

УДК 541.64:539.2

© 1989 Т. Е. Суханова, Ю. П. Кузнецов, Е. В. Кручинина,
 Н. В. Лукашева, А. В. Сидорович, В. А. Гусинская,
 З. Пельцбаэр

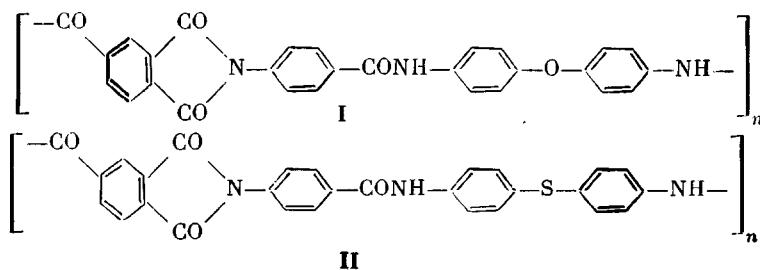
**МОРФОЛОГИЯ АСИММЕТРИЧНЫХ МЕМБРАН
 ИЗ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОИМИДОВ И ОЦЕНКА
 ИХ ТРАНСПОРТНЫХ И СЕЛЕКТИВНЫХ СВОЙСТВ
 ДЛЯ РЯДА ГАЗОВ**

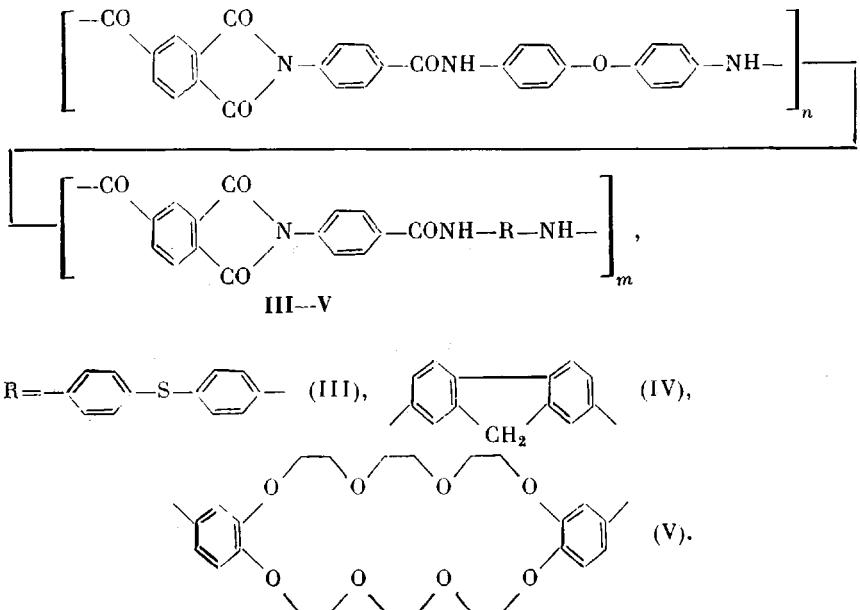
Методом сканирующей электронной микроскопии изучена морфология асимметричных мембран из ароматических полиамидоимидов. Показано, что изменение диаминной компоненты в изученном ряду сополимеров практически не влияет на морфологию полученных мембран. Характер морфологии и пористости определяется главным образом степенью «жесткости» осадительной ванны. Варьируя время предформования и условия термообработки, можно получать мембранны, обладающие оптимальными газоразделительными свойствами.

В настоящее время ведется широкий поиск полимерных материалов, перспективных для использования в качестве селективных мембран для разделения смесей газов (He/CH_4 , H_2/CH_4 , O_2/N_2 , CO_2/CH_4 и др.). Выявлен ряд жесткоцепных полимеров (полифениленоксид, ароматические полисульфонны, ПА, ПИ и др.), имеющих высокую селективность [1, 2]. Возможность практического использования этих материалов в виде тонких полимерных пленок (мембран) ограничена их низкой газопроницаемостью. Значительного повышения производительности мембран при сохранении той же селективности можно достичь специальными приемами формования. Такие мембранны (асимметричные или композитные) имеют на поверхности тонкий (<1 мкм) бездефектный диффузионный слой, в котором осуществляется процесс разделения газов, тогда как остальную часть поперечного сечения мембранны составляет пористая подложка из того же или другого полимера, выполняющая роль высокопроницаемого (не селективного) слоя, придающего мембранные необходимую механическую прочность.

Ранее в работе [3] показано, что морфология и проницаемость мембран из полиамидоимида (ПАИ) сильно зависит от природы осадителя (воды, этанола, диоксана) и режима термообработки; при прогревании до 160° происходит оплавление и исчезновение микропор, в то время как макропоры, вклад которых в удельную поверхность раздела невелик, изменяются незначительно. Мембранны этого типа пригодны для ультрафильтрации.

Цель данной работы — исследование влияния химической природы полимера, режима термообработки, времени предформования и «жесткости» осадителя на морфологию, селективность и проницаемость газоразделительных мембран из гомополимеров ПАИ-I, ПАИ-II [4] и сополимеров ПАИ-III, ПАИ-IV, ПАИ-V [5, 6]:





Асимметричные мембранны из указанных выше полимеров получали методом мокрого формования [2]. Истинный раствор полимера (10–12% в N-метилпирролидоне) отливали на стеклянные подложки. Для образования тонкого диффузионного слоя проводили предформование при повышенной температуре. Затем полученную пленку переносили в осадительную ванну с «жестким» осадителем – водой или «мягким» осадителем – бутанолом. При этом фронт осаждения идет сверху. С целью фиксации структуры и повышения селективности мембранны подвергали высокотемпературной обработке при 150, 200 и 250° в течение нескольких часов. Морфологию мембран исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-35. Перед исследованием на поверхность наносили слой золота толщиной 200 Å катодным напылением на установке фирмы «Balzers». Изучали поверхности мембран со стороны диффузионного слоя и низкотемпературные скользы, полученные в жидком азоте.

Коэффициенты газопроницаемости и селективности определяли хроматографическим способом на установке ПГД-01 при 31° и постоянном переходе давления по обе стороны мембранны 1,1 атм. В качестве исследуемых газов использовали He, N₂. Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре ДРОН-2 с использованием излучения CuK_α фильтрованного Ni.

На рис. 1 приведены микрофотографии низкотемпературных сколов мембран из ПАИ-I, полученных в «жестком» осадителе – воде до (а, б) и после (в, г) прогревания до 250°. Видно, что мембрана имеет пальцевидную структуру с бимодальным распределением по размерам пор: макропоры 10–60 мкм, вытянутые от верхней поверхности с диффузионным слоем к нижней поверхности мембранны, и микропоры 50–200 нм, пронизывающие стенки микропор и образующие сетчатую структуру. Толщина диффузионного слоя, измеренная по микрофотографиям, составляет в среднем 0,2 мкм. Поверхность мембранны неровная с бугорками и небольшим количеством пор. После прогревания до 250° (рис. 1, в, г) мембрана из ПАИ-I меняет морфологию. Толщина самой мембранны уменьшается в 1,5–2 раза, пальцевидные поры округляются и принимают вид вытянутых сфер размером 10–20 мкм. Толщина диффузионного слоя практически не изменяется. Сетчатая структура стенок макропор сохраняется после прогревания, поры становятся крупнее 100–500 нм, особенно заметно этот эффект проявляется в переходном слое.

Мембранны, полученные из сополимера на основе ПАИ-V в воде (рис. 2), имеют похожую структуру, которая по характеру распределения микро- и макропор ближе к мембранам из ПАИ после высокотемпературного прогревания (макропоры в виде вытянутых сфер размером 30–40 мкм), а в основном – сетчатую структуру с порами 50–100 нм. Толщина диффузионного слоя составляет 0,3 мкм. Такие мембранны оказались более стойкими к температурным воздействиям, так как после прогревания практически не изменили своей толщины и характера морфологии.

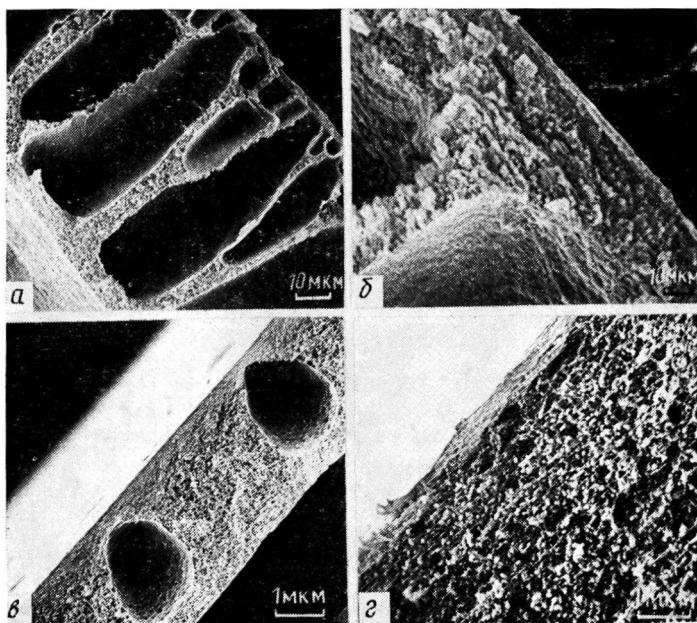


Рис. 1. Низкотемпературные сколы мембран из ПАИ-І («жесткий» осадитель): *а, б* – исходное состояние ($\times 650$ и $10\ 000$ соответственно); *в, г* – после прогревания до 250° ($\times 470$ и $10\ 000$ соответственно)

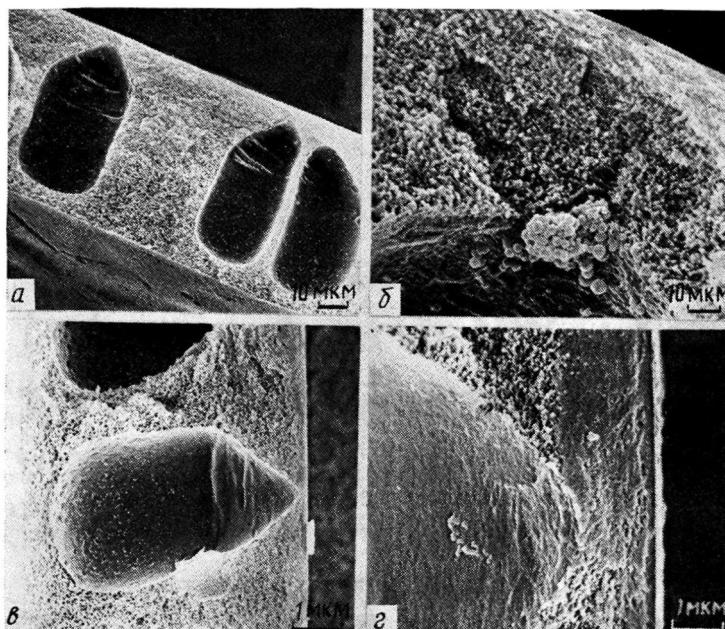


Рис. 2. Низкотемпературные сколы мембран из сополимера ПАИ-І («жесткий» осадитель): *а, б* – исходное состояние ($\times 500$ и $10\ 000$ соответственно); *в, г* – после прогревания до 250° ($\times 800$ и $10\ 000$ соответственно)

Согласно микрофотографии (рис. 2, *г*) в результате прогревания происходит лишь уплотнение переходного слоя.

Замена «жесткого» осадителя на «мягкий» (бутанол) приводит к резкому изменению морфологии полученных мембран. На рис. 3 приведены микрофотографии поверхностей низкотемпературных сколов мембран из ПАИ-І, осажденных бутанолом. При этом образуется гомогенный непористый диффузионный слой. Пористая основа мембранны имеет губчатую

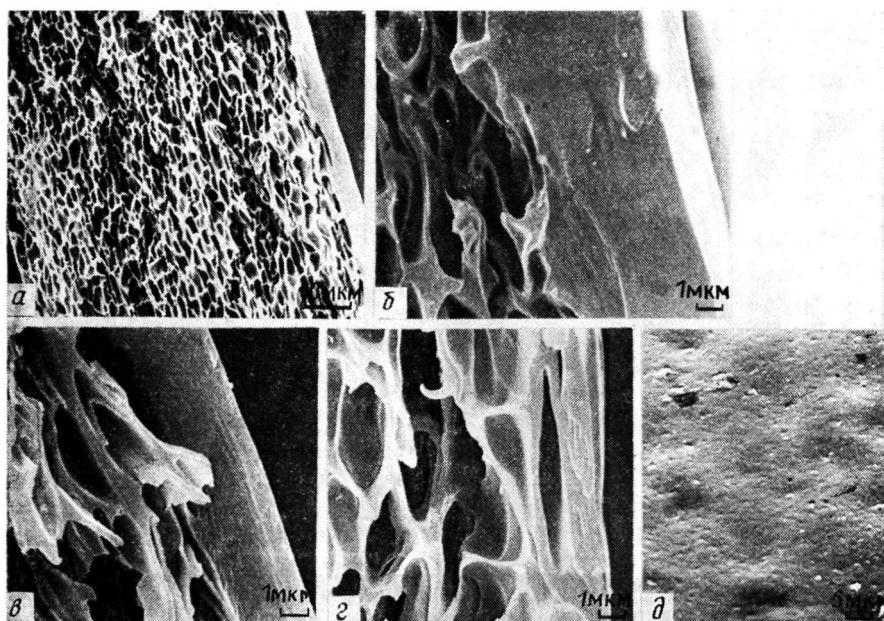


Рис. 3. Низкотемпературные сколы и поверхность мембранны из ПАИ-І («мягкий» осадитель): *a*, *б* – исходное состояние ($\times 1500$ и $\times 7200$ соответственно); *в* – после прогревания до 250° ($\times 7200$); *г*, *д* – время предформования уменьшено в 2 раза ($\times 7500$ (*г*)); *д* – поверхность мембранны под углом 60° к плоскости наблюдения ($\times 3000$)

структуре с овальными порами, расположенными параллельно плоскости подложки. Толщина диффузионного слоя сильно зависит от времени предформования и термообработки мембранны. Уменьшение времени предформования в 2 раза приводило к уменьшению толщины диффузионного слоя с 5 до 1 мкм (рис. 3, *в*). В последнем случае переходная область между диффузионным слоем и основой содержала большое количество дискообразных полостей, залегающих на глубине 0,5–0,7 мкм от поверхности мембранны со стороны диффузионного слоя, придающих ей волнистый рельеф (рис. 3, *д*). В результате прогревания до 250° толщина диффузионного слоя уменьшилась в ~2 раза до 2,5 мкм (рис. 3, *г*).

Морфология мембранны из указанных выше сополимеров ПАИ-ІІІ, ПАИ-ІV, ПАИ-І-V, полученных в «мягкой» осадительной ванне, оказалась совершенно одинаковой, подобной мемbrane из ПАИ-І (рис. 3), т. е. химическая природа полимера не влияет на характер формирующейся в про-

Параметры газопроницаемости и селективности мембранны из ПАИ и сополимеров ПАИ, полученных с использованием бутанола в качестве осадителя

Образец, №	Полимер	<i>d</i> , мкм	<i>P</i> _{He} · 10 ⁶	<i>P</i> _{N₂} · 10 ⁶	α_{He/N_2}	<i>D</i> _{He} · 10 ⁸ cm ² /c	<i>V</i> , Å ³
			cm ³ /cm ² ·с·см рт. ст	cm ³ /cm ² ·с·см рт. ст			
1	ПАИ-І	20	0,26	0,014	18,2	1,88	155,4
2	ПАИ-І	1	1,6	0,082	19,5	1,88	155,4
3	ПАИ-ІІ	20	0,56	0,031	17,8	1,89	165,7
4	ПАИ-ІІІ	2 (50°)	1,0	0,055	17,5	2,35	165,7
5	ПАИ-ІІІ	1 (250°)	0,8	0,032	25	2,35	165,7
6	ПАИ-ІV	3,3	0,94	0,078	11,9	3,58	157,6
7	ПАИ-І-V	0,7	3,4	0,14	24	2,18	377,2
8	ПАИ-І *	0,28	3,9	0,85	4,6	1,88	155,4
9	Поливинилтри-метилсилик [8]	50	0,36	0,0022	16,3	37	–

* Осадитель — вода.

Примечание. *d* — толщина пленки (образцы 1, 3) либо диффузионного слоя мембранны; *P* — проницаемость мембранны; α — коэффициент селективности; *D* — коэффициент диффузии; *V* — собственный объем диаминного фрагмента полимера.

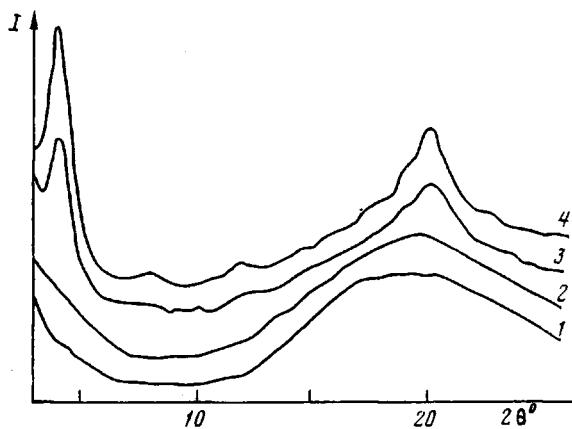


Рис. 4. Дифрактограммы исходных (1) и прогретых до 150° (2), 250° (3) и 300° (4) пленок ПАИ-І толщиной 20 мкм

цессе фазового разделения морфологии мембранны в случае «мягкого» осадителя, и несколько изменяет параметры пористости образующихся мембран в случае «жесткого» осадителя.

Морфологические характеристики мембран, полученных с использованием бутанола в качестве осадителя, и данные по селективности и проницаемости по паре гелий – азот приведены в таблице.

Изменение природы аминной компоненты при прочих равных условиях не приводит к существенному изменению коэффициента диффузии, проницаемости и селективности мембранны.

Для качественной оценки возможной дефектности газопроницаемого слоя при замене R в аминной составляющей рассматриваемого ряда сополимеров ПАИ проводили расчет собственных объемов диаминных фрагментов по схеме, предложенной в работе [7]. Как видно из таблицы, для образцов с диффузионным слоем толщиной порядка 1–2 мкм коэффициенты диффузии и проницаемости по гелию меняются незначительно, что коррелирует с расчетными данными, показывающими, что собственные объемы диаминных фрагментов близки по величине.

В случае сополимера ПАИ-V собственный объем диаминного фрагмента составляет $377,2 \text{ \AA}^3$, что в ~2,5 раза больше объемов диаминных фрагментов других сополимеров ПАИ. При этом коэффициенты диффузии и проницаемости сопоставимы по величине. Это можно объяснить тем, что фрагмент V обладает гибкостью и может подстраиваться к кислородному фрагменту I, что не приводит к значительным изменениям в упаковке макроцепей.

Эти данные согласуются с работой [1], в которой показано, что для значительных изменений в параметрах газопроницаемости и селективности необходимо изменять не только природу шарнира R , но и вводить в фенильные ядра полярные заместители. Очевидно, природа шарнира существенно не изменяет гибкости и плотности упаковки полимерных цепей.

Как видно из данных по морфологии и проницаемости, в случае использования в качестве осадителя воды (таблица, образец 8), даже при значительном времени предформования, плотный диффузионный слой содержит дефекты. Это подтверждается низкой селективностью мембранны с фактором разделения смеси $\text{He}/\text{N}_2 \approx 4$, что соответствует разделению по механизму кнудсеновского потока, когда $\alpha = \sqrt{\bar{M}_1/\bar{M}_2} = 3,7$ для пары He/N_2 . Напротив, при использовании в качестве осадительной ванны бутанола уровень селективности мембранны соответствует таковому для сплошных пленок (образцы 1, 3), что в сочетании с данными по морфологии подтверждается получением мембранны заданной структуры. Прогревание таких мембранны до 250° практически не действует на параметры газопроницаемости в случае водных мембранны, их селективность остается на том же уровне, в то время как у прогретых бутанольных мембранны селектив-

ность возрастает до 15–25. Это связано с упорядочением структуры в диффузионном слое, что, как известно, характерно для полимеров такого типа при прогревании.

На рис. 4 приведены дифрактограммы исходной и прогретых до разных температур мембран из ПАИ-І. Изменение в характере дифракционных картин свидетельствует об образовании в мембранах при термообработке более упорядоченной мезоморфной структуры [5]. Аналогичные структурные изменения происходят у остальных исследованных сополимерных образцов [6], использованных нами для получения мембран.

Таким образом, химическая природа полимера (изменение аминной компоненты) в случае использования жесткоцепных полимеров практически не оказывает влияния на морфологию полученных мембран. Характер морфологии и пористости определяется главным образом природой осадительной ванны, а именно степенью «жесткости» осадителя, от которой зависит скорость осаждения (разделения фаз) [2]. Термообработка приводит к фиксации структуры изученных мембран, частичной усадке (уменьшению толщины мембранны и диффузионного слоя) и значительному повышению селективности. Варьируя время предформования, можно получать мембранны с диффузионным слоем заданной толщины (<1 мкм), обладающие оптимальными газоразделительными свойствами.

Анализ коэффициентов газопроницаемости для исследованных газов показал, что мембранны из ПАИ и сополимеров ПАИ селективны для разделения газов, существенно различающихся по размерам молекул, например He/N_2 ; при этом уровень селективности можно оценить как средний, сопоставимый по величине с мембранными из полифениленоксида [1] и поливинилtrimетилсилана [8].

Авторы благодарят К. А. Ромашкову, Т. В. Батракову, М. С. Романову за синтез полимеров, использованных для получения мембран.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chern R. T., Koros W. J., Hopfenberg H. B., Syannet V. T. // Materials Science of Synthetic Membranes/Ed. by Lloid D. R. Washington, 1985. P. 25.
2. Strathmann H. // Materials Scicne of Synthetic Membranes/Ed. by Lloyd D. R. Washington, 1985. P. 165.
3. Погодина Т. Е., Лаврентьев В. К., Шатаева Л. К., Гусинская В. А., Батракова Т. В., Ромашкова К. А., Родионова О. А. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 7. С. 475.
4. Котон М. М., Гусинская В. А., Сазанов Ю. Н., Батракова Т. В., Ромашкова К. А. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 3. С. 226.
5. Сидорович А. В., Михайлова Н. В., Баклагина Ю. Г., Котон М. М., Гусинская В. А., Батракова Т. В., Ромашкова К. А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 1. С. 172.
6. Гусинская В. А., Баклагина Ю. Г., Ромашкова К. А., Батракова Т. В., Кузнецова Н. П., Котон М. М., Михайлова Н. В., Наследов Д. М., Любимова Г. Н. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 6. С. 1316.
7. Аскадский А. А. Структура и свойства теплостойких полимеров. М., 1981. С. 119.
8. Тепляков В. В., Дургарьян С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1498.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Институт макромолекулярной
химии АН ЧССР

Поступила в редакцию
21.06.88

T. Ye. Su'hanova, Yu. P. Kuznetsov, Ye. V. Kruchinina,
N. V. Lukashova, A. V. Sidorchovich, V. A. Gusinskaya,
Z. Peletsbauer

MORPHOLOGY OF ASYMMETRIC MEMBRANES PREPARED
FROM AROMATIC POLYAMIDOIMIDES AND EVALUATION
OF THEIR TRANSPORT AND SELECTIVE PROPERTIES
FOR SOME GASES

Summary

Morphology of asymmetric membranes made from aromatic polyamidoimides has been studied by scanning electron microscopy method. The change of the diamine component in the range of copolymers under study practically does not affect the morphology of obtained membranes. The character of morphology and porosity depends mainly on the degree of «rigidity» of the setting bath. Variation of time of preformation and conditions of thermal treatment permits to obtain membranes having optimal gas-separating properties.