

Изобретение относится к области получения микропористых материалов из термопластов, которые могут быть использованы, например, в качестве микрофильтров в химической, медицинской, микробиологической и других отраслях промышленности.

Широкое распространение получили микрофилтрационные и другие пористые мембраны из термопластичных полимеров. Композиция для получения пористых материалов включает органический наполнитель, например, стеарат кальция, смешанный с термопластичным полимером при температуре выше температуры плавления полимера и ниже температуры плавления наполнителя, которые сформованы в виде пленки при температуре выше температур плавления полимера и наполнителя. Пленку затем подвергают одно- или двухосному ориентированию до степени ориентирования от 2 до 10 (Заявка Японии 1 - 178533 (62 - 335186), кл. C08J9/00, B29C55/02, 1989). В связи с тем, что при ориентации полимер вытягивается, а наполнитель нет, частички последнего служат центрами порообразования. Образовавшаяся структура, низкая растворимость данного наполнителя в органических растворителях и нерастворимость последнего в воде затрудняет вымывание его из пленки, а присутствие наполнителя в пленке снижает пористость. Кроме того, отколовшиеся от него при фильтровании частицы могут удаляться из пленки, что приводит к нерегулируемому увеличению пор и загрязнению фильтрата. Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к заявляемому техническому решению является композиция для получения пористого материала, включающая термопластичный полимер и твердый органический наполнитель с температурой плавления, соответствующей температуре переработки расплава полимера (Заявка Японии 1 - 103634, кл. C08J9/26, H01G9/00, 1988). В качестве термопластичного полимера используют порошкообразный полипропилен, а в качестве твердого органического наполнителя - полярное соединение, например, дициклогексилфталат. Указанную композицию нагревают и полученный расплав экструдируют в виде пленки при температуре, превышающей температуру плавления компонентов. Полученную пленку затем обрабатывают органическим растворителем для извлечения наполнителя и получения в ней пор.

Данная композиция позволяет по сравнению с аналогом регулировать размер получаемых впоследствии пор в процессе переработки, например, варьируя скорость сдвига в смесительной зоне экструдера. Однако в связи со значительной разницей молекулярных масс полимера и наполнителя (у последнего $M = 200 - 1000$) и вязкости их расплавов очень трудно достичь гомогенности расплавленной композиции и, следовательно, равномерности пор конечного продукта. Наконец, использование органического растворителя в качестве экстрагента для извлечения из пленки наполнителя не только предполагает необходимость его использования, но и сложную аппаратуру для регенерации как органического растворителя, так и наполнителя.

В основу заявляемого изобретения

поставлена задача создания композиции для получения пористого материала на основе термопластичного полимера, в котором использование водорастворимого наполнителя обеспечит получение равномерно расположенных и однородных пор заданного размера, так как молекулы предложенного для использования наполнителя состоят из сравнительно коротких цепочек, содержащих от двух до нескольких десятков звеньев-моносахаридов и сохраняющих способность плавиться под действием температуры. В то же время высокая молекулярная масса - от 300 до нескольких тысяч - способствует высокой вязкости их расплава. За счет этого повышается эффективность обработки жидких и газовых систем, подлежащих фильтрованию. Кроме того, использование водорастворимого твердого органического наполнителя позволит значительно снизить стоимость регенерации как наполнителя, так и растворителя (воды). При этом возможно использование традиционного, хорошо зарекомендовавшего себя оборудования, например, вакуум-выпарных аппаратов.

Близость вязкостей расплавов компонентов, входящих в композицию, обеспечивает не только гомогенность последней, но и дает возможность достаточно эффективно регулировать размер будущих пор посредством изменения сдвиговых деформаций расплава композиции, например в экструдере. Поставленная задача достигается тем, что композиция для получения пористого материала, включающая термопластичный полимер и твердый органический наполнитель с температурой плавления, соответствующей температуре переработки расплава термопластичного полимера, согласно настоящему техническому решению, в качестве твердого органического наполнителя содержит водорастворимый олигосахарид при следующем соотношении компонентов, об.%:

Олигосахарид	50 - 80
Термопластичный полимер	Остальное
Использование	водорастворимых олигосахаридов в качестве твердого термопластичного наполнителя (например, сахарозы - температура плавления 187°C, ГОСТ 21 - 78, целлобиозы - 225°C, которую получают как продукт ферментативного разложения целлюлозы) с вязкостью расплава, соизмеримой с вязкостью многих термопластичных полимеров (например, полиэтилен, полипропилен), позволяет получать расплавы композиций для получения пористого материала с равномерно распределенными компонентами, что обеспечивает необходимую равномерность пор и хорошую разделяющую способность целевого изделия.

Температура и время переработки расплава композиции при этом ограничены допустимой для сохранения требуемых свойств компонентов степенью их деструкции.

Молекулы олигосахаридов состоят из сравнительно коротких цепочек, содержащих от двух до нескольких десятков звеньев-моносахаридов и сохраняющих в отличие от полисахаридов способность плавиться под действием температуры. В то же время высокая молекулярная масса - от 300 до нескольких тысяч - способствует высокой вязкости их расплава.

Известно использование, например, в качестве наполнителя композиций для получения пористого материала одного из видов полисахаридов, в отличие от олигосахаридов, - крахмал (А.с. СССР №534813, кл. H01M2/14, 1976). Однако, имеющий длинные и разветвленные молекулы крахмал нерастворим в холодной воде, а в теплой он набухает и образует густую клейкую массу - клейстер, трудно поддающийся дальнейшей переработке. Кроме того, крахмал, как и другие полисахариды, не плавится, что не позволяет в достаточно высокой степени гомогенизировать композицию и уменьшить размеры пор.

Композицию для получения пористого материала из расплава готовили следующим образом.

Компоненты смеси загружали в экструдер и смешивали экструзионным методом при температуре, превышающей температуры их плавления, а затем полученную композицию формовали в виде пленки. После этого наполнитель вымывали водой, а пленку подвергали одноосной вытяжке. Получали мембрану пористостью 55 - 88%, средним размером пор 0,5 - 5мкм. Пористость определяли, сравнивая массы сухого образца и пропитанного смачивающей жидкостью (керосином), а размеры пор - измеряя давление продавливания пузырьков воздуха через смоченный образец.

Пример 1. Смесь порошков из 50об.% (37,5мас.%) полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) марки 20806 - 024 (ГОСТ 16337 - 77) и 50об.% (62,5об.%) сахарозы (сахар по ГОСТ 21 - 78), температура плавления 187°C, со средним размером частиц 20мкм, перерабатывали в экструдере с диаметром червяка 45мм при температуре 187°C, формовали в виде пленки, вытягивали в 3 раза, пропускали через экстрактор с водой, вымывая сахарозу, пленку сушили, вытягивали в 1,5 раза при температуре 100°C. Получали мембрану толщиной 60мкм, пористостью 55% и средним размером пор 0,8мкм.

Пример 2. Смесь из 35об.% (24мас.%) порошкообразного ПЭВП и 65об.% (76мас.%) сахарозы со средним размером частиц 0,8мм перерабатывали в экструдере с диаметром червяка 45мм при температуре 187°C, формовали в виде пленки, вытягивали в 3 раза, пропускали через экстрактор с водой, сушили, вытягивали в 1,5 раза при температуре 100°C. Получали мембрану толщиной 60мкм, пористостью 71% и средним размером пор 1мкм.

Пример 3. Смесь из 20% порошкообразного ПЭВП и 80% сахарозы со средним размером частиц 0,8мм перерабатывали в червячно-дисковом экструдере при 190°C, гранулировали, гранулы перерабатывали в червячном экструдере с диаметром червяка 45мм при 185°C, формовали в пленку, которую затем обрабатывали как в предыдущих примерах. Получали мембрану толщиной 60мкм, пористостью 85% и средним размером пор 0,5мкм.

Пример 4. Смесь из 30% гранулированного полиэтилена низкой плотности марки 15802 - 020 (ГОСТ 16338 - 85) и 70% сахарозы со средним размером частиц 20мкм перерабатывали в экструдере с диаметром червяка 45мм при 188°C и формовали в виде пленки, которую вытягивали

в 4 раза, пропускали через экстрактор с водой, сушили, вытягивали в 3,5 раза при температуре 95°C. Получали мембрану толщиной 28мкм, пористостью 77% и средним размером пор 4мкм.

Пример 5 (контрольный). Смесь из 55% порошкообразного ПЭВП и 45% сахарозы со средним размером частиц 20мкм перерабатывали, как в примере 1. Получали мембрану толщиной 60мкм, пористостью 43% и средним размером пор 0,7мкм.

Пример 6 (контрольный). Смесь из 15% порошкообразного ПЭВП и 85% сахарозы со средним диаметром частиц 20мкм перерабатывали, как в примере 3. Целостность мембраны при этом в большинстве случаев нарушалась.

Пример 7 (контрольный). Смесь из 35% порошкообразного ПЭВП и 65% сахарозы со средним размером частиц 20мкм перерабатывали в экструдере с диаметром червяка 45мм при 170°C, формовали в виде пленки, которую вытягивали в 3 раза, пропускали через экстрактор с водой, сушили, вытягивали в 1,5 раза при 100°C. Получали мембрану толщиной 60мкм, пористостью 52% и средним размером пор 6мкм.

Пример 8. Смесь из 50% порошкообразного полипропилена (ПП) марки ОЗП10 (ТУ 6 - 05 - 1105 - 73) и 50% порошка целлюлозы, температура плавления 225°C, со средним размером частиц 20мкм перерабатывали в экструдере с диаметром червяка 45мм при температуре 230°C, формовали в виде пленки, вытягивали в 3 раза, пропускали через экстрактор с водой, сушили, вытягивали в 3 раза при 130°C. Получали мембрану толщиной 34мкм, пористостью 58% и средним размером пор 0,9мкм.

Пример 9. Смесь из 25% порошкообразного полиамида марки ПА-6 (ТУ 6 - 06 - 309 - 70) и 75% целлюлозы со средним размером частиц 0,6мм перерабатывали в экструдере с диаметром червяка 45мм при температуре 227°C, формовали в виде пленки, вытягивали в 2,5 раза, пропускали через экстрактор с водой, сушили, вытягивали в 1,6 раза при 140°C. Получали мембрану толщиной 64мкм, пористостью 78% и средним размером пор 5мкм.

Пример 10. Смесь из 20% порошкообразного ПП и 80% целлюлозы со средним размером частиц 0,6мм перерабатывали в червячно-дисковом экструдере при 227°C, гранулировали, гранулы перерабатывали в червячном экструдере с диаметром червяка 45мм при 225°C, формовали в виде пленки, которую далее обрабатывали, как в примере 8. Получали мембрану толщиной 34мкм, пористостью 88% и средним размером пор 0,5мкм.

Пример 11 (контрольный). Смесь из 55% порошкообразного ПП и 45% целлюлозы со средним размером частиц 20мкм перерабатывали, как в примере 8. Получали мембрану толщиной 34мкм, пористостью 47% и средним размером пор 0,9мкм.

Пример 12 (контрольный). Смесь из 15% порошкообразного ПП и 85% целлюлозы со средним размером частиц 20мкм перерабатывали, как в примере 10. Целостность мембраны при этом во многих случаях нарушалась.

В таблице приведены параметры процесса и свойства мембран по примерам 1 - 12.

Как видно из примеров 5, 6, 7, 11 и 12, несоблюдение параметров, соответствующих

настоящему изобретению, приводит к существенному ухудшению качества получаемых пористых материалов. При количестве наполнителя, превышающем 80об.%, нарушалась сплошность полимерной фазы, в результате чего получаемый пористый материал распадался. При количестве наполнителя меньше 50% доступ к нему растворителя ухудшался и пористость получаемого материала резко снижалась. При переработке композиции при температуре ниже температуры плавления наполнителя резко ухудшались условия его диспергирования и доступа к нему растворителя, в результате чего размеры пор возрастали, а пористость снижалась.

Данная композиция позволяет получать дешевые материалы с пористостью до 88% и высокой однородностью размеров пор со средней величиной 0,5 - 5мкм.

Т а б л и ц а

Пример	Состав композиции, об. %	Т-ра перегородки, °С	Свойства мембраны	
			Пористость, %	Сред. р-р пор, мкм
1	50ПЭВП+50 сахарозы	187	55	0,8
2	35ПЭВП+50 сахарозы	187	71	1
3	20ПЭВП+80 сахарозы	190	85	0,5
4	30ПЭВП+70 сахарозы	188	77	4
5*	55ПЭВП+45 сахарозы	187	43	0,7
6*	15ПЭВП+85 сахарозы	190	—	—
7*	35ПЭВП+65 сахарозы	170	52	6
8	50ПП+50 целлобиозы	230	58	0,9
9	25ПА+75 целлобиозы	227	78	5
10	20ПП+80 целлобиозы	227	88	0,5
11*	55ПП+45 целлобиозы	230	47	0,9
12*	15ПП+85 целлобиозы	227	—	—
Прототип	35ПП+65дициклогексилфталата	180	67	3,8