

WITOLD M. TROCHIMCZUK

Politechnika Wrocławska

Instytut Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych
ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

Transport par związków organicznych przez interpolimery

Cz. I. IZOTAKTYCZNY POLIPROPYLEN (PP-i)//POLISTYRENO ORAZ PP-i//POLI(METAKRYLAN METYLU)*)

THE TRANSPORT OF ORGANIC VAPORS THROUGH INTERPOLYMERS. PART. I. THE ISOTACTIC POLYPROPYLENE (PP-i)//POLYSTYRENE AND PP-i//POLY(METHYL METHACRYLATE) SYSTEMS

Summary — Intermesh polymerization was used to prepare thin interpolymers (IPM) involving networks 1 and 2 formed by isotactic polypropylene (PP_w-i) and polystyrene (PS) or poly(methyl methacrylate) (PMMA), respectively. Network 1 was swelled in styrene or methyl methacrylate, which contained benzoyl peroxide as initiator, at a temperature lower than the PP_w-i dissolution temperature (Table 2) and, as step two, the swollen network was heated in, to interpolymerize with, an appropriate monomer. Membranes were prepared with up to 21.9 wt. % PS and 23.9 wt. % PMMA as the respective networks 1 and 2 (Table 3). Physical and mechanical properties of interpolymers and of the membranes containing PP_w-i were determined (Tables 4, 5). Structural analysis carried out by electron microscopy showed the interpolymers to exhibit microheterogeneous structures with spherical microdomains of PS and PMMA (Figs. 2b, 2c). At network contents sufficiently high with respect to the PP_w-i amorphous phase, the network phase was found to be continuous. Permeation of *n*-hexane, benzene, chloroform, ethyl acetate and acetone vapors through the PP_w-i membranes and interpolymers was followed gravimetrically at 25°C. Diffusion rate (*S*), permeability (*K*), diffusivity (*D*), and time lag were determined (Tables 6, 7). Incorporation of PS into the amorphous PP_w-i phase was found to improve the transport of nonpolar vapors, whereas the introduction of PMMA improved the transport of polar vapors. Ethyl acetate and acetone vapors were found to permeate through each IPM examined, but not through any PP_w-i membrane studied. These differentiated membrane transporting properties of IPM can be used to remove, separate or purify certain organic compounds.

Key words: isotactic polypropylene, polystyrene, poly(methyl methacrylate), interpolymerization, transport of vapors, modification of membrane transporting properties.

Zainteresowanie transportem par związków organicznych przez polimery, zwłaszcza w postaci membran, jest spowodowane względami zarówno poznawczymi, jak i technologicznymi. Wiadomo bowiem, że przenikanie par jest metodą badania struktury polimerów [1–4], a względy technologiczne obejmują poszukiwanie materiałów do separacji par typowych roz-

puszczalników, przede wszystkim w celu ochrony środowiska i ze względów ekonomicznych [5, 6].

Stosowanie polimerów semikrystalicznych do tego celu jest uzasadnione ich bardzo dobrymi właściwościami foliotwórczymi i wytrzymałościowymi niezbędnymi do uzyskiwania i stosowania bardzo cienkich membran [7, 8].

Właściwości transportowe membran z polimerów semikrystalicznych w stosunku do par związków organicznych zostały wyczerpująco opisane przez Peterlina

*) Praca prezentowana na Zjeździe PTCh "Wrocław '98", 14–18 września 1998 r.

[9], Frischa [10], a ostatnio — Hedenqvista i współpr. [11]. Na podstawie przytoczonej tu literatury wynika, że specyficzna struktura takich polimerów może być przyczyną dużej selektywności i występowania efektu sitowego.

Biorąc pod uwagę konieczność uzyskania materiałów membranowych selektywnych o możliwie największej efektywności transportu można spodziewać się, że synteza i zastosowanie mieszanin polimerów — semikrystalicznego oraz amorficznego — będzie istotnym postępem w tej dziedzinie.

W niniejszej pracy zwrócono więc uwagę na grupę specjalnych mieszanin polimerowych jakimi są interpolimery, tj. materiały otrzymane w wyniku wewnątrzsiłowej polimerizacji (interpolimerizacji) wybranych monomerów w polimerach semikrystalicznych, i ich przydatność jako membran do transportu par związków organicznych.

Celem pracy było uzyskanie i określenie struktury oraz właściwości interpolimerów opartych na PP-i (sieć 1) zawierających polistyren (PS) albo poli(metakrylan metylu) (PMMA) (sieć 2), w tym zbadanie właściwości transportowych względem par wybranych związków organicznych (typowych rozpuszczalników).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

- PP-i, typ Malen-P, J-400, granulaty, "Petrochemia Płock" SA;
- styren (S), stabilizowany, Z. Ch. "Oświęcim";
- metakrylan metylu (MMA), stabilizowany, "Fluka" (Szwajcaria);
- rozpuszczalniki: toluen, octan *n*-propylu, *n*-heksan, benzen, octan etylu, chloroform, aceton cz., POCh, Gliwice;
- hydrochinon, cz., POCh, Gliwice;
- nadtlenuk benzoilu (NB), rekrytalizowany z acetonu, POCh, Gliwice.

Formowanie membran z PP-i

Próbki PP-i w postaci krążków średnicy ok. 8 cm formowano w wyniku prasowania w temp. 200°C pod ciśnieniem 2 MPa w ciągu 10 min. Następnie obniżano temperaturę do 135°C, wygrzewano krążki w tej temperaturze przez 4 h, po czym powoli studzono je (ok. 1 deg/min) do temperatury otoczenia. Uzyskane w ten sposób membrany grubości ok. 0,007 cm stosowano jako materiał wyjściowy (symbol PP_w-i) do oznaczeń i syntez.

Otrzymywanie interpolimerów

Próbki membran PP_w-i wkładano do monomeru, w którym uprzednio rozpuszczono nadtlenuk benzoilu

(ew. także hydrochinon) lub dodawano toluenu i ogrzewano do określonej temperatury. Po upływie określonego czasu spęcznione membrany wyjmowano z roztworu i niezwłocznie umieszczano na płycie metalowej pomiędzy przekładkami z folii aluminiowej. Całość ogrzewano w danej temperaturze i po zakończeniu reakcji pozostawiano do osiągnięcia temperatury otoczenia. Następnie powierzchnie membran przemywano odpowiednim rozpuszczalnikiem. Uzyskaną membranę interpolimerową (IPM) suszono do osiągnięcia stałej masy.

Zawartość sieci 2 (PS albo PMMA) w interpolimerze określano w % mas. metodą wagową względem PP_w-i albo względem fazy amorficznej PP_w-i, posługując się oznaczonym stopniem krystaliczności PP_w-i.

Metody badań

Gęstość oznaczano metodą piknometryczną w temp. 25°C.

Temperaturę topnienia oznaczano metodą mikroskopową, obserwując zmianę przepuszczalności światła widzialnego przez próbkę w warunkach szybkości ogrzewania ok. 1 deg/min w pobliżu spodziewanej temperatury topnienia. Stosowano tu także metodę różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) (szybkość ogrzewania 10 deg/min). Używano kalorymetru firmy "Perkin-Elmer" DSC-2B.

Stopień krystaliczności określano metodą szerokokątowego rozpraszania promieni rentgenowskich (WAXS) jako stosunek powierzchni pasm dyfrakcyjnych (krystalicznych) do całkowitej powierzchni dyfraktogramu (wraz z amorficznym halo). W przypadku interpolimerów stopień krystaliczności korygowano o zawartości sieci 2 w PP_w-i. Rejestrowano przy tym intensywność promieniowania CuK α = 1,54 Å w zakresie 2 θ = 6—35°, stosując aparat rentgenowski HZG-4 (Niemcy).

Moduł elastyczności, naprężenie zrywające i wydłużenie względne membran z PP_w-i oraz interpolimerów określano w warunkach szybkości rozciągania 10 mm/min. Stosowano maszynę wytrzymałościową FPZ 10/1 (Niemcy).

Grubość membran mierzono mikromierzem w 8—10 jej miejscach. Wyniki podano jako średnią arytmetyczną z tych pomiarów.

W celu scharakteryzowania membran z PP_w-i i interpolimerów metodą mikroskopii elektronowej trawiono je stężonym kwasem azotowym w temp. 80°C w ciągu czasu niezbędnego do uwidocznienia elementów struktury fazowej. Po odmyciu śladów kwasu wodą z lodem, próbki myto w acetonie, suszono i napyłano grafitem i złotem. Tak przygotowany materiał obserwowano w mikroskopie skaningowym Stereoscan 200 (W. Brytania).

Właściwości transportowe membran PP_w-i i interpolimerów określano metodą wagową opisaną w [12]. Stosowano teflonowe naczynko pomiarowe (po-

wierzchnia czynna membrany $A = 3,14 \text{ cm}^2$). Pomiary prowadzono przy użyciu elektronicznej wagi Mettler AT 261. Określano ubytek masy rozpuszczalnika, w zależności od czasu, $m = f(t)$ mmol/h, podczas dyfuzji jego par przez membranę w temp. 25°C . Łączny czas pomiaru wynosił 6 h. Zmiany masy rejestrowano co 15 min.

Na tej podstawie znajdowano:

— szybkość dyfuzji S , mmol/h — z nachylenia zależności $m = f(t)$;

— przepuszczalność K , mmol/h $\cdot \text{cm}^2$ — wg wzoru $K = S/A$;

— współczynnik dyfuzji D , cm^2/s — metodą *time lag* (czasu opóźnienia) wg wzoru $D = d^2/6 \cdot t_i$;

— czas opóźnienia, t_i , s — metodą graficzną na podstawie zależności $m = f(t^{1/2}/d)$ — (przecięcie osi x przez styczną do liniowej części wykresu), gdzie: d — grubość membrany, cm.

Parametry rozpuszczalności δ w $\text{MPa}^{1/2}$ polimerów i rozpuszczalników podano wg [13, 14].

WYNIKI I DYSKUSJA

Interpolimeryzacja

Interpolimery w postaci membran uzyskiwano metodą polimerizacji wewnątrz sieciowej (interpolimeryzacji) S albo MMA w PP_{w-i} .

Sieć 1 (fizyczną) stanowił więc PP_{w-i} — semikrystaliczny polimer, w którym krystality pełnią rolę węzłów sieci, a sieć 2 (również fizyczną) — polimery liniowe — polistyren (PS) albo poli(metakrylan metylu) (PMMA) — otrzymane w wyniku interpolimeryzacji odpowiednich monomerów.

Powyższe interpolimery typu sieć 1//sieć 2 należą wg klasyfikacji Sperlinga [15] do mieszanin polimerowych.

Cienkie membrany (ok. $0,007 \text{ cm}$) z PP_{w-i} formowano w wyniku prasowania pod ciśnieniem w podwyższonej temperaturze. W celu ustabilizowania struktury i uzyskania odpowiedniego stopnia krystaliczności PP_{w-i} w membranie poddawano go izotermicznej krystalizacji (temp. 135°C , czas 4 h).

Wszystkie syntezy interpolimerów oraz oznaczanie ich właściwości, w tym transportowych, prowadzono z zastosowaniem PP_{w-i} (sieć 1) w postaci membran uzyskanych powyższą metodą.

Właściwości sieci 1 przedstawia tabela 1. Wysoka wartość temperatury topnienia (ok. 169°C) i duży stopień krystaliczności (ok. 63%) wskazują na ewentualne trudności uzyskania interpolimerów o znacznej zawartości sieci 2, a doskonale właściwości mechaniczne membran z PP_{w-i} warunkują ich przydatność do syntezy cienkich membran interpolimerowych [7, 8].

Jak już wspominaliśmy, membrany interpolimerowe uzyskaliśmy w procesie dwuetapowym:

— pęcznienie sieci 1 w S albo MMA zawierającym

T a b e l a 1. Właściwości sieci 1, którą stanowi semikrystaliczny PP_{w-i}

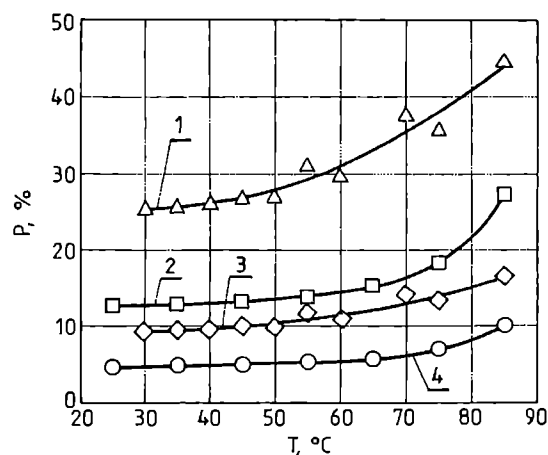
T a b l e 1. Properties of the semicrystalline PP_{w-i} network 1

Właściwości	Wartość
Gęstość, g/cm^3	0,914
Temperatura topnienia ($^\circ\text{C}$) oznaczana metodą:	
— mikroskopową	170
— DSC	168
Stopień krystaliczności (%) oznaczany metodą:	
— WAXS	64
— DSC	62
Moduł elastyczności, MPa	1130
Napężenie zrywające, MPa	36,9
Wydłużenie względne przy zerwaniu, %	170

NB jako inicjator w temperaturze niższej od temperatury rozpuszczania się PP_{w-i} ,

— interpolimeryzacją w wyniku ogrzewania spęcznionej sieci 1 w układzie izolowanym.

Bezpośrednie określenie pęcznienia sieci 1 w monomerach nie było możliwe ze względu na ich termiczną polimerizację na zewnątrz i wewnątrz membrany, szczególnie szybką w podwyższonej temperaturze. Dlatego też posłużono się tu obojętnymi rozpuszczalnikami modelowymi, mianowicie toluenem (model S) i octanem n -propylu (model MMA). Wartości pęcznienia równowagowego sieci 1 w tych rozpuszczalnikach przedstawia rys. 1.



Rys. 1. Wpływ temperatury (T) na pęcznienie równowagowe (P) amorficznego PP_{w-i} w toluenie (krzywa 1) i octanie n -propylu (2) oraz PP_{w-i} w toluenie (3) i octanie n -propylu (4)

Fig. 1. Equilibrium swelling (P) of amorphous PP_{w-i} in: 1 — toluene, 2 — n -propyl acetate, and of PP_{w-i} in: 3 — toluene, 4 — n -propyl acetate

Widoczne jest, że pęcznienie w badanym zakresie temperatury (25 – 85°C) było niewielkie i nawet w temp. 85°C osiągało tylko 16,5 i 10,1% mas. odpowiednio w toluenie i octanie n -propylu względem PP_{w-i}

(faza krystaliczna + amorficzna). Jednak w rzeczywistości pęcznieniu ulega tylko faza amorficzna i po uwzględnieniu stopnia krystaliczności PP_w-i (tabela 1) odpowiednie wartości wynosiły wówczas 45,8 i 16,5% mas. względem amorficznego PP_w-i.

T a b e l a 2. Parametry (temperatura — *T*, czas — *t*) pęcznienia sieci 1 w monomerach

T a b l e 2. Swelling parameters (*T* — temperature, *t* — time) of network 1 in monomers

Nr próbki	Monomer (rozpuszczalnik), % obj.	<i>T</i> , °C	<i>t</i> , min
1	styren, 100 ^{*)}	70	30
2	styren, 100 ^{*)}	80	10
3	styren/toluen, 95/5 ^{*)}	80	10
4	styren/toluen, 80/20 ^{*)}	80	10
5	styren/toluen, 60/40 ^{*)}	80	10
6	styren/toluen, 50/50 ^{*)}	80	10
7	metakrylan metylu, 100 ^{*)}	60	30
8	metakrylan metylu, 100 ^{**)}	75	30
9	metakrylan metylu, 100 ^{**)}	85	30
10	metakrylan metylu/toluen, 95/5 ^{**)}	75	30
11	metakrylan metylu/toluen, 95/5 ^{**)}	85	30

^{*)} Z dodatkiem nadtlenu benzoilu (NB), 1% mas. wzgl. monomeru.

^{**)} Jw. + 0,035% mas. hydrochinonu wzgl. monomeru.

Tabela 2 przedstawia wybrane parametry (temperatura, czas) pęcznienia sieci 1 w użytych monomerach ustalone na podstawie pomiarów pęcznienia modelowego (rys. 1). We wszystkich przypadkach w monomerach rozpuszczano uprzednio inicjator (1% mas. NB). Zawartość monomeru 2 w sieci 1 regulowano więc spęczniając ją w różnych warunkach temperatury i czasu (próbki nr 1, 2, 7–9) oraz wobec różnych objętości toluenu jako obojętnego rozcieńczalnika (próbki nr 3–6, 10, 11).

W przypadku styrenu nie następowała polimeryzacja na zewnątrz membran podczas pęcznienia w omawianych warunkach, natomiast MMA gwałtownie polimeryzował i konieczne okazało się użycie dodatkowej ilości inhibitora (0,035% mas. hydrochinonu względem monomeru), aby przeciwdziałać tej polimeryzacji. Należy zauważyć, że oba monomery były stosowane bez oczyszczania od inhibitora dodawanego przez producentów.

Interpolimeryzację prowadzono w spęcznionej sieci 1 izolując próbki, tak aby uniemożliwić odparowanie monomeru i doprowadzić do całkowitego jego przejścia w polimer.

Parametry interpolimeryzacji monomerów i zawartość sieci 2 w sieci 1 przedstawia tabela 3. Próbki ogrzewano w temp. 80–95°C w ciągu 2,5–5 h, przy czym tak wysokie wartości temperatury stosowano głównie w celu skrócenia czasu reakcji.

Dążąc do uzyskania możliwie dużych zawartości sieci 2 w sieci 1 niektóre interpolimery (próbki nr 1–4, 7–9) poddawano ponownemu pęcznieniu i interpoli-

T a b e l a 3. Warunki (temperatura — *T*, czas — *t*) interpolimeryzacji monomerów i zawartość sieci 2 w sieci 1

T a b l e 3. Interpolymerization parameters of monomers and the content of network 2 in network 1

Nr próbki wg tabeli 2	<i>T</i> , °C	<i>t</i> , h	Siec 2, % mas. ^{*)}	Siec 2, % mas. ^{**)}
1	80	3,0	16,9	19,5
2	85	2,5	16,4	21,9
3	90	2,0	15,6	21,5
4	90	2,5	12,3	17,8
5	95	3,5	8,7	—
6	95	3,0	6,3	—
7	80	2,5	7,0	10,8
8	95	5	12,6	17,9
9	95	5	18,8	23,9
10	95	5	13,7	—
11	95	5	19,4	—

^{*)} Jednokrotna interpolimeryzacja.

^{**)} Dwukrotna interpolimeryzacja.

meryzacji w takich samych warunkach. Dodatkowo zaobserwowano, że w przypadku MMA dodatek toluenu (5% obj.) (próbki 10 i 11) prowadził także do zwiększenia zawartości sieci 2. Wynika to z polepszenia warunków pęcznienia PP_w-i w porównaniu z próbkami spęcznianymi tylko w MMA (próbki 8 i 9).

Wszystkie te zabiegi pozwoliły na uzyskanie interpolimerów PP_w-i/PS (sieć 1//sieć 2) o maksymalnej zawartości 16,9% mas. PS w wyniku jednokrotnej interpolimeryzacji i 21,9% mas — w wyniku dwukrotnej interpolimeryzacji. Odpowiednio, interpolimery PP_w-i/PMMA (sieć 1//sieć 2) zawierały 19,4 i 23,9% mas. PMMA.

Po uwzględnieniu stopnia krystaliczności PP_w-i w interpolimerach (ok. 0,61) maksymalne zawartości PS wynosiły — 43,3 i 56,2% mas, a PMMA — 49,7 i 61,3% mas.

O ile maksymalna zawartość PS w warunkach jednokrotnej interpolimeryzacji była prawie równa wartości spodziewanej na podstawie pęcznienia równowagowego (16,9% mas.), to zawartość PMMA była od niej (10,1% mas.) prawie dwukrotnie większa (rys. 1, tabela 3). Było to spowodowane częściową polimeryzacją MMA PP_w-i przebiegającą już w trakcie pęcznienia.

Charakterystyka interpolimerów

Tabela 4 przedstawia właściwości wybranych próbek interpolimerów sieć 1//sieć 2 (PP_w-i//PS) o wzrastającej zawartości PS. Widoczne jest zwiększanie się gęstości próbek w miarę wprowadzania tego polimeru do sieci 1 (gęstość wyjściowej sieci 1 = 0,914 g/cm³, por. tabela 1). Natomiast wartość temperatury topnienia maleje wraz ze zwiększaniem się zawartości PS, co może świadczyć o zmniejszaniu się średniego wymiaru krystalitów PP_w-i w wyniku zaburzeń w strukturze, wywołanych interpolimeryzacją i obecnością PS w sieci 1. Stopień krystaliczności jest, praktycznie biorąc, nie-

T a b e l a 4. Właściwości interpolimerów — sieć 1//sieć 2 (PP_w-i//PS)

T a b l e 4. Properties of PP_w-i//PS network 1//network 2 interpolymers

Właściwość	Nr próbki wg tabeli 3				
	6	5	4	1 ¹⁾	2 ²⁾
Zawartość PS, % mas. ³⁾	6,3/16,6	8,7/22,3	12,3/31,5	16,9/41,2	21,9/53,4
Gęstość, g/cm ³	0,915	0,915	0,918	0,920	0,938
Temperatura topnienia, °C ⁴⁾	164	162	159	157	150
Stopień krystaliczności, % ⁵⁾	62	61	61	59	59
Moduł elastyczności, MPa	1050	985	1020	1230	1500
Napężenie zrywające, MPa	32,0	30,0	31,5	38,5	41,7
Wydłużenie względne przy zerwaniu, %	160	130	110	60	50

¹⁾ Jednokrotna interpolimeryzacja.

²⁾ Dwukrotna interpolimeryzacja.

³⁾ Zawartość PS wzgl. PP_w-i/wzgl. PP_w-i amorficznego.

⁴⁾ Temperatura oznaczona metodą DSC.

⁵⁾ Stopień krystaliczności oznaczony metodą WAXS wzgl. PP-i w interpolimerze.

zależny od zawartości PS, aczkolwiek jest nieco mniejszy niż w przypadku wyjściowej sieci 1 (64%, tabela 1).

Interesująca była również zmiana właściwości wytrzymałościowych zachodząca w wyniku wprowadzenia PS do sieci 1. Moduł elastyczności interpolimerów o zawartości 6,3, 8,7 i 12,3% mas. względem PP_w-i (próbki 4, 5 i 6, tabela 4) był mniejszy od modułu sieci 1 (1130 MPa, tabela 1), co wskazuje na działanie PS jako nieaktywnego napelnacza. Natomiast w przypadku obecności 16,9 i 21,9% mas. PS (próbki 1 i 2) odpowiednie moduły były większe niż dla sieci 1, co świadczy o uzyskaniu ciągłości sieci 2 (PS) w układzie sieć 1//sieć 2.

T a b e l a 5. Właściwości interpolimerów — sieć 1//sieć 2 (PP_w-i//PMMA)

T a b l e 5. Properties of PP_w-i//PMMA network 1//network 2 interpolymers

Właściwość	Nr próbki wg tabeli 3			
	7 ¹⁾	7 ²⁾	9 ¹⁾	9 ²⁾
Zawartość PMMA, % mas. ³⁾	7,0/18,9	10,8/28,4	18,8/47,0	23,9/61,3
Gęstość, g/cm ³	0,916	0,916	0,920	0,929
Temperatura topnienia, °C ⁴⁾	165	165	160	157
Stopień krystaliczności, % ⁵⁾	63	62	60	61
Moduł elastyczności, MPa	1000	990	1150	1340
Napężenie zrywające, MPa	31,5	32,5	36,2	38,0
Wydłużenie względne przy zerwaniu, %	180	150	80	60

¹⁾ Jednokrotna interpolimeryzacja.

²⁾ Dwukrotna interpolimeryzacja.

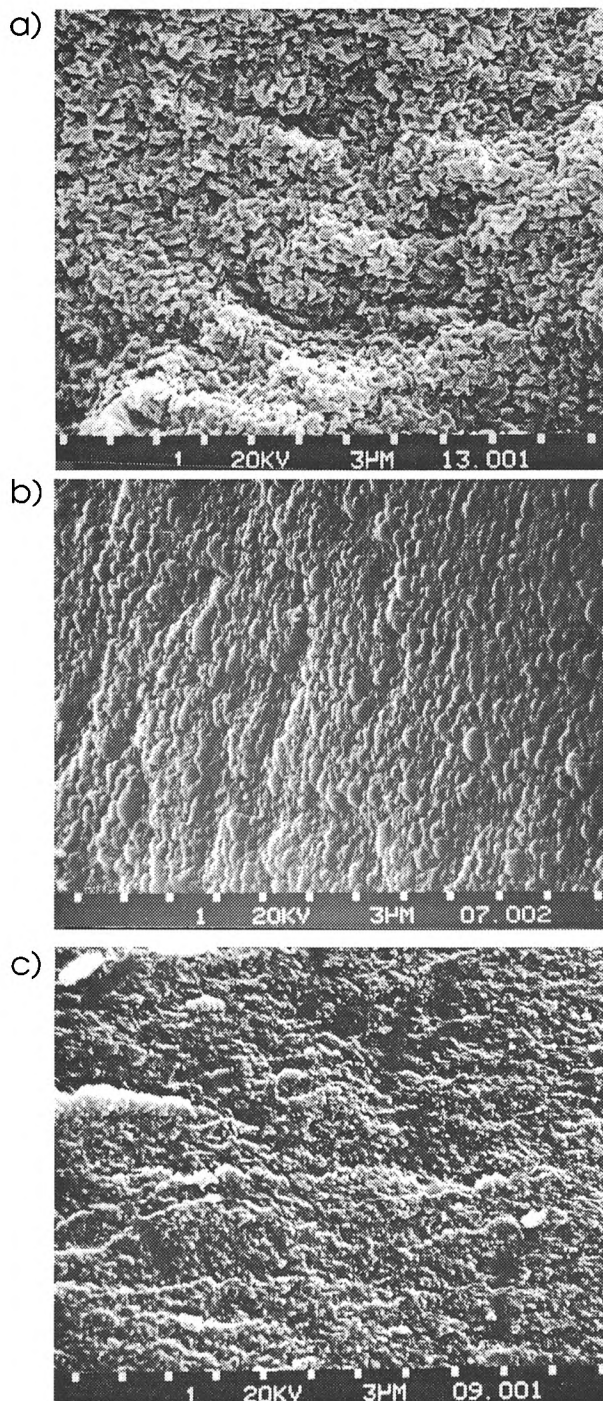
³⁾ Zawartość PMMA wzgl. PP_w-i/wzgl. PP_w-i amorficznego.

⁴⁾ Temperatura oznaczona metodą DSC.

⁵⁾ Stopień krystaliczności oznaczony metodą WAXS wzgl. PP-i w interpolimerze.

Podobnie w odniesieniu do próbek 1 i 2 zwiększało się napężenie zrywające i zmniejszało wydłużenie przy zerwaniu, gdyż PS stanowi tu fazę szklaną.

Zbliżone zależności występują w przypadku interpolimerów sieć 1//sieć 2 (PP_w-i//PMMA) (tabela 5). Gę-



Rys. 2. Mikrofotografie trawionych membran: PP_w-i (a), PP_w-i//PS o zawartości 21,9/53,4% mas. PS (b) oraz PP_w-i//PMMA o zawartości 23,9/61,3% mas. PMMA (c)
Fig. 2. Photomicrographs of etched membranes: (a) PP_w-i, (b) 21.9/53.4 PP_w-i//PS, (c) 23.9/61.3 PP_w-i//PMMA

stość zwiększa się, a wartość temperatury topnienia zmniejsza się tu wraz ze wzrostem zawartości PMMA. Stopień krystaliczności, praktycznie biorąc, nie zmieniał się. Także moduły elastyczności w przypadku małych zawartości PMMA — 7,0 i 10,8% mas. (tabela 5, próbki 7¹⁾ i 7²⁾) były mniejsze niż w przypadku sieci 1, gdy zawartość PMMA zwiększała się do 18,8 i 23,9% mas. (próbki 9¹⁾ i 9²⁾) odpowiednie wartości były także większe niż w odniesieniu do sieci, co wskazuje na ciągłość sieci 2 (PMMA). Zmiany wytrzymałościowe można tu także wytłumaczyć wprowadzeniem fazy szklistej (PMMA) oraz uzyskaniem ciągłości sieci 2 w układzie sieć 1//sieć 2.

W celu uwidocznienia struktury fazowej interpolimerów wybrane próbki membran przygotowano w sposób opisany w części doświadczalnej i wykonano ich mikrografie w skaningowym mikroskopie elektronowym (rys. 2).

Rysunek 2a przedstawia rezultat trawienia PP_w-i stężonym kwasem azotowym; amorficzna faza tego polimeru uległa tu częściowemu zniszczeniu. Obraz ten jest charakterystyczny dla polipropylenu lub polietylenu, poddanych działaniu środków silnie utleniających [16, 17].

Rysunek 2b uwidocznia mikroheterogeniczną strukturę PP_w-i//PS, w której faza PS składa się z bardzo licznych, nieco zdeformowanych sferycznych domen o względnie dużej średnicy. Nie jest tu oczywiście widoczna ciągła struktura sieci 2, lecz wydaje się, że w warunkach zawartości 53,4% mas. PS względem amorficznej fazy PP_w-i musi ona istnieć, na co wskazują omawiane uprzednio rezultaty badań właściwości wytrzymałościowych.

Podobnie struktura PP_w-i//PMMA pokazana na rys. 2c ma charakter mikroheterogeniczny. Wymiar domen PMMA jest jednak znacznie mniejszy niż domen PS, a sieć 2 może być tu również ciągła, gdyż zawartość PMMA wynosi aż 61,3% mas. w stosunku do amorficznego PP_w-i.

Różnicę w wymiarach domen w obu tych przypadkach można wytłumaczyć różnicą w mechanizmie separacji faz podczas interpolimeryzacji, pamiętając o braku mieszalności rozpatrywanych polimerów.

Przyjmuje się, że faza amorficzna tworzy płaskie, szerokie i kręte obszary pomiędzy lamelarnymi krystalitami takich polimerów jak polietylen lub PP-i, i że tylko w tych obszarach może zachodzić pęcznienie oraz interpolimeryzacja. Natomiast faza krystaliczna jest całkowicie niepenetrowalna.

Tak więc interpolimery o strukturze mikroheterogenicznej i znacznej dyspersji domen, w tym o nieciągłej strukturze fazowej (małe zawartości sieci 2) lub o ciągłej strukturze fazowej (duże zawartości sieci 2), tworzyły się i były zlokalizowane wyłącznie w fazie amorficznej PP_w-i.

Na podstawie powyższego można przyjąć, że także transport par wybranych związków organicznych zachodzi poprzez tak uzyskane struktury.

Właściwości transportowe membran

Sposób badania transportu par tych związków (*n*-heksanu, benzenu, octanu etylu, chloroformu i acetonu) poprzez wybrane próbki z PP_w-i (grubość 0,007±0,0005 cm) i interpolimerów (grubość 0,008±0,0005 cm) opisano już w części doświadczalnej.

Określone właściwości transportowe membran z PP_w-i oraz interpolimerów sieć 1//sieć 2 (PP_w-i//PS) (szybkość dyfuzji *S*, przepuszczalność *K*, współczynnik dyfuzji *D* oraz czas opóźnienia *t_i*) przedstawia tabela 6.

T a b e l a 6. Właściwości transportowe sieci 1 oraz interpolimerów — sieć 1//sieć 2 (PP_w-i//PS)¹⁾

T a b l e 6. Transport properties of network 1 and PP_w-i//PS network 1//network 2 interpolymers

Parametry transportu	Nr próbki wg tabeli 2 i zawartość PS, % mas.			
	PP _w -i	6 ^{**)}	4	2 ^{***)}
		6,3/16,6	12,3/31,5	21,9/53,4
<i>n</i> -heksan ($\delta = 14,5 \text{ MPa}^{1/2}$)				
<i>t_i</i> , s	6100	7500	10 300	11 100
<i>S</i> , mmol/h	0,138	0,123	0,079	0,070
<i>K</i> , mmol/h · cm ²	0,044	0,039	0,025	0,022
<i>D</i> · 10 ⁻¹⁰ , cm ² /s	17,49	14,22	11,36	8,95
benzen ($\delta = 18,0 \text{ MPa}^{1/2}$)				
<i>t_i</i> , s	10 700	9700	7600	7400
<i>S</i> , mmol/h	0,110	0,168	0,367	0,409
<i>K</i> , mmol/h · cm ²	0,035	0,053	0,117	0,130
<i>D</i> · 10 ⁻¹⁰ , cm ² /s	9,97	11,27	14,62	15,10
octan etylu ($\delta = 18,2 \text{ MPa}^{1/2}$)				
<i>t_i</i> , s	0	11 900	10 800	10 600
<i>S</i> , mmol/h	0	0,020	0,032	0,075
<i>K</i> , mmol/h · cm ²	0	0,006	0,010	0,024
<i>D</i> · 10 ⁻¹⁰ , cm ² /s	0	8,74	9,88	10,00
aceton ($\delta = 19,5 \text{ MPa}^{1/2}$)				
<i>t_i</i> , s	0	13 700	13 100	13 100
<i>S</i> , mmol/h	0	0,015	0,013	0,022
<i>K</i> , mmol/h · cm ²	0	0,005	0,004	0,007
<i>D</i> · 10 ⁻¹⁰ , cm ² /s	0	7,40	8,14	8,35

¹⁾ $\delta_{\text{PP-i}} = 16,2 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_{\text{PS}} = 18,2 \text{ MPa}^{1/2}$.

^{**) Jednokrotna interpolimeryzacja.}

^{***) Dwukrotna interpolimeryzacja.}

Wydaje się, że właściwości transportowe membran z PP_w-i, które były następnie porównywane z właściwościami membran z interpolimerów, zależą w pierwszym przybliżeniu od różnicy parametrów rozpuszczalności PP-i i badanych rozpuszczalników oraz polarności tych ostatnich. Tak więc pary *n*-heksanu i benzenu przenikały przez membrany z PP_w-i, a wartości *S* i *K* wynosiły odpowiednio 0,138 i 0,110 mmol/h oraz 0,044 i 0,035 mmol/h · cm², podczas gdy pary octanu etylu i

acetonu nie były transportowane w warunkach i czasie trwania pomiarów (temp. 25°C, 6 h).

W przypadku transportu par badanych rozpuszczalników przez membrany z interpolimerów o wzrastającej zawartości PS, to w odniesieniu do *n*-heksanu wartości *t_i*, zwiększały się, a *D* — zmniejszały, co wskazuje na zmniejszenie się rozpuszczalności tego penetranta w badanych próbkach w porównaniu z membranami z PP_w-i. Podobnie wartości *S* i *K* malały i były mniejsze niż w odniesieniu do PP_w-i. Znaczna różnica parametrów rozpuszczalności *n*-heksanu ($\delta = 14,5 \text{ MPa}^{1/2}$) i PS ($\delta = 18,2 \text{ MPa}^{1/2}$) w pełni wyjaśnia uzyskane rezultaty pomiarów.

Inaczej natomiast wygląda sytuacja w przypadku benzenu: wartość *t_i* zmniejszała się, *D* — zwiększała się, a wartości *S* i *K* znacznie zwiększały się w porównaniu z transportem przez membrany PP_w-i. Przyczynę tego stanowi znikoma różnica parametrów rozpuszczalności PS i benzenu.

W przypadku octanu etylu i acetonu wprowadzenie PS do PP_w-i w wyniku interpolimeryzacji *S* powodowało, że pary tych rozpuszczalników były transportowane przez membrany z interpolimerów, podczas gdy nie były one w ogóle transportowane przez membrany z PP_w-i. Wartości *S* i *K* zwiększały się tu w miarę zwiększania się zawartości PS, jednak współczynniki dyfuzji *D* były mniejsze niż w przypadku pozostałych penetrantów. Oba te związki, mimo ich polarności, są dobrymi rozpuszczalnikami PS, co tłumaczy przenikanie przez badane membrany.

Właściwości transportowe membran z PP_w-i oraz interpolimerów sieć 1//sieć 2 (PP_w-i//PMMA) zawiera tabela 7. Oprócz właściwości transportowych membran z PP_w-i z tabeli 6 przedstawiliśmy tu dane dotyczące par chloroformu. Odpowiednie wartości *S* i *K* są tu ok. pięciokrotnie większe niż w przypadku *n*-heksanu i benzenu. Widoczne jest więc, że w celu wytłumaczenia transportu par badanych rozpuszczalników przez PP_w-i nie jest wystarczająca analiza parametrów rozpuszczalności, lecz należy także brać pod uwagę kształt cząsteczki i wartość jej ciężaru cząsteczkowego.

Obecność PMMA w sieci 1 wpływa na właściwości transportowe membran z interpolimerów w sposób wyraźniejszy niż to obserwowano w przypadku PS. Transport *n*-heksanu przez próbkę o małej zawartości PMMA (próbka 7) jest nieoczekiwanie większy niż w odniesieniu do PP_w-i. Wydaje się, że stanowi to wynik nieciągłości sieci 2 oraz transportu poprzez przestrzenie międzycząsteczkowe. Natomiast w przypadku próbek o większej zawartości PMMA (próbki 8 i 11) wartość przenikania zmniejszała się zgodnie z przewidywaniami opartymi na podstawie dużej różnicy parametrów rozpuszczalności.

Jak już wiadomo, pary octanu etylu nie były transportowane przez PP_w-i. Po wprowadzeniu PMMA przenikały one w niewielkim stopniu poprzez interpolimery, niezależnie od zawartości sieci 2, mimo że parametry rozpuszczalności PMMA i octanu etylu są prawie identyczne.

T a b e l a 7. Właściwości transportowe sieci 1 oraz interpolimerów — sieć 1//sieć 2 (PP_w-i//PMMA)¹⁾

T a b l e 7. Transport properties of network 1 and PP_w-i//PMMA network 1//network 2 interpolymers

Parametry transportu	Nr próbki wg tabeli 2 i zawartość PMMA, % mas.			
	PP _w -i	7 ^{*)} 7,0/18,9	8 ^{**)} 12,6/31,5	11 ^{**)} 19,4/49,7
<i>n</i> -heksan ($\delta = 14,5 \text{ MPa}^{1/2}$)				
<i>t_i</i> , s	6100	6200	8500	13 800
<i>S</i> , mmol/h	0,138	0,204	0,114	0,031
<i>K</i> , mmol/h · cm ²	0,044	0,065	0,036	0,010
<i>D</i> · 10 ⁻¹⁰ , cm ² /s	17,49	17,60	12,54	8,32
octan etylu ($\delta = 18,2 \text{ MPa}^{1/2}$)				
<i>t_i</i> , s	0	10 000	13 000	12 300
<i>S</i> , mmol/h	0	0,026	0,020	0,023
<i>K</i> , mmol/h · cm ²	0	0,008	0,006	0,007
<i>D</i> · 10 ⁻¹⁰ , cm ² /s	0	11,48	8,21	9,11
chloroform ($\delta = 18,4 \text{ MPa}^{1/2}$)				
<i>t_i</i> , s	6600	6000	5800	5500
<i>S</i> , mmol/h	0,656	0,858	0,928	1,307
<i>K</i> , mmol/h · cm ²	0,209	0,273	0,295	0,416
<i>D</i> · 10 ⁻¹⁰ , cm ² /s	16,30	17,67	19,32	20,80
aceton ($\delta = 19,5 \text{ MPa}^{1/2}$)				
<i>t_i</i> , s	0	7800	9000	13 000
<i>S</i> , mmol/h	0	0,031	0,129	0,243
<i>K</i> , mmol/h · cm ²	0	0,010	0,041	0,077
<i>D</i> · 10 ⁻¹⁰ , cm ² /s	0	13,34	13,00	8,21

¹⁾ $\delta_{\text{PP-i}} = 16,2 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_{\text{PMMA}} = 18,4 \text{ MPa}^{1/2}$.

^{**) Jednokrotna interpolimeryzacja.}

^{***) Dwukrotna interpolimeryzacja.}

Pary chloroformu są bardzo dobrze przenoszone przez oba rodzaje membran. Wartości *S* i *K* zwiększają się znacznie wraz z zawartością PMMA i w przypadku próbki 11 są prawie dwukrotnie większe niż próbki PP_w-i. Wydaje się, że istotna jest tu mała różnica parametrów rozpuszczalności PMMA—chloroform, a także kształt cząsteczki i jej ciężar cząsteczkowy.

Zależność transportu od polarnego charakteru rozpuszczalnika, mimo dużej różnicy parametrów rozpuszczalności, widoczna jest zwłaszcza w odniesieniu do par acetonu. Pary te nie były przenoszone przez PP_w-i, ale po wprowadzeniu PMMA transport się pojawił. W przypadku próbki 7 o małej zawartości sieci 2 był on mały, ale gwałtownie zwiększał się, osiągając w badaniu próbki 11 wartości *S* i *K* — ok. 8-krotnie większe niż próbki 7.

PODSUMOWANIE

Wprowadzenie znacznych ilości PS i PMMA do sieci PP_w-i w wyniku interpolimeryzacji było możliwe mimo dużego stopnia krystaliczności tego ostatniego polime-

ru, dzięki opracowaniu sposobu stabilizacji monomerów podczas spęczniania w wysokiej temperaturze oraz użyciu obojętnego rozpuszczalnika (toluenu).

Uzyskane interpolimery w postaci cienkich membran mają strukturę mikroheterogeniczną, przy czym wymiary domen PS są znacznie większe niż domen PMMA.

Wyniki pomiarów wytrzymałościowych i badanie transportu par wybranych związków organicznych wskazują, że interpolimery o małej zawartości PS lub PMMA (sieci 2) mają strukturę fazową nieciągłą, podczas gdy zawierające 25–30% mas. sieci 2 tworzą fazę ciągłą, co wyraźnie wpływa na charakter i parametry tego transportu.

Transport przez membrany z interpolimerów różni się od transportu przez membrany z PP_w-i. Wprowadzenie PS albo PMMA powoduje więc przenikanie par octanu etylu i acetonu, które nie są transportowane przez PP_w-i, a także wywołuje znaczne różnice w transporcie par pozostałych penetrantów. To zróżnicowanie właściwości transportowych może zostać wykorzystane do usuwania i rozdzielania niektórych związków organicznych w fazie parowej.

Praca finansowana przez Komitet Badań Naukowych — grant Nr 7 S205 041 04.

LITERATURA

1. Ochiai H., Gekko K., Yamamura H.: *J. Polym. Sci., P-A-2* 1971, 9, 1629.

2. Fleischer G.: *Coll. Polym. Sci.* 1984, 262, 919.
3. Vittoria V.: *Macromolecules* 1990, 23, 1507.
4. Hong S.-U., Duda J. L.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, 65, 51.
5. Matsumoto K., Ishii K., Kuroda T., Inoue K., Iwama A.: *Polym. J.* 1991, 23, 491.
6. Nitsche V., Ohlrogge K., Sturken K.: *Chem. Ing. Tech.* 1998, 70, 512.
7. Katalog produktów firmy "Petrochemia Płock" SA, 1995.
8. Żuchowska D.: "Polimery konstrukcyjne. Wprowadzenie do technologii i stosowania", WNT, Warszawa 1995.
9. Peterlin A.: *Pure Appl. Chem.* 1974, 39, 239.
10. Frisch H. L.: *Polym. J.* 1991, 23, 445.
11. Hedenqvist M., Gedde U. W.: *Prog. Polym. Sci.* 1996, 21, 299.
12. Guo C. J., De Kee D., Harrison B.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1995, 56, 823.
13. Barton A. F. M.: *Chem. Revs.* 1975, 75, 731.
14. Rabek J. F.: "Experimental Methods in Polymer Chemistry", J. Wiley & Sons, Chichester — Nowy Jork — Brisbane — Toronto 1980.
15. Sperling L. H.: "Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials", Plenum Press, Nowy Jork 1981.
16. Pascale J. V., Rentzepis P. M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1965, 9, 2611.
17. Bag D. S., Kumar V. P., Maiti S.: *Angew. Makromol. Chem.* 1997, 249, 33.

Rapid Communications

Przypominamy P.T. Autorom, że prowadzimy w naszym czasopiśmie dział typu **Rapid Communications**. Publikujemy w nim, **wyłącznie w języku angielskim, krótkie** (3–4 strony maszynopisu i ewentualnie 2–3 rysunki lub tabele) **prace oryginalne**, którym gwarantujemy szybką ścieżkę druku, co oznacza, że pojawią się one w czasopiśmie w okresie nieprzekraczającym 5 miesięcy od chwili ich otrzymania przez redakcję.