

МАТЕРИАЛЫ И КОМПОЗИТЫ

УДК 541.64:543.954

© 1992 г. Г. А. Погоцкая, Ю. П. Кузнецов, К. А. Ромашкова,
М. Блега, Я. Схауэр, И. Урбан

КОМПОЗИТНАЯ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНАЯ МЕМБРАНА ПОЛИАМИДОИМИД — ПОЛИ-2,6-ДИМЕТИЛ-1,4-ФЕНИЛЕНОКСИД

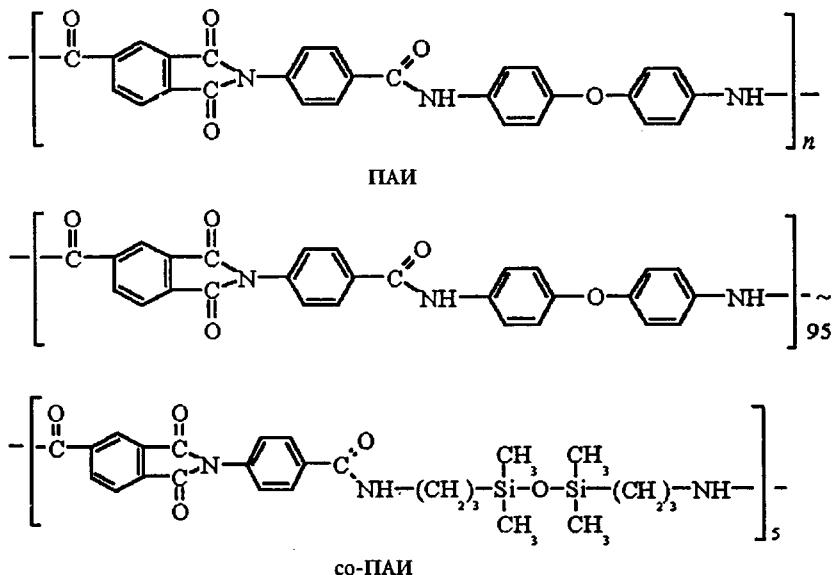
Разработан способ получения нового типа высокоселективных композитных мембран, состоящих из тонкого слоя ароматического полиамидиомида или его композиций и сополимеров на поверхности микропористой подложки из поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида. Структура мембран исследована методами электронной микроскопии, ЭСХА и ИК-спектроскопии. Проведен сравнительный анализ данных по транспорту He , N_2 и O_2 для композитных мембран и гомогенных пленок полиамидиомида и поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида. Показано, что композитные мембранны обладают не только лучшей проницаемостью, но и селективностью, что связано с образованием в процессе формирования мембран промежуточного подслоя из смеси полиамидиомида и поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида. Изучены температурные зависимости газопроницаемости и селективности, определены значения энергии активации проницаемости O_2 и N_2 .

Композитные газоразделительные мембранны состоят из тонкого селективного слоя, нанесенного на поверхность микропористой подложки, обеспечивающей механическую прочность мембранны. Для достижения высокой проницаемости толщина селективного слоя мембран должна быть минимальной (≤ 1 мкм). Существуют различные способы формирования селективного слоя: полимеризация мономеров в плазме, межфазная поликонденсация, предварительное формирование селективного слоя растеканием на поверхности воды с последующим его наслаждением на пористую подложку, нанесение полимера или форполимера из разбавленного раствора на поверхность подложки с последующим высушиванием или отверждением. Последний способ является наименее трудоемким, но может быть использован только тогда, когда растворитель полимера селективного слоя не взаимодействует с материалом подложки [1].

Из литературных данных известна высокая разделяющая способность полимеров класса ароматических полиимидов и полиамидиомидов [2, 3]. Вследствие высокой химической стойкости полимеров такого типа, растворимых только в амидных и фенольных растворителях, возможность приготовления из них селективного слоя композитных мембран ограничена выбором подложки, инертной к названным типам растворителей.

Задача настоящего исследования состояла в разработке способа получения и в изучении транспортных свойств композитных мембран с использованием

в качестве полимера селективного слоя полибензофениламидо-4-фенилфталимида (ПАИ), его блок-сополимера с аминофункциональным кремнийсодержащим мономером (со-ПАИ) или композиций ПАИ с поливинилпирролидоном (ПВП), образующих гомогенные смеси в широком интервале соотношений за счет комплексообразования. В качестве материала подложки был выбран поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид (ПФО).



ПАИ и со-ПАИ получали методом низкотемпературной поликонденсации в N-метилпирролидоне, а именно, реакцией имидодихлорангидрида с диаминодифениловым эфиrom или смесью диаминов в случае со-ПАИ [4].

В работе использовали ПФО производства ЧСФР; $M_w = 1,2 \cdot 10^5$.

Гомогенную пленку ПАИ толщиной 20 мкм получали поливом на стеклянную пластину 5%-ного раствора ПАИ в N-метилпирролидоне с последующим высыпыванием до постоянной массы.

Гомогенную пленку ПФО толщиной 105 мкм получали поливом на целлофан 5%-ного раствора ПФО в хлороформе с последующим высыпыванием до постоянной массы.

Микропористую подложку готовили из 8%-ного раствора ПФО в смеси хлороформ: бутанол (85 : 15 мас.%), который отливали на стеклянную пластину слоем 350 мкм, погружали в ванну с этанолом, затем в ванну с деканом и перед использованием подсушивали на воздухе 2–3 ч. Композитную мембрану готовили поливом 1–5%-ных растворов ПАИ в N-метилпирролидоне на микропористую подложку из ПФО, пропитанную деканом. Избыток раствора сливался. Мембрану высыпывали до постоянной массы.

Параметры газопроницаемости измеряли хроматографическим методом на установке ПГД-01 при 30–90° и перепаде парциальных давлений исследуемых газов 1,5–2 атм.

Для исследования морфологии мембран использовали сканирующий электронный микроскоп JSM-35 (Jeol).

Состав поверхности мембран исследовали методом электронной спектроскопии для химического анализа с помощью прибора «ESCA-3 Mark II VG Scientific Apparatus».

ИК-спектры регистрировали на приборе «Perkin-Elmer» (модель 580) с использованием кристалла KRS-5/45° 5×10×0,5 мм, который обеспечивал глубину сканирования 1–3 мкм.

Известно, что ПФО имеет хорошие механические свойства, устойчив в широком диапазоне pH, радиационностоек и стабилен до температуры ~200°; из ПФО и его производных получены мембранны для газоразделения, микро- и ультрафильтрации [5–7]. Однако использованию микропористых

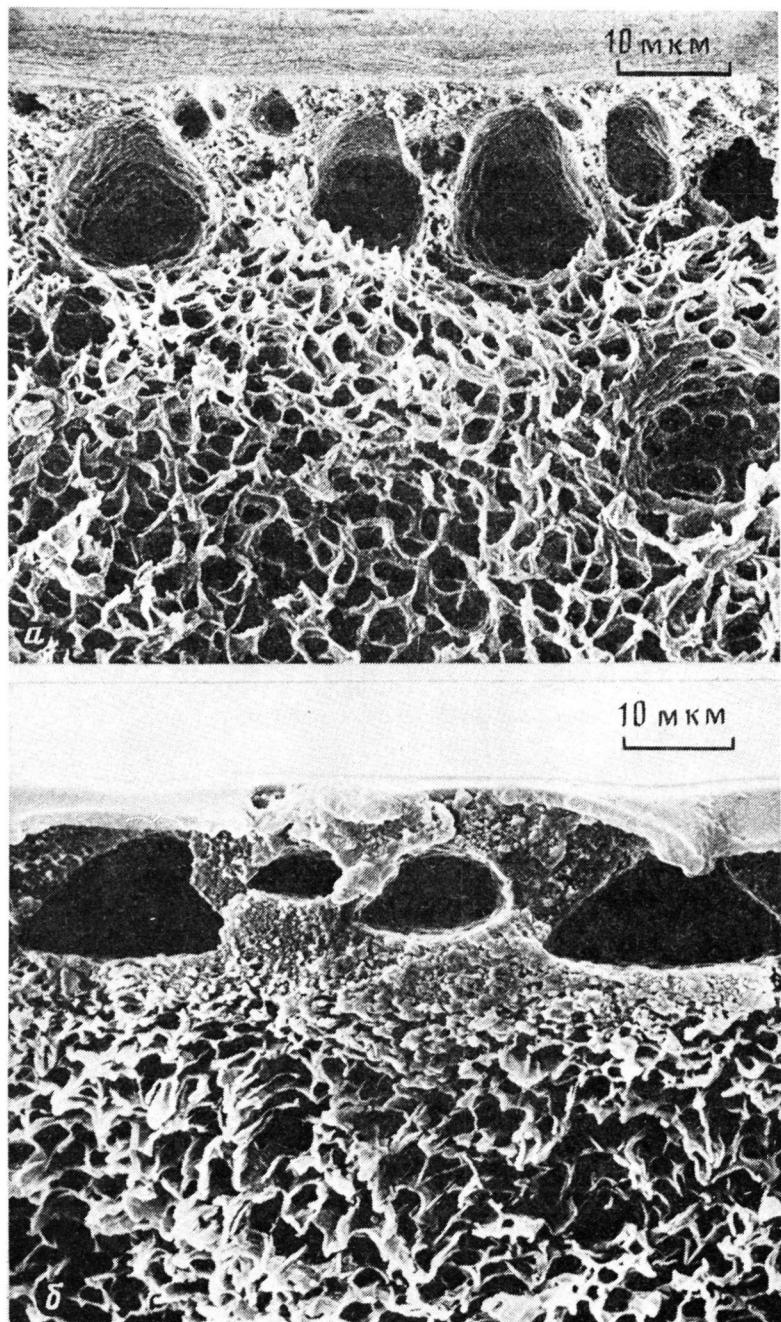


Рис. 1. Электронные микрофотографии низкотемпературных сколов подложки ПФО (а) и композитной мембраны ПАИ — ПФО (б). $\times 3000$

мембран из ПФО в качестве подложки для селективного слоя ПАИ, наносимого из растворов в N-метилпирролидоне или N, N'-диметилформамиде, препятствовало сильное набухание и деформация подложки ПФО при длительном контакте с указанными растворителями при повышенной температуре.

Для исключения этого эффекта и сохранения микропористой структуры подложки ПФО мы использовали прием предварительного заполнения пор

Таблица 1

Газоразделительные свойства композитных мембран ПАИ — ПФО (303 К, $\Delta p = 10^5$ Па)

Мембрана		Проницаемость $P/I \cdot 10^{14}$, моль/ $m^2 \cdot s \cdot Pa$			Фактор разделения α	
подложка	полимер	He	N ₂	O ₂	He/N ₂	O ₂ /N ₂
—	ПАИ (20 мкм)	0,84	0,011	—	76	—
—	ПФО (105 мкм)	6,6	0,461	1,84	14	4,0
ПФО	—	787,0	773,0	—	1	—
	1% ПАИ	20,62	0,170	0,770	121	4,5
	4% ПАИ	10,78	0,067	0,325	161	4,9
	5% ПАИ	10,08	0,060	0,331	168	5,5
	3% ПАИ : ПВП = 1 : 2 (моли)	41,85	0,402	1,600	104	4,0
	3% со-ПАИ ¹	33,15	0,672	3,064	46	4,6
	3% со-ПАИ ²	28,79	0,298	1,406	96	4,7
	3% со-ПАИ ³	14,90	0,117	0,670	127	5,7

Примечание. Цифры в надстрочном индексе у ПАИ означают кратность нанесения поверхности слоя.

Таблица 2

Состав поверхности мембран

Полимер	C, %	N, %	O, %
ПФО (вычислено)	88,9	—	11,1
ПАИ (вычислено)	80,0	5,7	14,3
ПАИ-пленка (найдено)	80,4	5,7	13,9
ПАИ — ПФО-мембрана (найдено)	85,2	2,2	12,6

подложки жидкойостью, инертной к материалу подложки и не смешивающейся с растворителем ПАИ, а именно, высшими алифатическими углеводородами из ряда гексан — декан [8].

Морфологию композитных мембран исследовали методом растровой электронной микроскопии. На рис. 1 представлены микрофотографии низкотемпературных сколов подложки ПФО, имеющей асимметричную структуру, и композитной мембранны ПАИ — ПФО. ПФО-подложка имеет губчатую структуру с сообщающимися овальными порами размером 0,2—1,0 мкм; верхняя поверхность представляет собой слой толщиной 0,05—0,10 мкм, под которым наблюдается большое количество макропустот каплеобразной или овальной формы. Наличие макропустот можно объяснить условиями приготовления ПФО-подложки: низкой вязкостью отливочного раствора и природой осадителя (этанол), способного к быстрой диффузии в раствор ПФО. В композитной мемbrane макропустоты сохраняются; адгезия между ПФО-подложкой и слоем ПАИ — хорошая. Макропустоты несколько ухудшают механические свойства, но способствуют улучшению проницаемости.

В табл. 1 представлены газоразделительные свойства композитных мембран по сравнению с гомогенными пленками ПАИ и ПФО и микропористой подложкой из ПФО. Композитные мембранны имеют высокий фактор разделения смесей He—N₂ и O₂—N₂ при достаточном уровне проницаемости He и O₂. На проницаемость мембран оказывает влияние концентрация исходного раствора ПАИ. Увеличение концентрации приводит к уменьшению

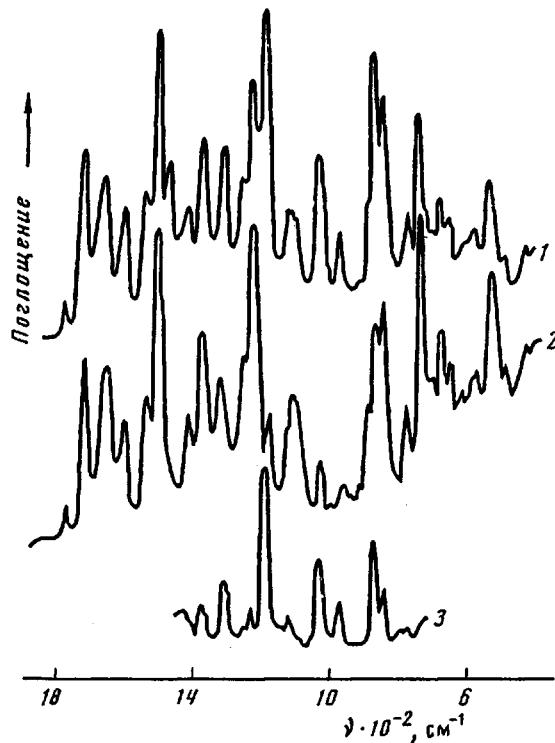


Рис. 2. ИК-спектры селективного слоя композитной мембраны ПАИ — ПФО (1) и пленки ПАИ (2); 3 — результат масштабного вычитания спектров 1—2

проницаемости мембран, так как при этом увеличивается толщина образующегося на подложке селективного слоя. Использование интерполимерного комплекса ПАИ — ПВП значительно повышает проницаемость при сохранении высокого уровня фактора селективности мембраны, что может быть связано с увеличением структурной разупорядоченности покрытия без существенного изменения доли свободного объема в комплексе ПАИ — ПВП. Увеличение проницаемости возможно также при использовании со-ПАИ, что определяется не только разупорядочением цепи сополимера по сравнению с гомополимером ПАИ, но и наличием в нем линейных силоксановых фрагментов, увеличивающих внутрисегментальную подвижность. Изменение кратности нанесения покрытия со-ПАИ позволяет более эффективно варьировать соотношение проницаемости и селективности композитных мембран.

Газоразделительные свойства композитных мембран, как правило, определяет полимер селективного слоя [9], но из табл. 1 видно, что уровень селективности мембраны для смеси $\text{He}-\text{N}_2$ значительно превышает таковой для пленки ПАИ. Природу этого явления мы связываем со структурой селективного слоя мембраны, который изучен методами ЭСХА, ИК-спектроскопии и электронной микроскопии. В табл. 2 приведены данные метода ЭСХА по составу поверхности мембраны, который не соответствует гомополимеру ПАИ. Очевидно, это связано с тем, что при нанесении ПАИ из раствора в N -метилпирролидоне поверхность подложки из ПФО частично набухает и возможна взаимная диффузия полимеров. Это придает композитной мемbrane газоразделительные свойства, превосходящие такие для индивидуальных полимеров, так как в смесях полимеров в результате более сильного полимер-полимерного взаимодействия может происходить перераспределение свободного объема и увеличение селективности [10].

Наличие в исследованной композитной мембране промежуточного под-

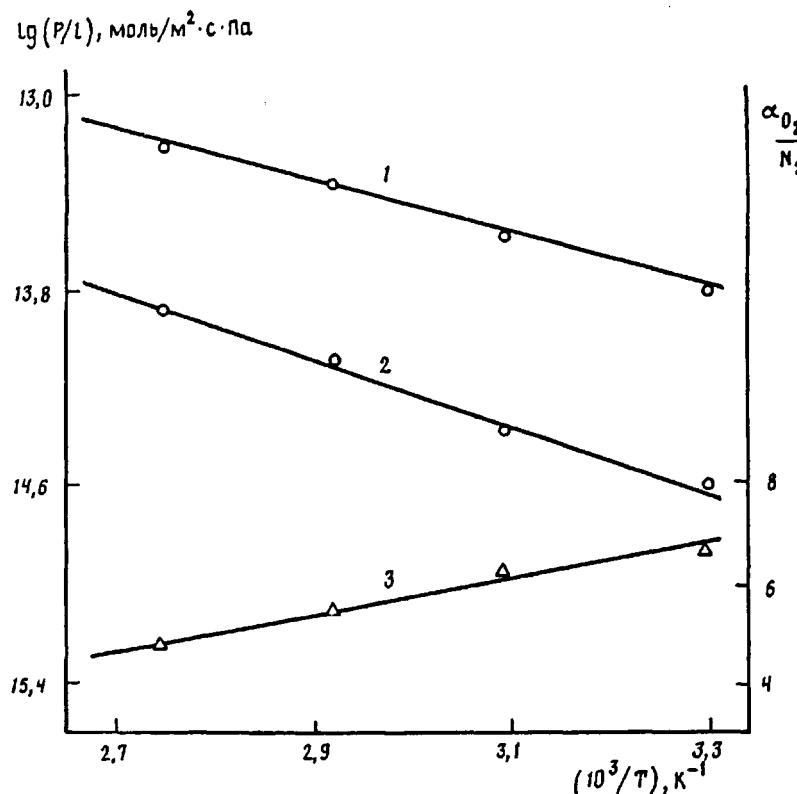


Рис. 3. Зависимости проницаемости O_2 и N_2 (1, 2) и селективности (3) от температуры для мембраны ПАИ — ПФО

слоя, представляющего собой смесь ПАИ и ПФО, подтверждено также методом ИК-спектроскопии с использованием кристалла KRS, который обеспечивал глубину сканирования, соответствующую толщине селективного слоя композитной мембранны. На рис. 2 представлены спектры селективного слоя композитной мембранны ПАИ — ПФО, пленки ПАИ и результат масштабного вычитания этих спектров, который соответствует спектру ПФО с характерными полосами в области 1510, 1190, 1023, 962, 860, 830 см^{-1} .

Гипотезу о промежуточном подслое подтверждают и данные электронной микроскопии — повышенная плотность промежуточного подслоя композитной мембранны и отсутствие таковой в мемbrane подложки.

На рис. 3 представлены температурные зависимости проницаемости и селективности по O_2 и N_2 для композитной мембранны ПАИ—ПФО. С повышением температуры наблюдается закономерное возрастание проницаемости, которое сопровождается уменьшением селективности разделения указанных газов от 6,7 до 4,7. Из тангенса угла наклона представленной зависимости рассчитаны значения энергии активации для проницаемости O_2 и N_2 , равные соответственно $20,7 \pm 0,3$ и $25,9 \pm 0,3$ кДж/моль, которые близки к величинам энергии активации, полученным в работе [11] и характерным для проницаемости аморфных полимеров.

Таким образом, показана принципиальная возможность конструирования композитных мембранны на основе ПФО и ПАИ и регулирования их транспортных и селективных свойств в широком интервале в зависимости от толщины и типа покрытия.

Авторы благодарят сотрудников Института макромолекулярной химии (г. Прага) М. Гоуску и Я. Лукаша за помощь в спектральных исследованиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кестинг Р. Е. Синтетические полимерные мембранны. М., 1991. С. 278.
2. Koros W. J., Fleming G. K., Jordan S. V., Kim T. H., Hoehn H. J.//Progress in Polymer Sci. 1988. V. 13. № 4. P. 339.
3. Petrenko K. D., Zamulina L. I., Pedosenko A. V., Privalko V. P.//Gas Separation and Purification. 1990. V. 4. P. 87.
4. Гусинская В. А., Комон М. М., Батракова Т. В., Ромашкова К. А.//Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 12. С. 2681.
5. Morel G., Paul D. R.//J. Membr. Sci. 1982. V. 10. P. 273.
6. Broens L., Koehnen D. M., Smolders C. A.//Desalination. 1977. V. 22. P. 205.
7. Schauer J., Lapour P., Vacik J.//J. Membr. Sci. 1986. V. 29. P. 169.
8. Погоцкая Г. А., Кузнецов Ю. П., Ромашкова К. А., Блега М., Схаэр Я. Пат. 5059220 США.
9. Pinna I., Wijmaus J. G., Blume I., Koruda T., Peinemann K. V.//J. Membr. Sci. 1988. V. 37. P. 81.
10. Maeda J., Paul D. R.//Polymer. 1985. V. 26. P. 2055.
11. Bartels C. R.//J. Membr. Sci. 1989. V. 45. № 3. P. 225.

Институт высокомолекулярных соединений
Российской академии наук,
Санкт-Петербург

Поступила в редакцию
17.01.92

G. A. Polotskaya, Yu. P. Kuznetsov, K. A. Romashkova,
M. Blega, Ya. Skhauer, I. Urban

POLYAMIDOIMIDE — POLY-2,6-DIMETHYL-1,4-PHENYLENE OXIDE COMPOSITIONAL GAS SEPARATING MEMBRANE

Summary

The method of preparation of the new type of high-selective compositional membranes consisting of the thin layer of aromatic polyamidoimide (PAI) or its compositions and copolymers on the surface of microporous poly-2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide (PPO) carrier is proposed. The structure of membranes has been studied by electron microscopy, ESCA and IR-spectroscopy methods. The data on the transport of He, N₂ and O₂ through compositional membranes and homogeneous films of PAI and PPO are compared. The compositional membranes are shown to have the better permeability and selectivity because of the formation of the intermediate sublayer consisting of the blend of PAI and PPO. Temperature dependences of gas permeability and selectivity have been studied, the values of the activation energy of permeability of O₂ and N₂ have been determined.