов А.П. Электролиз полимеров на поверхности металлов. М.: Химия, 1991, 224 с.
39. Зимон А.Д. Адгезия пленок и покрытий. М.: Химия, 1977, 352 с.
40. Начинкин О.И. Полимерные микрофильтры. М.: Химия, 1985, 216 с.
41. Колзунова Л.Г., Подорванова Н.Ф., Коварский Н.Я. Электрохимия, 1982, т. 18, № 3, с. 425—426.
42. Черкасов А.Н., Жемков Б.В., Мчедлишвили Г.Д. и др. Коллоидный журнал, 1978, т. 40, № 6, с. 1155—1160.
43. Патент 2171808 РФ, МКИ⁷ С 07 F 9/117. Способ получения производных фитиновой кислоты. Колзунова Л.Г., Земнухова Л.А., Сергиенко Л.А. (Россия). Бюл. № 22, 2001.
44. Колзунова Л.Г., Земнухова Л.А., Федорищева Г.А. и др. Ж. прикл. химии, 2000, т. 73, вып. 10, с. 1644—1651.