

УДК 541(64+183)

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ КОМПОЗИТНЫХ МЕМБРАН

© 1994 г. Г. А. Погоцкая, Ю. П. Кузнецов, С. А. Агранова

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 22.07.93 г.

Исследована зависимость газопроницаемости композитных мембран с селективным слоем из поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида от его характеристической вязкости и концентрации формовочного раствора. Установлено, что выполнение условия $[\eta]c = \text{const}$ позволяет получать композитные мембранные с одинаковыми транспортными свойствами при использовании полимеров с различной $[\eta]$.

Для целей газоразделения широко используют композитные мембранные, состоящие из тонкого диффузионного слоя полимера на поверхности микропористой подложки. Известны различные способы формирования поверхностного слоя: предварительная подготовка тонкой пленки растворением на поверхности воды с последующим нанесением на пористую подложку; плазменная полимеризация; межфазная поликонденсация реакционноспособных мономеров на поверхности пористой подложки; нанесение полимера или форполимера из разбавленного раствора с последующим высушиванием или отверждением [1]. Последний способ является наиболее распространенным и использован в настоящей работе для получения композитной мембраны, состоящей из тонкого селективного слоя поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида (ПФО) на поверхности стандартной полимерной подложки типа УПМ. Тонкий слой ПФО формировали методом полива раствора ПФО в хлороформе на поверхность подложки с последующим удалением избытка раствора и высушиванием мембранны.

Процесс формирования тонкого поверхностного слоя, в значительной степени определяющего газоразделительные свойства композитной мембраны, зависит от характеристик формовочного раствора. Отмечено влияние концентрации формовочного раствора на транспортные свойства композитных мембран [2].

В настоящей работе наряду с концентрацией c рассмотрен другой не менее важный параметр, который следует учитывать при изготовлении композитных мембран, — характеристическая вязкость полимера $[\eta]$. Для композитных мембран, приготовленных с использованием трех образцов ПФО с $[\eta] = 1.58$; 0.96 и 0.68 дL/g (ПФО-1, ПФО-2 и ПФО-3 соответственно), изучена зависимость проницаемости кислорода и азота от концентрации формовочных растворов.

Как видно из рис. 1, во всех случаях увеличение концентрации формовочных растворов ПФО приводит к закономерному уменьшению проницаемости композитных мембран без существенного изменения селективности разделения ($\alpha_{O_2/N_2} \approx 5$). Для фиксированной концентрации ПФО каждого типа наиболее проницаемыми являются композитные мембранные, полученные из ПФО-3 с наименьшей $[\eta]$, образующего при равных исходных концентрациях формовочных

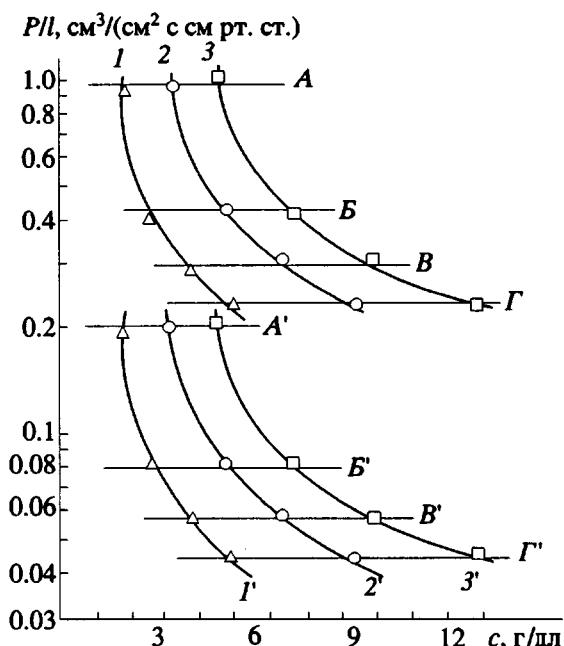


Рис. 1. Зависимость проницаемости O_2 (1, 2, 3) и N_2 (1', 2', 3') от концентрации раствора ПФО для приготовления поверхностного слоя композитной мембраны. 1, 1' — ПФО-1 с $[\eta] = 1.58$ дL/g; 2, 2' — ПФО-2 с $[\eta] = 0.96$ дL/g, 3, 3' — ПФО-3 с $[\eta] = 0.68$ дL/g. Значения $[\eta]c = \text{const}$: 3.0 (A, A'), 4.5 (B, B'), 6.0 (B, B') и 8.0 (Г, Г').

растворов более тонкий, а следовательно, и более проницаемый поверхностный слой (кривые 3 и 3').

Анализ полученных зависимостей показывает, что для всех исследованных образцов один и тот же уровень проницаемости мембран достигается при использовании формовочных растворов, удовлетворяющих условию $[\eta] c = \text{const}$ (рис. 1, прямые A-G для O_2 и A'-G' для N_2). Величина $[\eta] c$ характеризует объемную долю макромолекул в растворе [3, 4].

При $[\eta] c \leq 1$ (критерий Дебая-де Женна) раствор считается разбавленным и взаимодействиями между макромолекулами можно пренебречь. Увеличение $[\eta] c$ при переходе от разбавленных к концентрированным растворам приводит к возникновению взаимодействий макромолекул друг с другом как при их непосредственных контактах (приводящих к переплетению молекулярных цепей и образованию сетки), так и передаваемых через растворитель (гидродинамические взаимодействия). Естественно предположить, что увеличение произведения $[\eta] c$ способствует образованию более плотной сетки в растворе и соответственно уменьшению проницаемости полученных из таких растворов мембран. Это предположение было подтверждено нашими экспериментами на всех трех образцах исследованных полимеров (рис. 2).

Следовательно, универсальным параметром, определяющим уровень проницаемости композитных мембран на стадии образования поверхностных слоев, является произведение $[\eta] c$.

Использование растворов с $[\eta] c \leq 1$ приводит к образованию дефектных слоев, а из формовочных растворов с $[\eta] c \geq 8$ образуются низкопроницаемые мембранны. Поэтому при формировании поверхностных слоев композитных мембран ПФО-УПМ должно соблюдаться условие $1 \leq [\eta] c \leq 8$.

Выполнение условия $[\eta] c = \text{const}$ при приготовлении формовочных растворов позволяет получать композитные мембранны с одинаковыми транспортными свойствами для полимеров с различными значениями $[\eta]$.

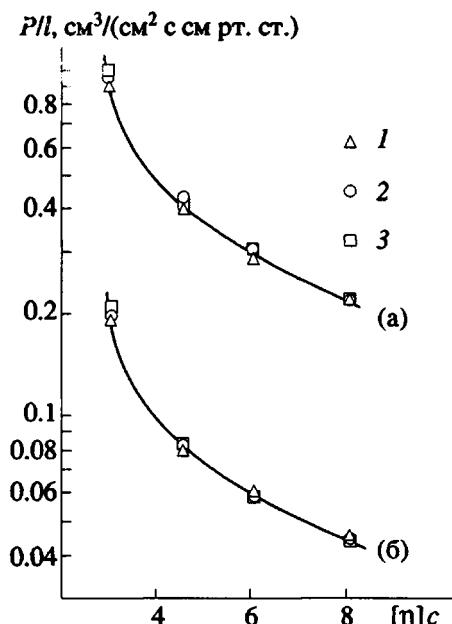


Рис. 2. Зависимость проницаемости O_2 (а) и N_2 (б) от величины характеристического произведения $[\eta] c$, используемого при приготовлении поверхностного слоя композитной мембраны ПФО-УПМ из ПФО-1 (1), ПФО-2 (2) и ПФО-3 (3).

Можно полагать, что установленная закономерность может быть использована для приготовления композитных мембран других типов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кестинг Р.Е. Синтетические полимерные мембранны. М.: Химия, 1991. С. 277.
2. Kimmerle K., Hofmann T., Strathmann H. // J. Membrane Sci. 1991. V. 61. P. 1.
3. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
4. Баранов В.Г., Агранова С.А., Бресткин Ю.В. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 3. С. 206.

Specific Features of the Formation of Active Surface Layer in Composite Membranes

G. A. Polotskaya, Yu. P. Kuznetsov, and S. A. Agranova

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

Abstract – The dependence of gas permeability of the composite membranes with a selective surface layer based on poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) on characteristic viscosity and concentration of casting polymer solution was studied. At $[\eta] c = \text{Const}$, composite membranes with the same transport properties were produced from the polymers with different η .