

УДК 577.352.4

ПОЛУЧЕНИЕ МЕМБРАН ИЗ СВМПЭ МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКИ ИНДУЦИРОВАННОГО ФАЗОВОГО РАСПАДА: ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ УДАЛЕНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА

© 2024 г. А. В. Баско¹*, М. Ю. Юров¹, Т. Н. Лебедева¹, И. В. Новиков¹,
А. А. Юшкин², А. В. Волков², К. В. Почивалов¹

¹Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

*e-mail: avb@isc-ras.ru; basko-andrey@mail.ru

Поступила в редакцию 30.10.24

После доработки 25.11.24

Принята к публикации 04.12.24

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) является перспективным материалом для получения мембран. В данной работе показано, что метод термически индуцированного фазового распада (ТИФР) может быть использован для получения СВМПЭ мембран из смеси этого полимера с декалином. Важно, что мембраны получали без традиционно используемой дополнительно вытяжки пленок, но с использованием различных способов удаления декалина: сушкой образца на воздухе при комнатной температуре или предварительной экстракцией в изопропанол в течение различного времени с последующей сушкой на воздухе. Показано, что первый способ удаления растворителя приводит к значительной усадке и, соответственно, к получению мембран с пористостью ~24%, проницаемостью изопропанола ~150 л/м² ч атм, точкой пузырька ~1.7 атм и прочностью ~8.6 МПа. Структура и свойства образцов, полученных с использованием второго способа, зависят от длительности стадии экстракции. Установлено, что уменьшение времени экстракции с 24 до 1 часа приводит к уменьшению пористости мембран (с ~86 до ~81%) и проницаемости (с ~1700 до ~1550 л/м² ч атм), увеличению прочности (с ~0.73 до ~0.92 МПа), но при этом удлинение при разрыве (~280%), температура плавления (~136.5°С) и степень кристалличности (~82%) остаются практически без изменений. Обсуждены основные причины указанного выше изменения свойств мембран. Таким образом, контроль условий удаления растворителя позволяет регулировать структуру, физико-механические и транспортные свойства мембран.

Ключевые слова: сверхвысокомолекулярный полиэтилен, термически индуцированный фазовый распад, пористая структура, эксплуатационные свойства мембран

DOI: 10.31857/S2218117224060018, **EDN:** MBSSPE

ВВЕДЕНИЕ

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен в последние годы привлекает все больше внимания как перспективный материал для создания микро- и ультрафильтрационных мембран. В силу его высокой прочности, устойчивости к истиранию и других характеристик, он выгодным образом отличается от других полиолефинов [1]. При этом, как и полиэтилены низкой и высокой плотности, полипропилен, полибутилен и др., он обладает высокой термостабильностью и отличной химической стойкостью по отношению к полярным растворителям даже при повышенных температурах [2].

Однако высокая молекулярная масса (в литературе принято называть сверхвысокомолекулярными полимеры с молекулярной массой выше 10⁶ г/моль [3]) обеспечивая улучшенные эксплуатационные свойства изделий, осложняет его переработку из-за высокой вязкости расплавов и растворов. Анализ литературы показал, что в качестве растворителя для СВМПЭ более чем в 80% опубликованных работ авторы используют жидкий парафин (вазелиновое масло) и его аналоги [4–8]. В существенно меньшей степени используются алкилбензолы (в основном, ксилол) [9] и декалин [10].

Мембраны из СВМПЭ обычно получают методом двухосной вытяжки предварительно

экструдированных пленок из смесей, содержащих незначительное количество растворителя [7, 8, 11, 12]. В последнее время исследователи занимаются разработкой новых технологий получения мембран на основе СВМПЭ. Например, были предложены методы, основанные на самоорганизации полимера в структуры типа шиш-кебаб из разбавленных растворов в механическом поле [13], фильтрации частиц на подложке [14], спекания порошков [15] и т.д. При этом, насколько нам известно, в литературе отсутствуют работы, в которых мембраны из СВМПЭ были получены исключительно классическим методом термически индуцированного фазового распада (ТИФР) без последующей вытяжки предварительно экструдированных пленок. Вместе с тем отметим, что в работах [10, 16] методом ТИФР были получены капиллярно-пористые тела на основе СВМПЭ. Однако эти работы носят по сути теоретический характер, так как в них обсуждаются только результаты исследования морфологии образцов, а не механические и транспортные свойства мембран. Вероятно, это связано с возникшими у авторов сложностями при формировании плоских бездефектных образцов мембран.

Метод ТИФР заключается в приготовлении при повышенной температуре гомогенной смеси полимера с растворителем, ее формовании в тонкую монолитную пленку и последующем охлаждении с заданной скоростью. При охлаждении в зависимости от термодинамического сродства растворителя к полимеру и концентрации последнего может реализоваться фазовый распад по типу жидкость — жидкость или по типу твердое тело — жидкость. В первом случае смесь самопроизвольно превращается в эмульсию капель обедненной полимером жидкой фазы в фазе им обогащенной, после чего полимер кристаллизуется в последней, образуя матрицу мембраны с ячеистой или губчатой структурой [17]. Во втором случае полимер кристаллизуется непосредственно из однородной смеси полимера с растворителем, образуя сферолитические, листеподобные или кружевные структуры [17]. Затем растворитель удаляют из прекурсора мембраны либо за счет сушки (в том числе при пониженном давлении) либо за счет экстракции с последующей сушкой от экстрагента.

Еще в 2002 г Matsuyama с сотр. [18] впервые обратили внимание на то, что природа экстрагента оказывает существенное влияние на структуру и свойства мембран, несмотря на то, что процесс формирования кристаллической структуры завершается еще на этапе охлаждения. Ими было показано, что увеличение коэффициента поверхностного натяжения экстрагента, а также уменьшение его температуры кипения (а, следовательно, увеличение упругости паров и, соответственно, скорости испарения) приводит к уменьшению

пористости мембран. Этот экспериментальный факт трактовался как результат коллапса стенок пористой структуры в результате действия напряжений со стороны мениска экстрагента, испаряющегося из пор мембраны. Впоследствии было опубликовано большое количество работ, направленных на уменьшение влияния этого фактора на усадку при сушке и, соответственно, на свойства готовых мембран, за счет, например, постадийной экстракции в жидкостях с уменьшающимся поверхностным натяжением [19], экстрагирования растворителя сверхкритическим диоксидом углерода [20] или сублимации экстрагента или растворителя при температурах ниже температуры кристаллизации последних [21]. При этом следует подчеркнуть, что усадка и соответствующие изменения пористой структуры как таковые, на наш взгляд, не следует рассматривать исключительно как негативный фактор, поскольку управление ими может быть использовано для направленного регулирования структуры мембран, обеспечивающей их применение в различных процессах разделения.

Цель данной работы заключалась в разработке нового, основанного на классическом методе ТИФР способа получения мембран из СВМПЭ и оценке влияния условий освобождения от растворителя (сушки/экстракции) на их структуру, физико-механические и транспортные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления мембран использовали СВМПЭ (GUR 4120, Celanese) с температурой плавления 133.6°C , плотностью при 25°C $0.935 \pm 0.001 \text{ г см}^{-3}$ и средневесовой молекулярной массой $\sim 4.7 \cdot 10^6 \text{ г моль}^{-1}$. Детали определения характеристик полимера можно найти в нашей предыдущей статье [22]. В качестве растворителя использовали декалин (Macklin) с показателем преломления 1.475 ± 0.001 и плотностью при 25°C $0.896 \pm 0.001 \text{ г см}^{-3}$, а экстрагента — изопропанол (99.7% масс. Ekos-1, Russia) с температурой кипения 82.5°C и плотностью при 25°C 0.785 г см^{-3} . В качестве антиоксиданта использовали Evernox 10 (Everspring Chemical) без дополнительной очистки.

Перед получением опытных образцов мембран были выполнены трудоемкие предварительные эксперименты, направленные на оценку возможности получения мембран классическим методом ТИФР. Результаты этих экспериментов показали, что действительно этим методом можно получить качественные (равнотолщинные) мембраны из смесей, содержащих 1.5% масс. СВМПЭ, 98.5% масс. декалина в присутствии 1% масс. антиоксиданта.

Смесь указанного состава нагревали в бюксе до 180°C и периодически перемешивали в течение 3 ч до получения однородной вязкой жидкости. Полученную гомогенную смесь выливали на лавсановую подложку толщиной 50 мкм, размещенную на предварительно разогретом до той же температуры устройстве типа ракля и формовали в тонкую пленку путем протягивания смеси через зазор толщиной 650 мкм. Затем пленку вместе с подложкой охлаждали на воздухе и после достижения комнатной температуры (через ~35 с) либо оставляли при комнатной температуре на воздухе на 5 суток (МС), чего было достаточно для практически полного испарения декалина из прекурсора мембраны, либо переносили в экстракционную ванну с изопропанолом (модуль ванны 1:500) на 1 ч (МЭ1), 3 ч (МЭ3) или 24 ч (МЭ24) для экстракции растворителя, а затем сушили на воздухе до постоянной массы. Затем, чтобы не было сомнения в полном отсутствии даже следов растворителя в готовых мембранах, их переносили в свежую ванну с изопропанолом еще на 24 ч и высушивали на воздухе до постоянной массы.

Температуру плавления и кристаллизации полимера в смесях оценивали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе NETZSCH 204F1 Phoenix по следующей методике. Содержащую 1.5% масс. СВМПЭ и 98.5% масс. декалина смесь помещали в тигель, запрессовывали и записывали термограммы в режиме нагрев от 25°C до 180°C со скоростью 10°C/мин, выдерживали 15 минут при этой температуре, затем охлаждали с той же скоростью до 25°C, выдерживали 2 минуты и снова нагревали до 180°C. Для определения температуры плавления и степени кристалличности полимера в готовых мембранах, образцы последних помещали в тигель и нагревали от 25°C до 180°C со скоростью 10°C/мин. Прибор был откалиброван по значениям температуры плавления и энтальпии плавления дистиллированной воды (0°C; 334.5 Дж/г), индия (156.6°C; 28.45 Дж/г), олова (231.9°C; 60.56 Дж/г) и висмута (271.4°C; 54.45 Дж/г). Температуру помутнения той же смеси оценивали по методике, описанной в работе [22].

Определение механической прочности и относительного удлинения при разрыве пленок и мембран проводили на разрывной машине для испытания конструкционных материалов И11М (ООО "Точприбор-КБ") со скоростью растяжения образца 50 мм/мин. Испытанию подвергались образцы длиной 25 мм с рабочим участком 15 мм и шириной 3 мм. Среднее значение прочности рассчитывали из пяти параллельных опытов как отношение разрывного усилия к площади поперечного сечения образца, включая площадь, занимаемую порами.

Относительное удлинение при разрыве рассчитывали из тех же пяти параллельных измерений как отношение длины рабочего участка образца в точке разрыва к длине рабочего участка исходного образца, умноженное на 100%.

Изучение морфологии плоских поверхностей и поверхности скола образцов проводили с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Quattro S (Thermo Fisher Scientific, Чехия). Изображения регистрировали во вторичных электронах с использованием нижнего детектора при ускоряющем напряжении 1 кВ. Скол образца производился после его замораживания в жидком азоте. На образцы производилось напыление проводящего слоя из золота с помощью sputter coater Quorum Q150es plus.

Краевой угол смачивания мембран водой оценивали по методике, описанной в работе [23].

Пористость образцов оценивали гравиметрически. Для этого вырезали квадратный образец мембраны со стороной 50 мм, взвешивали, а пористость рассчитывали как отношение разности плотности полимера и сепаратора к плотности полимера.

Точку пузырька и производительность по чистому изопропанолу при трансмембранном давлении 1 атм мембран оценивали на лабораторной установке собственного изготовления по ГОСТ Р 50516-93. Производительность рассчитывали, как отношение объема фильтрата к произведению площади рабочего участка мембраны на время фильтрации и трансмембранное давление.

Термостабильность образцов оценивали по значению температуры, при которой образцы не претерпевали усадку. Эксперименты проводили в условиях ступенчатого повышения температуры от 60° до 140°C с шагом 20°C и выдерживанием при каждой температуре 1 час образцов размером 50×50 мм. Усадку образцов рассчитывали как отношение разности площадей исходного и претерпевшего усадку образца к исходной площади, умноженное на 100%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены ДСК-термограммы смеси СВМПЭ с декалином, содержащей 1.5% масс. полимера, полученные при втором нагревании (нижняя кривая) и первом охлаждении (верхняя кривая). Видно, что обе термограммы содержат единственный пик, отражающий тепловой эффект плавления полимера в первом случае и тепловой эффект его кристаллизации — во втором. На том же рисунке приведены значения температуры плавления полимера в смеси ($T_{пл}$), определенной по температуре максимума эндотермического пика, энтальпии плавления ($\Delta H_{пл}$), рассчитанной

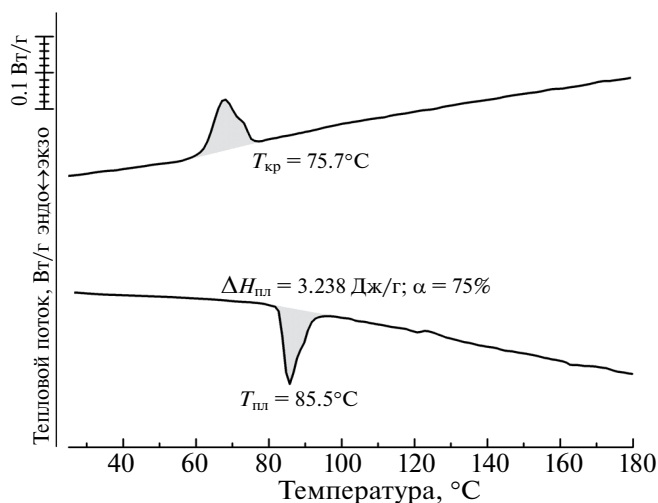


Рис. 1. ДСК-термограммы смеси СВМПЭ с декалином, содержащей 1.5% масс. полимера, полученные при втором нагревании (внизу) и первом охлаждении (вверху).

на единицу массы смеси, степени кристалличности полимера (α), рассчитанной по известному соотношению [22] и температуры кристаллизации полимера в смеси ($T_{кр}$), определенной по температуре начала экзотермического пика.

Определенная методом точек помутнения температура помутнения 74.5°C практически совпадает с определенной методом ДСК температурой начала кристаллизации полимера. Это означает, что фазовый распад смеси при ее охлаждении реализуется по типу твердое тело — жидкость, то есть за счет кристаллизации полимера непосредственно из его однородной смеси с растворителем.

На рис. 2 приведены СЭМ фотографии поверхности скола образцов мембран, отличающихся условиями удаления растворителя из пор образующегося капиллярно-пористого тела. Видно, что образцы МЭ24 и МЭ3, декалин из которых был удален путем экстракции в изопропанол в течение 24 и 3 ч соответственно, имеют практически идентичную листовую структуру, возникающую, как известно [22], на стадии охлаждения в результате фазового распада по типу твердое

тело — жидкость и толщину, равную 49 ± 2 мкм. Уменьшение времени экстракции до 1 ч (образец МЭ1) приводит к заметному уменьшению толщины мембраны до 38 ± 2 мкм при сохранении общего характера морфологии (листовой структуры). Небольшое количество волокноподобных образований является артефактом скола при его получении и поэтому не характеризует истинную пористую структуру мембран. В силу того, что условия формирования мембран до стадии удаления растворителя из пор сформировавшихся капиллярно-пористых тел оставались неизменными, можно говорить, что уменьшение толщины (увеличение усадки) реализуется только на стадии сушки от экстрагента.

Наблюдаемую зависимость толщины мембраны от времени пребывания прекурсора в экстракционной ванне можно объяснить следующим образом.

После погружения охлажденного до комнатной температуры прекурсора мембраны в экстракционную ванну реализуются массообменные процессы, в результате которых находящийся в порах образца растворитель постепенно обогащается экстрагентом, а находящийся в ванне экстрагент — растворителем. Это означает, что увеличение времени пребывания прекурсора в экстракционной ванне сопровождается уменьшением концентрации декалина в растворе, находящемся в порах образца, достигая некоторого предельного (зависящего от модуля ванны) значения. Несложные расчеты показали, что в после полного смешения растворителя к экстрагентом концентрация декалина в изопропанол как в экстракционной ванне, так и внутри мембраны составит $\sim 0.2\%$ масс.

С учетом изложенного становится очевидным, что толщина мембраны (а, следовательно, ее пористость) в данном случае зависит от концентрации декалина в порах образца перед началом стадии его сушки (после извлечения из экстракционной ванны): чем больше эта концентрация, тем меньше толщина мембраны (больше усадка). Равенство значений толщины и пористости образцов МЭ24 и МЭ3, свидетельствует о том, что для

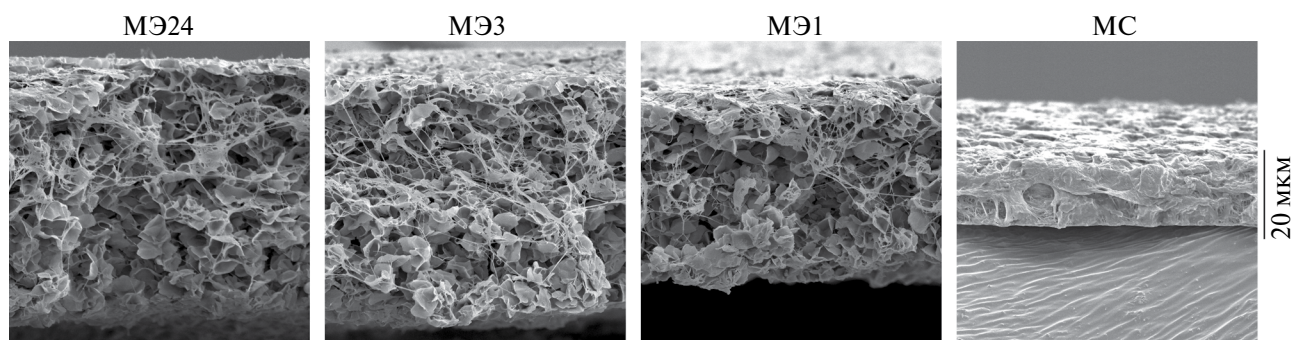


Рис. 2. РЭМ фотографии поверхности скола образцов мембран (шифр образца указан над фотографиями).

выравнивания концентраций растворителя и экстрагента по всему объему экстракционной ванны, в том числе в порах прекурсора мембраны достаточно трех часов пребывания последнего в экстракционной ванне. Меньшая толщина и пористость образца МЭ1 говорит о том, что одного часа экстракции было недостаточно для полного смешения низкомолекулярных жидкостей и, соответственно, поры мембраны на момент извлечения из экстракционной ванны содержали несколько обогащенную декалином смесь.

Усадка пористых образцов в процессе сушки, как известно [18, 24], зависит по крайней мере от двух факторов: глубины релаксации внутренних напряжений в проходных цепях полимерной матрицы и схлопывания пор за счет действия сил поверхностного натяжения со стороны мениска испаряющейся из пор жидкости.

Как следует из справочных данных [25, 26] давление насыщенного пара при 20°C изопропанола составляет 4400 Па, а декалина — 127 Па. Из общих соображений ясно, что столь существенное (в ~35 раз) отличие приводит к тому, что даже из очень разбавленных растворов декалина в изопропанол сначала испаряется последний. В результате на поздних этапах сушки в порах остается практически чистый декалин, который, с одной стороны, имеет более высокий коэффициент поверхностного натяжения (31.2 мН/м [27]) по сравнению с изопропанолом (21 мН/м [28]), а, с другой стороны, в отсутствие изопропанола вызывает набухание полимерной матрицы, тем самым облегчая релаксационные процессы. Степень влияния этих факторов на усадку мембран зависит от абсолютного количества декалина

в порах на момент извлечения мембраны из экстракционной ванны, которое было для образца МЭ1 было несколько выше, чем для образцов МЭ24 и МЭ3.

Очевидно, что при удалении растворителя из образца путем его сушки на воздухе (без промежуточной стадии экстракции) роль действия сил поверхностного натяжения и облегчения релаксации пористой структуры резко возрастает, что приводит к существенно большей усадке образца МС по сравнению с другими образцами.

Из анализа данных, приведенных на рис. 2 следует, что, изменяя условия удаления растворителя (например, за счет изменения длительности экстрагирования или за счет изменения жесткости экстрагента в результате добавления к нему растворителя), можно регулировать структуру и свойства мембран.

На рис. 3 приведены РЭМ фотографии поверхностей образцов мембран. Видно, что образцы, экстрагированные в изопропанол имеют практически идентичную структуру поверхностей. Образец же, который освобождали от растворителя путем испарения на воздухе, имеет намного меньшую пористость обеих поверхностей, что хорошо согласуется с данными, показанными на рис. 2.

В табл. 1 приведены результаты оценки свойств опытных образцов мембран: значения пористости, прочности и относительного удлинения при разрыве, точки пузырька, производительности по чистому изопропанолу, температуры плавления, степени кристалличности, краевого угла смачивания водой и температурной зависимостью усадки готовых мембран.

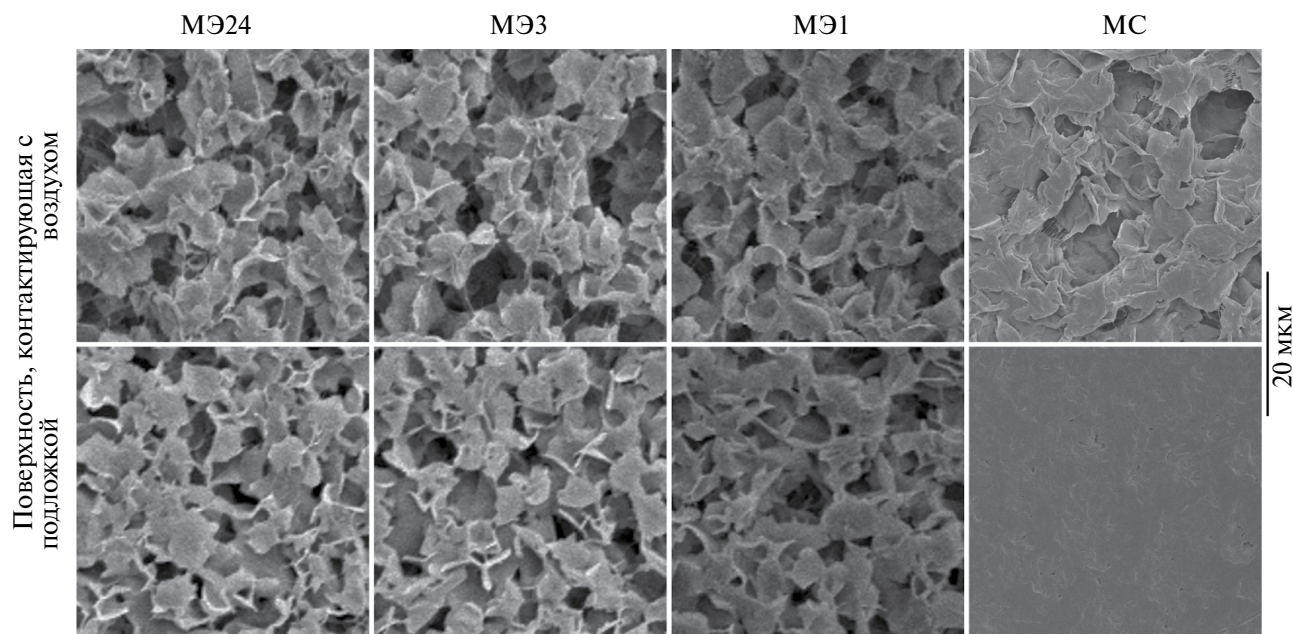


Рис. 3. РЭМ фотографии поверхностей образцов мембран (шифр образца указан над фотографиями).

Таблица 1. Характеристики мембран

Образец	МЭ24	МЭ3	МЭ1	МС
Пористость, %	86 ± 3	86 ± 3	81 ± 2	24 ± 1
Прочность, МПа	0.73 ± 0.08	0.76 ± 0.07	0.92 ± 0.05	8.6 ± 1.0
Относительное удлинение при разрыве, %	300 ± 30	280 ± 30	260 ± 30	310 ± 40
Точка пузырька, атм.	1.30 ± 0.05	1.30 ± 0.05	1.30 ± 0.05	1.7 ± 0.05
Производительность по чистому изопропанолу, л/м ² ч атм	1700 ± 100	1700 ± 100	1550 ± 100	150 ± 10
Температура плавления, °С	136.5	136.3	136.4	136.2
Степень кристалличности, %	83	83	81	82
Краевой угол смачивания водой поверхности, контактирующей с воздухом, °	111 ± 2	110 ± 2	110 ± 2	90 ± 2
Краевой угол смачивания водой поверхности, контактирующей с подложкой, °	96 ± 2	96 ± 2	96 ± 2	76 ± 2
Усадка при 60°С, %	0	0	0	0
Усадка при 80°С, %	0	0	0	0
Усадка при 100°С, %	1.2 ± 0.1	1.2 ± 0.1	1.2 ± 0.1	1.2 ± 0.1
Усадка при 120°С, %	2.5 ± 0.1	2.5 ± 0.1	2.5 ± 0.1	2.5 ± 0.1

Изложенные выше представления о влиянии способа удаления растворителя из прекурсора мембраны на толщину (усадку) мембран хорошо согласуются с наблюдаемой тенденцией изменения пористости образцов. Из цифр, приведенных в таблице видно, что пористость образцов МЭ24 и МЭ3 практически совпадает, пористость образца МЭ1 немного ниже в результате большей усадки при сушке на воздухе, а пористость образца МС значительно ниже.

Освобожденные от растворителя путем экстракции мембраны имеют относительно невысокую прочность (менее 1 МПа), что связано с высокими значениями пористости этих образцов. При уменьшении пористости прочность возрастает и, для образца МС, достигает почти 10 МПа. При этом относительное удлинение при разрыве образцов в пределах погрешности совпадает для всех образцов. Это означает, что на возникшую на стадиях охлаждения и экстракции дефектность исходной структуры не влияет усадка на стадии сушки от экстрагента (образцов МЭ24, МЭ3 и МЭ1) или удаления растворителя на воздухе (МС).

Точка пузырька, характеризующая наибольший размер проходных пор (чем выше точка пузырька, тем ниже размер пор), совпадает для экстрагированных образцов мембран и заметно выше для образца, полученного путем сушки от растворителя на воздухе. Учитывая значения пористости образцов и данные РЭМ, это вполне ожидаемо. Практически совпадают и значения производительности экстрагированных образцов, тогда как образец МС

имеет значение производительности на порядок ниже. Однако, учитывая значение точки пузырька этого образца, он имеет значительно меньший размер проходных пор и, соответственно, может быть использован для фильтрации жидкостей от более мелких примесей.

На рис. 4 приведены ДСК-термограммы образцов мембран, а результаты их анализа также приведены в табл. 1. Видно, что образцы имеют практически одинаковую температуру плавления и степень кристалличности. Это служит дополнительным подтверждением того факта, что процесс формирования кристаллической структуры

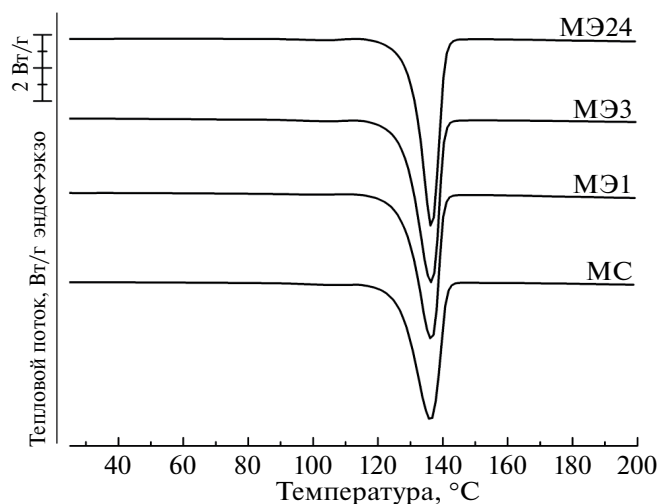


Рис. 4. ДСК термограммы образцов мембран.

завершается до начала стадии сушки образцов, а последующие изменения пористой структуры при комнатной температуре практически не меняют кристаллических свойств образца.

Значения краевого угла смачивания мембран водой уменьшаются с уменьшением пористости (шероховатости) поверхностей, как обычно для гидрофобных полимеров [29].

Результаты исследования усадки мембран в условиях ступенчатого повышения температуры показывают, что сформировавшиеся после удаления растворителя/экстрагента образцы сохраняют неизменной пористую структуру вплоть до температуры, равной 100°C, но и при повышении температуры до 120°C усадка остается незначительной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе показано, что метод термически индуцированного фазового распада (ТИФР) может быть использован для получения СВМПЭ мембран из смеси этого полимера с декалином даже без традиционно используемой дополнительно вытяжки пленок. Показано, что от способа удаления растворителя из пор капиллярно-пористого тела зависят структура, значение пористости, толщина, физико-механические и транспортные свойства мембран. В частности установлено, что удаление растворителя путем сушки на воздухе приводит к формированию тонких (~14 мкм) относительно малопористых (~24%), прочных (~8.6 МПа) мембран. Свойства и структура мембран, полученных путем удаления растворителя за счет предварительной экстракции в изопропанол и последующей сушки на воздухе зависят от длительности экстракции. Уменьшение длительности экстракции приводит к увеличению толщины и пористости мембран. При этом физико-механические и транспортные свойства остаются практически постоянными. Сделан вывод о том, что уменьшение толщины (пористости) и проницаемости мембран с ростом количества растворителя в порах перед стадией их сушки связано с более высоким коэффициентом поверхностного натяжения и величиной давления насыщенного пара декалина по сравнению с изопропанолом, что, соответственно, приводит к более активному схлопыванию пор за счет напряжений со стороны мениска испаряющейся жидкости и облегчению релаксационных процессов в более пластифицированной матрице.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 24-29-00433).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Patel K., Chikkali S.H., Sivaram S. // Progress in Polymer Science. 2020. V. 109. P. 101290.
2. Заболотнов А.С., Гостев С.С., Гудков М.В., Новокшонов Л.А., Челмодеев Р.И. // Высокомолекулярные соединения, серия А. 2023. Т. 65. С. 230. (англоязычная версия Zabolotnov A.S., Gostev S.S., Gudkov M.V., Novokshonova L.A., Chelmodeev R.I. // Polymer Science Series A. 2023. V. 65. P. 296.)
3. Bistolfi A., Giustra F., Bosco F., Sabatini L., Aprato A., Bracco P., Bellare A. // J. Orthopaedics. 2021. V. 25. P. 98.
4. Liu S., Yu W., Zhou C. // Macromolecules. 2013. V. 46. P. 6309.
5. Li N., Lu Q., Yin W., Xiao C., Li J. // J. Membrane Science. 2020. V. 595. P. 117527.
6. Sheng L., Zhang Y., Xie X., Yang L., Bai Y., Liu G., Dong H., Wang T., Huang X., He J. // Iranian Polymer J. 2022. V. 31. P. 1047.
7. Babiker D.M.D., Wan C., Mansoor B., Usha Z.R., Yu R., Habumugisha J.C., Chen W., Chen X., Li L. // Composites Part B. 2021. V. 211. P. 108658.
8. Wu Y., Yang F., Cao Y., Xiang M., Kang J., Wu T., Fu Q. // Polymer. 2021. V. 230. P. 124081.
9. Maksimkin A.V., Kharitonov A.P., Nematullov S.G., Kaloshkin S.D., Gorshenkov M.V., Chukov D.I., Shchetinin I.V. // Materials & Design. 2017. V. 115. P. 133.
10. Ding H., Tian Y., Wang L., Liu B. // J. Applied Polymer Science. 2007. V. 105. P. 3355.
11. Babiker D.M.D., Yu R., Usha Z.R., Chen W., Chen X., Li L. // Materials Today Physics. 2022. V. 23. P. 100626.
12. Li R., Gao P. // Global Challenges. 2017. V. 1. P. 1700020.
13. Quan J., Yu J., Wang Y., Hu Z. // Separation Purification Technology. 2022. V. 290. P. 120847.
14. Quan J., Yu J., Wang Y., Hu Z. // J. Membrane Science. 2022. V. 648. P. 120353.
15. Cao X., Li Y., He G. // Polymers. 2020. V. 12. P. 1335.
16. Sheng L., Du Y., Zhang H., Chen Z., Pan J., Wang T., Huang X., He J. // Polymer Bulletin. 2020. V. 77. P. 165.
17. Basko A., Pochivalov K. // Membranes. 2022. V. 12. P. 1137.
18. Matsuyama H., Kim M.M., Lloyd D.R. // J. Membrane Science. 2002. V. 204. P. 413.
19. Quan J., Song Q., Yu J., Wang Y., Zhu J., Hu Z. // Advanced Fiber Materials. 2022. V. 4. P. 235.
20. Zhang C.F., Zhu B.K., Ji G.L., Xu Y.Y. // J. Applied Polymer Science. 2006. V. 103. P. 1632.
21. Huang T., Song J., He S., Li T., Li X.M., He T. // J. Membrane Science. 2019. V. 589. P. 117273.

22. Basko A.V., Lebedeva T.N., Yurov M.Y., Zabolotnov A.S., Gostev S.S., Gusarov S.S., Pochivalov K.V. // *Thermochimica Acta*. 2024. V. 738. P. 179787.
23. Pochivalov K., Basko A., Yurov M., Lebedeva T., Shalygin M., Lavrentyev V., Yushkin A., Anokhina T., Volkov A. // *J. Membrane Science*. 2024. V. 703. P. 122839.
24. Koyama T., Tanaka H. // *Physical review E*. 2018. V. 98. P. 062617.
25. ILO-WHO International Chemical Safety Card for DECAHYDRONAPHTHALENE (cis/trans isomer mixture). ICSC: 1548 (October 2004).
26. ILO-WHO International Chemical Safety Card for ISOPROPYL ALCOHOL. ICSC: 0554 (July 2020).
27. Khalil K., Dupuis D. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1998. V. 145. P. 1.
28. Bartus C.P., Hegedus T., Kozma G., Szenti I., Vajtal R., Konya Z., Kukovecz A. // *J. Molecular Structure*. 2022. V. 1260. P. 132862.
29. Кравец Л.И., Алтынов В.А., Ярмоленко М.А., Гайнутдинов Р.В., Сатulu В., Миту Б., Динеску Г. // *Мембраны и Мембранные Технологии*. 2022. Т. 4. С. 151. (англоязычная версия *Kravets L.I., Altynov V.A., Yarmolenko M.A., Gainutdinov R.V., Satulu D., Mitu B., Dinescu G.* // *Membranes Membrane Technologies*. 2022. V. 4. P. 133.)

Preparation of UHMWPE Membranes via Thermally Induced Phase Separation: Effect of Solvent Removal Conditions on Structure and Properties

A. V. Basko¹*, M. Yu. Yurov¹, T. N. Lebedeva¹, I. V. Novikov¹, A. A. Yushkin²,
A. V. Volkov², K. V. Pochivalov¹

¹G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, 153031, Russian Federation

²A. V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russian Federation

*e-mail: avb@isc-ras.ru; basko-andrey@mail.ru

Due to its high mechanical strength and other outstanding properties the ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) is a promising material for membrane preparation. In this work, it was shown that thermally induced phase separation (TIPS) method can be used for preparation of UHMWPE membranes from a mixture of this polymer with decalin even without subsequent drawing of the films. Two ways of decalin removal from the membrane precursor were used: drying from solvent at ambient conditions and extraction into iso-propanol with subsequent drying in air. It was shown that the former way leads to significant shrinkage and thus to membranes with a thickness of ~14 μm , porosity of ~24%, permeance of ~150 $\text{l/m}^2 \text{ h bar}$, bubble point of ~1.7 bar and tensile strength of ~8.6 MPa. The structure and properties of the samples prepared using the latter way of decalin removal depend on the duration of the extraction stage. It was established that the decrease of extraction time from 24 to 1 hour results in a decrease of membrane porosity (from ~86 to ~81%) and permeance (from ~1700 to ~1550 $\text{l/m}^2 \text{ h bar}$), and an increase of tensile strength (from ~0.73 to ~0.92 MPa), while elongation at break (~280%), melting temperature (~136.5°C) and crystallinity degree (~82%) remain almost unchanged. The main reasons for the observed tendencies are discussed. The obtained data showed that changing the conditions of solvent removal may be used as an effective method of controlling the structure, physico-mechanical and transport properties of the membranes.

Keywords: ultra-high molecular weight polyethylene, thermally induced phase separation, porous structure, membrane performance