

УДК 541.64:532.77:539.2

## СТРУКТУРА ФОРМОВОЧНЫХ РАСТВОРОВ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИАМИДНЫХ МЕМБРАН

© 1994 г. С. А. Праценко, А. В. Бильдюкович

*Институт физико-органической химии Академии наук Беларуси  
220072 Минск, ул. Сурганова, 13*

Поступила в редакцию 25.07.93 г.

Исследовано влияние добавок водорастворимых олигомеров на структуру формовочных растворов и транспортные свойства ультрафильтрационных мембран на основе ароматического полиамида. Мембранные с наибольшей проницаемостью получаются из полимерных композиций с высоким насыщением растворов порообразователями (90 - 95%). Сопоставление характеристик растворов (размер и количество надмолекулярных агрегатов, значений активационных параметров вязкого течения) с проницаемостью мембран свидетельствует о связи между размерами и прочностью структурных элементов в растворе и транспортными характеристиками получаемых пленок.

Ранее [1] на примере ароматических ПА – продуктов поликонденсации хлорангидридов изо- и терефталевой кислоты с *n*- и *m*-фенилендиамиами – было исследовано влияние мономерного состава полимерной матрицы на проницаемость ультрафильтрационных мембран и установлена корреляция между структурно-энергетическими параметрами полимера и транспортными характеристиками мембран на его основе. Формирование структуры и свойств мембран, получаемых методом инверсии фаз, во многом определяется составом полимерной композиции, используемой для получения мембран и включающей наряду с полимером и растворителем различного рода порообразователи – нерастворители, агенты набухания и т.д. [2]. В частности, одним из наиболее распространенных приемов получения высокопроизводительных ультрафильтрационных мембран является использование в качестве модифи-

цирующих добавок водорастворимых полимеров и олигомеров [3].

В настоящей работе предпринята попытка выявить влияние таких добавок на структуру формовочных растворов и свойства получаемых мембран.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали 15%-ные растворы полифениленизофталамида в ДМАА. Содержание *n*- и *m*-звеньев в полимере находилось в соотношении 25 : 75. При формировании этих растворов в водную осадительную ванну полученные пленки характеризуются плотным поверхностным слоем и развитой пористой структурой в поперечном сечении (рис. 1а), однако не обладают гидравлической проницаемостью [1]. Механическое удаление поверхностного

**Характеристики порообразователей, свойства растворов (CH\* 90 - 95%) и мембран, полученных на их основе**

Осадитель	Молекулярная масса ОЭП	Осадительное число, мл	$\Delta H$	$\Delta G$	$T\Delta S$	$r$ , нм	$N \times 10^{11}$	Проницаемость $I$ , л/(м <sup>2</sup> ч)	$R$ , %
			кДж/моль						
–	–	–	18.6	18.9	-0.3	152	3.4	0	–
Вода	–	29	31.6	23.5	8.2	109	28	60	28.2
ОЭП-I	200	166	25.8	24.4	1.4	220	0.13	450	5.8
ОЭП-II	350	195	25.3	24.1	1.2	195	0.28	350	16.3
ОЭП-III	400	137	25.1	24.5	0.6	200	0.5	400	10.1
ОЭП-IV	500	400	20.9	22.2	-1.3	120	32	0	–
ОЭП-V	1600	750	19.1	20.0	-0.9	115	37	0	–

\* Степень насыщения.

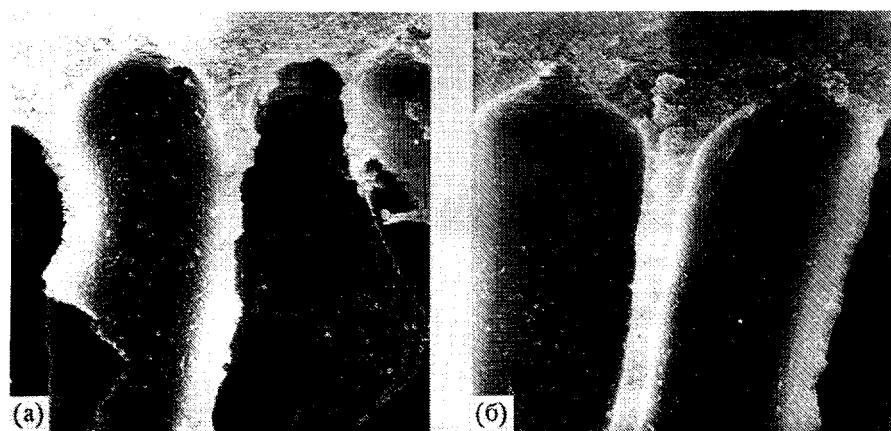


Рис. 1. Фрагмент микрофотографии поперечного среза мембран без добавок (а) и с добавкой ОЭП-І (б) (СН 90 - 95%).  $\times 10\,000$ .

слоя пленок ( $\sim 1 - 5$  мкм) приводит к появлению проницаемости. Это свидетельствует о том, что именно скин-слой является основным барьером для транспорта жидкости через пленку. В качестве модифицирующих добавок (порообразователей) использовали олигомеры окси(этилена)-пропилена (ОЭП) различной ММ (таблица), воду и их смеси.

Вязкостные свойства формовочных растворов определяли методом "падающего шарика" на вискозиметре Хепплера (тип ВН-2) в интервале 25 - 75°C. По температурной зависимости вязкости рассчитывали термодинамические параметры вязкого течения [4].

Определение размеров и числа частиц в растворе осуществляли методом спектра мутности по методике [5], используя экспериментально найденную зависимость  $\lg D - \lg \lambda$ . Размер частиц рассчитывали по формуле

$$R = \frac{\alpha \lambda_{cp}}{2\pi\mu_0},$$

где  $\alpha$  – фактор, определяемый отношением линейного размера частиц к длине волны света,  $\lambda_{cp}$  – середина диапазона длин волн прямолинейного участка зависимости  $\lg D - \lg \lambda$ ,  $\mu_0$  – показатель преломления частиц дисперсной фазы.

Число частиц в единице объема раствора находили по уравнению

$$N = 12.6 \frac{\tau_{cp} \mu_0^2}{K_{(\alpha, m)} \lambda_{cp}^2 \alpha^2} \times 10^{17},$$

где  $\tau_{cp}$  – мутность системы при  $\lambda_{cp}$ ,  $K_{(\alpha, m)}$  – коэффициент рассеяния.

Спектры мутности записывали на спектрофотометре "Specord M-40" (Германия) в интервале длин волн 600 - 850 нм [6].

Формирование мембран осуществляли нанесением щелевой фильтрой с фиксированным зазором тонкого слоя полимерного раствора на полированную поверхность с последующим осаждением в воде и отмыкой сформованной пленки от остаточного растворителя.

Определение фильтрационных характеристик мембран проводили на мембранным фильтре типа ФМ02-200 при 0.1 МПа и 25°C по общепринятым методикам. Для калибровки мембран использовали 0.3%-ный водный раствор декстрана Т-70 ("Pharmacia", Швеция).

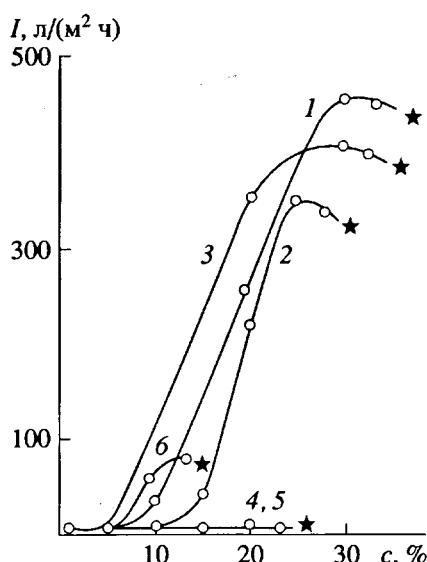


Рис. 2. Зависимость проницаемости мембран от концентрации вводимого порообразователя: 1 – ОЭП-І, 2 – ОЭП-ІІ, 3 – ОЭП-ІІІ, 4 – ОЭП-ІІІ, 5 – ОЭП-ІІІ, 6 –  $H_2O$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение проницаемости мембран в зависимости от состава формовочного раствора показало (рис. 2), что в ряде случаев водорастворимые олигомеры служат весьма эффективными порообразователями. Поскольку все используемые добавки являются осадителями различной жесткости для ПА (таблица), удобной характеристикой полимерных композиций, содержащих различные осадители, является степень насыщения формовочного раствора – отношение количества осадителя, введенного в систему, к предельному, приводящему к распаду системы на фазы. Это позволяет сопоставить композиции различного состава между собой по их положению относительно бинодали. Из рис. 2 следует, что наиболее высокой водопроницаемостью обладают системы с СН 90 - 95%, которые были выбраны для дальнейшего изучения.

Анализ полученных данных показал, что производительность мембран зависит не только от степени насыщения формовочного раствора, но и от ММ вводимой добавки. Использование ОЭП с  $M = 200 - 400$  или воды приводит к "раскрытию" монолитной пленки исходного полимера, а увеличение ММ выше 500 оставляет пленку практически водонепроницаемой (таблица). В то же время существует определенная взаимосвязь между осаждающей способностью порообразователя и проницаемостью мембран (рис. 3). Так, в ряду ОЭП при увеличении осадительного числа проницаемость мембран закономерно уменьшается. При использовании смеси вода–ОЭП-I соответствующая зависимость образует нисходящую ветвь кривой, на которую удовлетворительно укладываются точки, полученные при использовании смесей воды с другими олигомерами. Таким образом, зависимость проницаемости мембран от осадительного числа порообразователя носит экстремальный характер. Аналогичная экстремальная зависимость получена и для системы ПАН–ДМФА.

Следует отметить, что механизм формирования пористой структуры мембран в результате введения порообразователя в поливочный раствор, и в частности водорастворимых олигомеров, до конца не ясен. В ряде случаев считается, что образование открытопористой структуры разделительного слоя мембран происходит за счет удаления из полимерной матрицы инклюдированного в ней водорастворимого полимера и связано с появлением в результате этого системы взаимопроникающих пор [7].

Другими возможными причинами формирования открытопористой структуры мембран при введении таких порообразователей являются: изменение качества растворителя для мембранообразующего полимера и соответственно структуры поливочного раствора и характера его

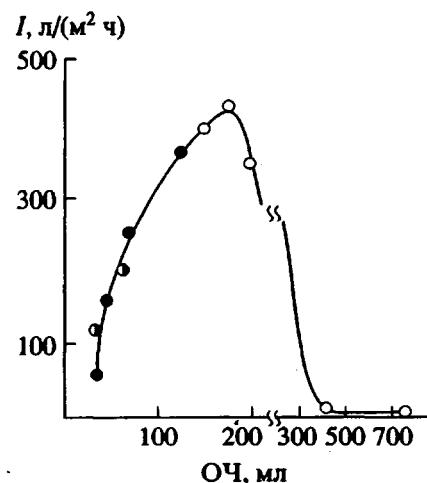


Рис. 3. Зависимость проницаемости мембран от осадительного числа (ОЧ) порообразователя. Светлые точки соответствуют различным ОЭП, темные и полутемные точки – смесям ОЭП и  $H_2O$ .

фазового разделения; образование микроэмulsionи полимерного порообразователя вследствие несовместимости полимерных компонентов; изменение физико-химических свойств мембранообразующего полимера в результате его модификации порообразователем [8, 9].

Из полученных данных следует, что механизм действия олигомеров в качестве порообразователей не связан с их импрегнированием в свежесформованной полимерной матрице и последующим выщелачиванием, а также с образованием микроэмulsionи или модификацией мембранообразующего полимера, поскольку в этих случаях эффективность действия порообразователя находилась бы в прямой зависимости от его ММ. Кроме того, изучение кинетических закономерностей формирования мембран не выявило существенных различий в скорости осаждения полимера из растворов, содержащих различные добавки. Повидимому, роль порообразователя заключается в формировании определенной структуры формовочного раствора, которая ответственна за расположение полимерной фазы в селективном слое и в субструктуре мембранны.

Полезную информацию о структуре растворов могут дать активационные параметры вязкого течения: энталпия  $\Delta H$ , свободная энергия  $\Delta G$  и энтропия активации вязкого течения  $\Delta S$ . Анализ данных таблицы показывает, что исследуемые растворы характеризуются высокими величинами энталпии активации вязкого течения, что связано с образованием надмолекулярной агрегации в растворе, т.е. проявляется структурная составляющая энталпии активации. При этом введение жестких осадителей в большей степени увеличивает степень их структурирования. Добавление

слабых ОЭП с  $M = 500 - 1600$  практически не скывается на значениях энталпии активации вязкого течения. Возможной причиной этого является то, что взаимодействие добавки с компонентами раствора осуществляется через активные концевые группы. При увеличении ММ добавки вклад концевых групп, естественно, уменьшается. В частности, значения гидроксильного числа олигомеров с  $M = 200 - 400$  лежат в пределах 260 - 590 мг КОН, а для продукта с  $M = 1600$  уменьшается до 30 - 40 мг КОН.

Значения энтропии активации вязкого течения, близкие к нулю, также свидетельствуют об упорядоченности надмолекулярной структуры формовочных растворов.

Для выяснения роли порообразователя в формировании надмолекулярной структуры растворов дополнительно использован метод спектра мутности. При этом полимерный раствор описывается как коллоидная система, где роль дисперсной фазы играют надмолекулярные агрегаты, а дисперсной средой является раствор истинно растворенных макромолекул.

Проведенные эксперименты выявили существенные различия в надмолекулярной структуре формовочных растворов при изменении типа порообразователя. Так, при введении в раствор ОЭП с  $M = 200 - 400$  зафиксирован значительный рост размеров надмолекулярных агрегатов (в 1.5 раза), при этом их число уменьшается на порядок (таблица). Применение ОЭП с  $M = 500$  и выше, а также воды приводит к некоторому уменьшению размеров частиц и увеличению их числа. Следует отметить, что между размером надмолекулярных агрегатов в формовочных растворах и проницаемостью полученных мембран существует определенная корреляция: высокопроницаемые мембранны получаются из растворов, содержащих более крупные частицы, и наоборот. В случае же воды, введение которой значительно уменьшает размеры таких агрегатов в растворе, получение проницаемых пористых материалов, может быть связано с существенно более высокой степенью

структурирования поливочных растворов по сравнению с добавками ОЭП с  $M > 500$ .

Таким образом, сопоставление характеристик растворов с проницаемостью мембран свидетельствует о том, что существует достаточно четкая взаимосвязь между размерами и прочностью структурных элементов в растворе и транспортными характеристиками получаемых материалов. При этом роль порообразователей заключается в создании в растворе системы надмолекулярных образований определенного размера, сопоставимого с размерами пор конечной мембранны. Исходя из представлений о формировании пористой структуры мембран по механизму образования и роста зародышей эти образования, по-видимому, можно рассматривать в качестве центров зародышебразования, дальнейшая трансформация которых в процессе фазового разделения приводит к формированию системы сквозных пор в селективном слое мембран. Морфология субструктуры при этом не претерпевает существенных изменений (рис. 1).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Праценко С.А., Бильдюкович А.В., Прокопчук Н.Р. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 11. С. 73.
2. Дубяга В.П., Перепечкин Л.П., Каталевский Е.Е. Полимерные мембранны. М.: Химия, 1981.
3. Заявка 3028213 ФРГ // РЖХим. 1982. 247304П.
4. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерений. М.: Химия, 1979.
5. Кленин В.И., Щеголев С.Ю., Лаврушин В.Н. // Характеристические функции светорассеяния. Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 1977.
6. Кленин В.И., Прозоров Л.В., Жиздюк Б.И. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 7. С. 1665.
7. Kesting R.E. Synthetic Polymeric Membranes. N.Y.: McGraw Hill, 1971.
8. Roesink H.D.W., Barenman Z., Wink I.M., Smolders C.A. // Mater. 7th Eur. Summer School in Membr. Sci. Enschede: Twente Univ., 1989.
9. Push W., Walch // J. Membr. Sci. 1982. V. 10. P. 325.

## Structure of Casting Solutions and Its Effect on the Characteristics of Polyamide Membranes

S. A. Pratsenko and A. V. Bil'dyukovich

Institute of Physicoorganic Chemistry, Belarussian Academy of Sciences,  
ul. Surganova 13, Minsk, 220072 Belarus'

**Abstract** – The effect of water-soluble oligomers on the structure of casting solutions and transport properties of ultrafiltration membranes based on aromatic polyamides was investigated. Membranes showing the highest permeability were prepared from polymer formulations with a high saturation of casting solutions by pore-forming agents (90 - 95%). Comparison of the characteristics of casting solutions (the size and number of supermolecular aggregates and activation parameters for viscous flow) with permeabilities of the membranes prepared reveals that the transport properties of the membranes correlate with the size and strength of the structural elements in solution.