

УДК 541.64:547.245

ПОВЫШЕНИЕ ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТИ, СЕЛЕКТИВНОСТИ И СТАБИЛЬНОСТИ АСИММЕТРИЧНЫХ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА

© 1995 г. О. А. Осипов, Д. И. Словецкий

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиеva Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 04.07.94 г.

Показано, что вследствие наличия в асимметричной мемbrane из поливинилтриметилсилана остатков растворителей и осадителя, применяемых при ее изготовлении, газоразделительные свойства мембран можно существенно улучшить с помощью их термообработки в закрытом объеме. Термообработка эффективна в диапазоне температур от 40 до 180°C при экспозициях от одной минуты до нескольких часов. Термообработка асимметричных мембран также способствует повышению стабильности свойств после плазмохимической модификации.

В работе [1] было показано, что асимметричная мембра из поливинилтриметилсилана (ПВТМС) меняет свои свойства при продувке ее азотом, а также при хранении на открытом воздухе. Изменения свойств асимметричных мембран носили при этом несколько парадоксальный характер – при продувке у асимметричных мембран понижалась газопроницаемость и увеличивалась селективность; при хранении мембран на открытом воздухе уменьшалась селективность и повышалась газопроницаемость. В этой же работе высказано предположение, что изменения свойств асимметричных мембран связаны с наличием в них растворителей (хлористого метилена и хлорбензола) и осадителя (метанола), используемых при изготовлении этих мембран. Механизм капиллярной контракции [2, 3], который имеет место в капиллярных системах асимметричных мембран, как раз и приводит к указанным выше изменениям свойств мембран во время их хранения и эксплуатации. С другой стороны, зная причины изменения свойств мембран, можно регулировать данный процесс, улучшая качество промышленно выпускаемых мембран, т.е. стабилизировать их свойства, при этом повышая их селективность и производительность.

При нагревании асимметричных мембран из ПВТМС в незамкнутом объеме растворители и осадитель, выходя из мембраны, оставляют поры открытыми, что приводит к резкому увеличению проницаемости мембран и снижению их селективности. Однако, если аналогичную термообработку проводить в замкнутом объеме, например в герметично закрытом полиэтиленовом пакете, то в этом случае сквозные поры закрываются, утончается диффузионный слой мембраны, что способствует увеличению селективности асимметричных мембран и некоторому повышению их

производительности. Существенное различие в изменении свойств мембран обусловлено тем, что во втором случае растворители, выходя из мембраны, образуют в замкнутом объеме атмосферу из паров, которые пластифицируют поверхностный слой мембраны, а сам растворитель благодаря капиллярной контракции, выходя из капилляров (сквозных пор мембраны) закрывает их и образует таким образом сплошной диффузионный слой.

Поскольку температура кипения у хлористого метилена равна 41°C, следовало ожидать, что около этой температуры могут произойти изменения в структуре мембран и, следовательно, в проникании газов через нее.

Перед термообработкой образцы мембран диаметром 60 мм вырубали равномерно по всей длине рулона (~3 м погонных при ширине 0.2 м) и проверяли их проницаемость по двум газам. Метод проверки газопроницаемости – волюметрический; перепад давлений 0.1 МПа ($p_1 = 0.2$ МПа); температура $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

При термообработке до 100°C мембрану из ПВТМС помещали в полиэтиленовый пакет, который герметично закрывали или запаивали. Нагревание пленки проводили с помощью термостата U = 10 с плотно закрытой верхней крышкой. Время экспозиции фиксировали с момента включения нагревателя термостата.

Как видно из табл. 1, влияние нагревания мембраны начинает сказываться при 40°C и далее остается эффективным до температуры кипения воды. При этом селективность мембран по паре азот–гелий увеличивается на 15 - 30% за счет производительности мембранны по гелию практически при неизменной проницаемости по азоту.

Термообработка асимметричных мембран из ПВТМС в более широком интервале температур и времени экспозиции представлена в табл. 2. Усло-

вия проведения эксперимента несколько отличались от предыдущих. Отдельные образцы мембран помещали в герметично закрытые чашки Петри, которые в свою очередь закладывали в термошкаф хроматографа ЛХМ-8МД с предварительным нагреванием до заданной температуры. Газопроницаемость термообработанных образцов мембран определяли на вторые сутки после охлаждения мембран в герметично закрытых чашках Петри до комнатной температуры; оставшиеся образцы мембран для проведения опытов по определению их стабильности хранили в бумажных конвертах на открытом воздухе при комнатной температуре.

Как видно из табл. 2, положительный эффект от термообработки мембран проявляется при температурах 40 - 180°C, времени нагревания от 1 до 20 мин, а улучшенные свойства термооб-

работанных мембран остаются практически неизменными в течение года.

Такого же положительного эффекта можно добиться при продувке асимметричных мембран из ПВТМС сжатым воздухом или азотом, причем, как было установлено нами с помощью галоидного течеискателя ГТИ-6, выход галоидов из мембран пропорционален разности перепада давления над (под) мембраной. При перепаде давления в 3 МПа в течение недели мембрана выходила на стационарный режим (ее характеристики более не менялись), а зависимость производительности мембран от давления носила линейный характер. Здесь, по-видимому, следует отметить, что приведенные выше данные по проницаемости асимметричных мембран, полученные при $\Delta p = 0.1$ МПа без их предварительной

Таблица 1. Газопроницаемость и селективность асимметричных мембран из ПВТМС до и после термообработки в герметично закрытом пакете

Температура в камере, °C	Время обработки, ч	Проницаемость $Q \times 10^2$, л/м ² с МПа				Селективность α_{He/N_2}	
		He		N ₂			
		исходная	после обработки	исходная	после обработки	исходная	после обработки
30 ± 2	7	400	397	32.8	33.3	12.2	11.9
35 ± 2	7	447	649	36.1	50.3	12.4	12.9
40 ± 2	6	550	708	45.0	46.9	12.2	15.1
40 ± 2	5	550	719	45.0	47.8	12.2	14.7
40 ± 2	3	511	708	45.8	48.1	11.1	14.7
40 ± 2	1	358	478	30.0	33.9	11.9	14.1
40 ± 2	0.5	431	447	36.4	37.8	11.6	11.8
75 ± 2	5	369	481	30.0	30.0	12.3	16.0
100 ± 2	1	361	350	30.0	25.0	12.0	14.0

Таблица 2. Газопроницаемость и селективность асимметричных мембран из ПВТМС после их термообработки в герметично закрытом сосуде

Температура в камере, °C	Время обработки, ч	Проницаемость $Q \times 10^2$, л/м ² с МПа				Селективность α		
		N ₂	He	O ₂	CO ₂	He/N ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂
21	-	29.7	357	108	298	12.0	3.6	10.0
21	-	41.1	298	149	446	12.4	3.6	10.9
40 ± 2	0.083	44.2	548	162	476	12.5	3.7	10.8
40 ± 2	0.330	47.5	714	188	595	15.0	3.9	12.5
60 ± 2	0.330	41.4	633	170	510	15.6	4.1	12.3
80 ± 2	0.330	46.9	714	188	549	15.2	4.0	11.7
100 ± 2	0.330	48.7	714	193	595	14.6	3.9	12.2
120 ± 2	0.250	41.1	595	166	476	14.5	4.0	11.6
140 ± 2	0.250	43.6	649	142	549	14.9	3.9	13.6
140 ± 2	0.083	46.9	649	183	595	13.3	3.9	12.7
150 ± 2	0.014	46.9	595	179	549	12.7	3.8	11.7
160 ± 2	0.083	46.4	787	179	549	14.0	3.8	11.8
180 ± 2	0.083	49.7	649	198	595	13.1	4.0	12.0
180 ± 2	0.166	36.7	510	137	446	13.9	3.7	12.1
180 ± 2	0.250	Пленка покоробилась						

Таблица 3. Проницаемость и селективность асимметричных мембран из ПВТМС после плазмохимической модификации

Темпера- тура об- работки, °C	Время обработ- ки, ч	Проницаемость $Q \times 10^2$ (л/м ² с МПа) и селективность α мембран после их плазмохимической модификации									
		через 2 ч			через 2 дня			через 1 год			
		Q	α	He/N_2	Q	α	He/N_2	Q	α	He/N_2	
He	N_2				He	N_2	He/N_2	He	N_2	He/N_2	
Мембрана без термообработки											
		149	4.06	36.7	193	23.2	8.3	-	-	-	-
		130	1.56	83.4	134	11.9	11.2	-	-	-	-
Термообработка на воздухе											
40	3	165	14.8	11.3	183	16.7	11.0	198	26.7	7.4	
40	5	162	11.4	14.2	162	11.7	13.9	170	18.6	9.1	
Термообработка в замкнутом объеме											
40	3	146	4.89	30.0	149	5.17	28.8	159	6.39	25.0	
40	5	198	6.39	31.0	188	6.06	31.0	149	7.00	21.3	

многодневной продувки, являются значениями по проницаемости сложной системы – пористая мембрана из ПВТМС + растворители + осадитель. Если к тому же учесть, что и ПВТМС находится в пластифицированном состоянии с разной степенью его пластификации, то становится понятно, что прогнозировать свойства термообработанных мембран довольно сложно. И наконец, следует сказать, что и надмолекулярная структура асимметричных мембран также влияет на эффективность термообработки и даже на последующую плазмохимическую модификацию.

В работе [4] было показано, что селективность асимметричных мембран из ПВТМС можно существенно увеличить с помощью их плазмохимической полимеризации. Однако, как показали дальнейшие наблюдения, этот эффект со временем падает и, чтобы стабилизировать свойства мембран после плазмохимической полимеризации, их необходимо предварительно термообработать в соответствии с вышеописанной методикой в замкнутом объеме.

В табл. 3 приведены данные по проницаемости мембран по гелию и азоту после их плазмохимической обработки через 2 ч, 2 дня и через 1 год.

Как видно, только предварительная термообработка мембран в замкнутом объеме стабилизирует свойства плазмохимически модифицированных мембран из ПВТМС, причем, как было отмечено нами, этот эффект наблюдался у мембран с надмолекулярной структурой типа "б", "в" и практически отсутствовал у мембран типа "а" [5]. Однако, если иметь в виду, что на относительно больших площадях серийно выпускаемой Кусковским химическим заводом асимметричной мембранны из ПВТМС имеются, как правило, все три вида структур, то положительный эффект от термообработки мембран будет наблюдаться всегда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Осипов О.А., Дургарьян С.Г., Бокарев А.К., Воронцов В.М., Наметкин Н.С. // Пласт. массы. 1982. № 5. С. 33.
2. Владавец И.Н., Ребиндер П.А. // Докл. АН СССР. 1962. Т. 145. № 3. С. 617.
3. Синицына Г.М. // Успехи коллоидной химии. М.: Наука, 1973. С. 331.
4. Ivanov Ju. A., Osipov O.A., Slovetsky D.I. // Proc. Intern. Congr. on Membranes and Membrane Processes. Chicago, 1990. P. 1410.
5. Осипов О.А. // Высокомолек. соед. 1995 (в печати).

Improvement in Gas Permeability, Selectivity, and Stability of Asymmetric Membranes Based on Poly(vinyl Trimethylsilane)

O. A. Osipov and D. I. Slovetskii

Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia

Abstract – A marked improvement in gas separation properties of asymmetric membranes based on poly(vinyl trimethylsilane) containing traces of solvent and non-solvent used in membrane preparation was achieved by thermal treatment in a confined volume. Thermal treatment in a temperature range from 40 to 180°C appeared to be effective, and exposure time was varied from one minute to several hours. Thermal treatment of the asymmetric membranes was shown to improve their stability after plasmochemical modification.