

УДК 541.64:547.1'128.532.7

КОМПОЗИЦИОННЫЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ МЕМБРАНЫ

© 2000 г. Л. Ф. Стернина*, В. В. Струкова*, В. Г. Вацкова*,
В. М. Конылов*, В. В. Киреев**, В. А. Ковязин*

*Государственный научный центр Российской Федерации
“Государственный научно-исследовательский институт химии
и технологии элементоорганических соединений”
111123 Москва, ш. Энтузиастов, 38

**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9

Поступила в редакцию 07.07.99 г.
Принята в печать 19.10.99 г.

Разработаны методы синтеза кремнийсодержащих блок-сополимеров, содержащих в основной цепи метилвинилсилоксановые фрагменты. Исследованы процессы структурирования этих блок-сополимеров олигоорганогидридсилоксантами по реакции гидросилилирования и условия образования сплошных покрытий на поверхности полимерных композиционных мембран. Последние исследованы в процессах разделения смесей спиртов с водой и показана перспективность их применения для указанных целей.

В настоящей работе исследовано изменение эффективности разделения смесей спиртов с водой с помощью асимметричных полимерных мембран, делящий слой которых модифицирован путем нанесения на его поверхность кремнийорганических блок-сополимеров. Интерес к подобному исследованию обусловлен тем, что взаимодействие между исходным раствором и материалом мембраны в процессах первапорации оказывает значительное влияние как на равновесную концентрацию разделяемых в мембранный фазе веществ, так и на скорость транспорта компонентов смеси через мембрану.

Необходимо отметить, что выбор полимера для процесса испарения связан со значительно большими ограничениями, чем, например, для ультрафильтрации, обратного осмоса и газоразделения. Первапорационные мембранны должны обладать не только высокими показателями селективности, производительности и механической прочности, но и выдерживать прямой контакт с агрессивными органическими растворителями при повышенной температуре. Со стороны пермеата мембрана бывает почти сухой, по крайней мере при работе по вакуумной схеме, поэтому набухает неравномерно, что влечет за собой дополнительную нагрузку на мембрану.

Асимметричные мембранны в наибольшей степени удовлетворяют требованиям, предъявляемым к первапорационным мембранным, в которых механическую, термическую и химическую стойкость обеспечивает практически инертная по отношению к пермеату пористая подложка, а характеристики массопереноса и селективности – тонкий активный слой. Для парожидкостного разделения смесей воды со спиртами используют мембранны двух типов: гидрофильные, пропускающие воду, и гидрофобные, задерживающие воду и избирательно пропускающие спирт [1–8]. При испарении водно-спиртовых смесей через мембранны первого типа паровая фаза обогащается водой, что позволяет использовать этот процесс для осушки спирта. При использовании мембранны второго типа паровая фаза обогащается спиртом, и он удаляется из разбавленных водно-спиртовых смесей. Исключительно высокая проницаемость полидиметилсилоксанов для паров воды привлекла внимание исследователей к ним, как к перспективным материалам для изготовления первапорационных мембранны при разделении водно-спиртовых смесей. Учитывая высокие гидрофобные свойства полиорганосилоксанов, можно было бы предположить, что мембранны на их основе должны быть гидрофобного типа. Это подтверждается исследованиями процессов испарения через мембрану на основе силоксанового каучука [2, 4].

Селективные свойства мембран определяются величиной фактора разделения $A_{\text{в/сп}}$

$$A_{\text{в/сп}} = (Y_{\text{в}}/Y_{\text{сп}})/(X_{\text{в}}/X_{\text{сп}}),$$

где $Y_{\text{в}}$ и $Y_{\text{сп}}$ – концентрация воды и спирта в пермеате, $X_{\text{в}}$ и $X_{\text{сп}}$ – концентрация воды и спирта в исходной смеси.

При испарении раствора спирта с содержанием воды 10% через мембрану из силиконового каучука фактор разделения $A_{\text{в/сп}} = 0.68$ и производительность 0.5 кг/м² ч [2]. Описано использование для разделения водно-спиртовых смесей композиционной мембраны, полученной нанесением полидиметилсилоксанового каучука на микропристную фторопластовую подложку с последующей обработкой силиконового слоя плазмой [4]. После обработки плазмой толщина силиконового слоя составила 70 мкм. При разделении смеси этанол–вода, содержащей 10% этанола, фактор разделения $A_{\text{в/сп}} = 0.1$, а удельная производительность 0.067 кг/м² ч. При испарении смеси изопропанол–вода с содержанием изопропанола 23%, фактор разделения $A_{\text{в/сп}} = 0.097$, а удельная производительность 0.54 кг/м² ч. Процесс проводят при температуре 30°C и давлении со стороны жидкой фазы 101 кПа, а со стороны паровой фазы 1.33 кПа. В выбранных условиях пермеат обогащается спиртом, т.е. композиционная мембрана проявляет свойства гидрофобной мембранны.

В литературе отсутствуют данные по направленному использованию полиоргано-полисилоксановых блок-сополимеров для разделения смесей спиртов с водой испарением через мембрану, хотя эти полимеры весьма перспективны для разделения смесей жидкостей испарением. Наличие жесткого блока в полимерной молекуле и доменная структура материала обуславливают высокие физико-механические характеристики этих полимеров [9]. Высокая проницаемость по отношению к различным газам (водороду, азоту, кислороду, CO₂, гелию и парам воды) [10] позволяет предполагать высокую эффективность указанных полимеров в первапорационных процессах при разделении смесей жидкостей. Проницаемость полиоргано-полисилоксановых блок-сополимеров [11], как правило, определяется содержанием силоксанового фрагмента и его структурой. Увеличение содержания силоксанового фрагмента и образование сплошной силоксановой фазы способствует увеличению проницаемости блок-сополимеров. Изменением содержания силоксанового блока в блок-сополимерах можно в широ-

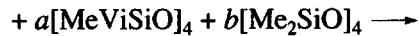
ких пределах регулировать селективные свойства мембранныго материала.

Представляло интерес исследовать влияние полиоргано-полисилоксановых блок-сополимеров, содержащих одновременно гидрофильные и гидрофобные блоки, на процесс разделения водно-спиртовых смесей. Для этого было необходимо разработать полимеры, устойчивые к действию растворителей. В качестве таких полимеров выбраны полиуретан-, полимочевин- и полиарилатсилоксановые блок-сополимеры содержащие винилсилоксановые фрагменты; эти полимеры способны сшиваться по реакции гидросилирования.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН

Синтез полиоргано-полисилоксановых блок-сополимеров осуществляли в два этапа. Вначале синтезировали олигодиметилсилоксаны, содержащие концевые функциональные группы и метилвинилсилоксановые фрагменты в основной цепи, а затем проводили их взаимодействие с органическим олигомерным блоком.

Полиуретан-полисилоксановые блок-сополимеры синтезировали взаимодействием α,ω -ди(гидроксиметил)-олигодиметилметилвинилсилоксанов с 4,4'-дифенилметандиизоцианатом и N,N-ди(гидроксиэтил)толуидином с использованием в качестве катализатора октоата олова. Исходные α,ω -ди(гидроксиметил)-олигодиметилметилвинилсилоксаны (олигомеры Ia и Iб) получали перегруппировкой 1,3-ди(гидроксиметил)тетраметилдисилоксана с тетраметилтетравинилициклотетрасилоксаном и октаметилциклотетрасилоксаном в присутствии сульфокатионита КУ-23:

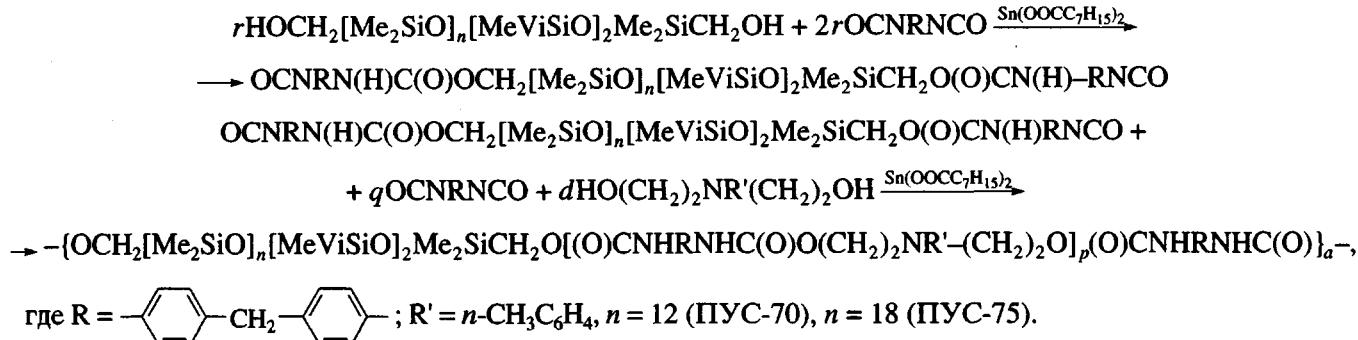


где $n = 12$ (Ia), 18 (Iб).

Синтез полиуретан-полисилоксановых блок-сополимеров (ПУС) проводили в хлористом метилене при 20°C в два этапа. Вначале получали олигомерный диизоцианат взаимодействием α,ω -ди(гидроксиметил)-олигодиметилметилвинилсилоксанов с избытком 4,4'-дифенилметандиизоцианата или 1,4-диизоцианатотолуилена. На втором этапе осуществляли синтез блок-сополимера

введением низкомолекулярного удлинителя цепи N,N-ди(гидроксиэтил)толуидина и 4,4'-дифенил-

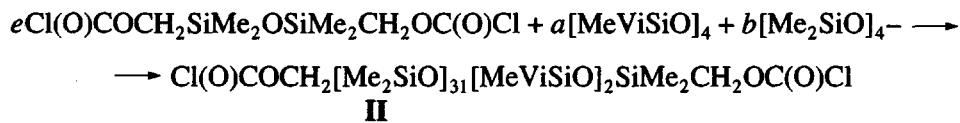
метандиизоцианата или 1,4-дизоцианатотолуиlena. Схема получения ПУС представлена ниже.



Были получены полиуретан-полисилоксановые блок-сополимеры с массовым содержанием силоксанового блока 70 и 75% (ПУС-70 и ПУС-75 соответственно).

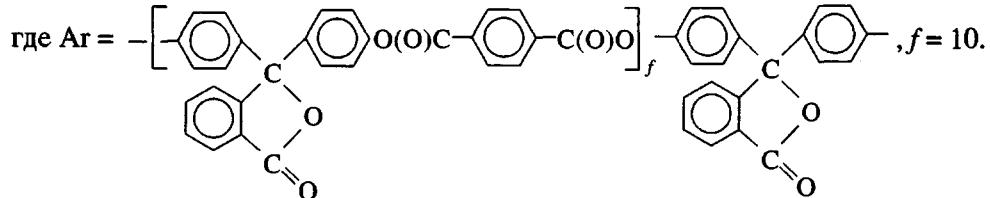
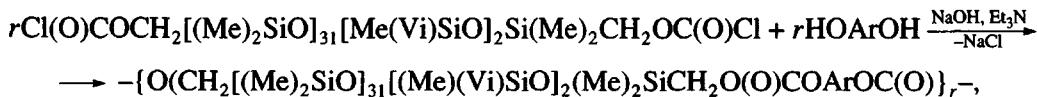
Полиарилат-полисилоксановые блок-сополимеры синтезировали взаимодействием α,ω-ди(хлорформиатометил)олигодиметилметилвинилсилок-

санов с α,ω-дигидроксиолигофенолфталеинтерефталатом. Исходные α,ω-ди(хлорформиатометил)олигодиметилметилвинилсилоксаны получали реакцией 1,3-ди(хлорформиатометил)тетраметилдисилоксана с тетраметилтетравинилциклотетрасилоксаном и октаметилциклотетрасилоксаном в присутствии сульфокатионита КУ-23:



Синтез полиарилат-полисилоксановых блок-сополимеров осуществляли при 20°C методом межфазной поликонденсации в хлористом мети-

лене с использованием в качестве акцептора водного раствора NaOH и катализатора – триэтиламина:



Полученные полиарилат-полисилоксаны (ПАС) после переосаждения представляют собой твердые жесткие полимерные продукты. Их физико-механические характеристики мало изменяются в интервале 20–100°C.

Для всех блок-сополимеров были подобраны условия структурирования олигоэтилгидридсилоксаном по реакции гидросилилирования в присутст-

вии H₂PtCl₆ · 6H₂O. Найдены соотношения компонентов и условия проведения реакции, обеспечивающие максимальную степень структурирования (90–95% по содержанию гель-фракции).

Некоторые характеристики исходных олигомеров и синтезированных блок-сополимеров представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1. Содержание функциональных групп в исходных олигосилоксанах

Олиго- мер	<i>n</i>	Функциональные группы*, мас. %	
		OH (для I), или C(O)Cl (для II)	CH ₂ =CH-(Si)
Ia	12	2.88/2.58	4.58/4.22
Iб	18	2.09/1.86	3.32/3.04
II	31	5.77/5.48	1.96/1.68

* В числителе – вычислено, в знаменателе – найдено.

В качестве основы для получения композиционных мембран использованы обратноосмотические асимметричные ПА, ПУ, ацетатцеллюлозные (АЦ) и полиамиидные (ПАИ) мембранны. Полимерный кремнийорганический слой получали нанесением на поверхность асимметричной мембранны смеси полиоргано-полисилоксанового блок-сополимера, олигоорганогидридсилоксана и катализатора. Смесь наносили из раствора с концентрацией, обеспечивающей толщину покрытия 2–5 мкм. Отваждение проводили при 100°C в течение 10 мин. Получены мембранны, модифицированные отверженными ПУС-70 и ПУС-75, полиарилатсилоксановым блок-сополимером с содержанием силоксанового блока 55% (ПАС-55) и полидиметилметилвинилсилоксановым каучуком марки СКТВ.

РАЗДЕЛЕНИЕ ВОДНО-СПИРТОВЫХ СМЕСЕЙ С ПОМОЩЬЮ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН

Исследование процесса испарения водно-спиртовых смесей проводили на смесях этанол–вода, пропанол–вода, бутанол–вода с изменением содержания воды от 1.0 до 91.5 мас. % в интервале рабочих температур 20–60°C и давлении со стороны пара 0.67–3.40 кПа.

Были изучены характеристики процесса разделения водно-спиртовых смесей на исходных и модифицированных кремнийорганическими блок-сополимерами композитных мембранах.

Результаты исследования процесса испарения водно-спиртовых смесей показывают (табл. 3–5), что для исходных асимметричных ацетатцеллюлозных, полиуретановых, полиамиидных и полиамидоимидных обратноосмотических мембран в гомологическом ряду этанол, *n*-пропанол, *n*-бутанол скорость проницания спиртов при испарении через мембрану уменьшается, а селективность увеличивается с возрастанием ММ спирта, что согласуется с данными работы [12]. Для модифицированных кремнийорганическими блок-сополимерами композитных мембран увеличивается и проницаемость, и селективность.

Сравнение результатов процесса разделения для исходных и модифицированных мембран показывает, что для этанольных растворов при заданном содержании воды и селективность, и проницаемость в 3 раза выше при испарении через модифицированные мембранны, чем при испарении через исходные мембранны. Для смесей *n*-пропиловый спирт–вода и *n*-бутиловый спирт–вода проницаемость композитной мембранны в 2.5 раза выше, чем проницаемость немодифицированной мембранны, а селективность больше на 10–15%. При повышении температуры с 25 до 50°C проницаемость исходной ацетатцеллюлозной мембранны увеличивается в 1.5 раза, полиамидной – в 2.5 раза, а полиамидоимидной – на 25%. В то же время коэффициент разделения для ацетатцеллюлозной мембранны уменьшается на 30%, для полиамидной – на 10%, а для полиамидоимидной коэффициент разделения увеличивается на 20%. Во всем интервале составов смесей фактор разделения в общем случае уменьшается с повышением температуры в указанном интервале. Однако при испарении водно-спиртовых растворов через композитные мембранны повышение температуры с 25 до 50°C в указанном выше интервале приводит как к возрастанию проницаемости для всех исследован-

Таблица 2. Характеристики блок-сополимеров

Блок-со- полимер	Исходные компоненты			Мольное соотношение компонентов	$M_n \times 10^{-3}$	[η] (метилен- хлорид, 20°C), дл/г	CH ₂ =CH-(Si), % вычислено/най- дено
	олигосилоксан	изоцианат	удлинитель				
ПУС-70	Ia	МДИ	ТДЭА	1 : 1.3 : 0.3	42	0.46	2.05/1.98
ПУС-75	Iб	МДИ	ТДЭА	1 : 2 : 1	85	0.84	1.38/1.21
ПАС-55	II	Олигоарилат с $M = 2300$		1 : 1	60	0.88	0.56/0.51

Таблица 3. Сравнение селективных свойств исходных и модифицированных кремнийорганическими блок-сополимерами мембран в процессе испарения водно-спиртовых смесей

Мембрана	Содержание воды в исходном растворе, мол. %	G , л ч/м ²	$A_{\text{в/сп}}$	Селективность, %		E_a , кДж/моль
				по спирту	по воде	
Этанол–вода						
АЦ	5.92	3.82	1.57	2.2	-32.29	1.3
	6.56	1.27	5.15	16.6	-329.60	-4.51
	34.43	0.80	3.87	47.3	-104.60	2.51
АЦ–ПАС-55	6.04	2.50	4.79	12.9	-198.02	
АЦ–ПУС-75	4.50	7.25	1.65	2.9	-68.20	10.9
ПА	5.50	5.31	1.56	2.9	-58.04	10.5
ПА–ПУС-75	6.42	3.16	1.93	5.0	-84.10	8.5
ПА	5.50	5.57	1.94	3.8	-80.00	18.6
ПА–ПУС-75	5.83	6.61	2.56	4.6	-99.31	18.2
ПУ	6.00	0.35	5.99	6.0	-97.90	12.1
ПУ–ПУС-75	6.42	0.96	5.10	18.98	-100.50	6.9
ПАИ	4.54	1.59	2.78	12.10	-86.90	
ПАИ–ПУС-75	5.54	2.92	16.10	23.00	-1138.0	-5.0
	59.01	0.64	11.01	35.08	-709.40	
	92.33	0.57	8.05	90.00	14.80	
ПАИ–ПУС-70	5.40	5.10	3.22	5.81	-193.20	-5.8
ПАИ–ПАС-55	6.75	1.97	2.51	5.99	-136.30	35.6
Пропанол–вода						
АЦ	38.26	1.38	5.91	64.34	-110.60	-9.3
ПАИ	39.73	0.41	21.33	88.98	-134.99	
ПАИ–ПУС-75	37.00	0.93	102.2	95.60	-381.00	48.5
	6.64	1.17	113.8	98.69	-1387.0	
ПАИ–ПУС-70	36.97	0.74	98.70	83.02	-1040.0	
ПАИ–ПАС-55	36.68	0.36	15.80	84.46	-145.80	
Бутанол–вода						
ПАИ	11.20	0.30	95.20	76.00	-897.12	
ПАИ–ПУС-70	10.99	0.80	425.8	93.70	-2097.0	

Примечание. G – проницаемость мембраны, A – коэффициент разделения.

Таблица 4. Зависимость проницаемости и селективности исходных и модифицированных кремнийорганическими блок-сополимерами композитных мембран в процессе испарения смесей вода–этанол (давление со стороны пара 133–400 кПа)

Мембрана	Содержание воды в исходном растворе, мас. %	T, °C	G, л ч/M ²	A _{в/сп}
АЦ	4.40	25	2.86	2.27
	5.92	50	3.82	1.57
АЦ–ПДМС	4.40	25	1.51	3.33
	4.45	50	1.47	5.15
АЦ–ПУС-75	30.00	50	0.80	3.88
	4.40	25	4.77	1.58
ПА	4.40	25	1.59	2.25
	5.15	50	4.18	1.97
ПА–ПУС-70	4.40	25	2.55	2.56
	5.83	50	6.61	2.86
ПАИ	4.40	25	1.27	3.04
	4.54	50	1.59	3.78
ПАИ–ПУС-70	4.40	25	4.77	3.21
	4.40	50	7.12	5.53
	3.24	50	6.87	5.95
	2.15	50	6.50	6.44
	1.90	50	6.11	6.98
	0.89	50	5.58	7.01
	12.80	50	0.92	150.0
	80.00	50	1.70	8.05
	4.40**	25	2.20	2.90
ПТФЭ–ПДМС*	11.80**	25	0.35	41.00
	12.20**	25	0.85	8.90

* Полидиметилсиликсановый каучук на ПТФЭ (по данным [4, 6]).

** Давление со стороны пара 13.3–133.0 кПа.

ных композитных мембран в 1.5–2.5 раза, так и к увеличению их селективности на 20–50%; для обычных полимерных мембран с ростом температуры коэффициент разделения понижается.

Таблица 5. Зависимость первапорационных характеристик композиционной мембраны ПАИ–ПУС-75 от концентрации спирта в смеси этанол–вода (давление со стороны пара 2 кПа, температура 50°C)

Содержание, мас. %	A _{в/сп}	G, л ч/M ²		
			воды в исходном растворе	этанола в пермеате
99.87	1.38	41.11	79.23	
99.16	1.61	39.07	75.13	
96.85	1.69	26.1	51.3	
94.98	1.75	22.16	36.70	
93.67	2.92	16.10	35.64	
87.38	2.12	14.00	34.10	
84.38	2.29	12.51	30.12	
81.55	2.15	13.24	24.82	
74.22	2.15	9.09	24.05	
54.97	1.19	6.27	16.17	
48.37	1.41	7.75	10.78	
45.09	1.04	9.55	7.92	
40.99	0.64	11.04	7.30	
32.34	0.59	6.55	6.80	
20.01	1.0	8.05	6.08	
14.10	0.98	7.62	5.89	
7.67	0.57	8.05	1.12	

Хорошо известно, что на разделение жидких бинарных смесей существенное влияние оказывает химическое строение материала мембраны. Это особенно наглядно проявляется в том случае, когда один из проникающих компонентов является пластификатором по отношению к материалу мембраны, что как раз и характерно для воды по отношению к гидрофильным мембранам. По мере увеличения концентрации воды в бинарной смеси аморфные области в полимере набухают, и звенья полимерной цепи получают большую подвижность, что ведет к уменьшению энергетических затрат на осуществление диффузионного переноса через мембрану. Эти эффекты проявляются в

увеличении скоростей проницания и уменьшении селективности при росте содержания воды в водно-спиртовых смесях.

Поверхностная модификация гидрофильных мембранных материалов гидрофобными кремнийорганическими полимерами приводит не только к сохранению композитной мембраной гидрофильности при разделении водно-спиртовых смесей испарением, но и значительно повышает ее. При увеличении концентрации воды с 7 до 99.8 мас. % в смеси этанол–вода проницаемость композитной мембраны увеличивается в 5 раз, причем коэффициент разделения воды и спирта повышается и проходит через максимум в области концентраций воды 90–94 мас. %. Что касается влияния природы полимерной подложки на свойства композитной мембраны при заданном содержании кремнийорганического блока в блок-сополимере, то для всех исходных мембран модификация способствует росту проницаемости. В случае ацетатцеллюлозных и полиамидоимидных подложек модификация композитных мембран увеличивает их проницаемость в 2 раза, а селективность – в 1.5 раза. Для полиамидной подложки при повышении проницаемости композитной мембраны на 25% ее селективность, по сравнению с исходной, также увеличивается на 25%. В случае полиуретановой подложки наблюдается рост проницаемости композитной мембраны в 2.5 раза, а селективности – в 3 раза. Это позволяет предположить, что селективные характеристики композитных мембран зависят не только от строения и состава поверхностного кремнийорганического слоя и его взаимодействия с жидкостью, но также и от материала подложки.

При разделении водно-спиртовых смесей на мембранах ПАИ–ПУС-70 и ПАИ–ПУС-75 установлено, что увеличение содержания органосилоксанового блока с 70 до 75% приводит к повышению фактора разделения в 5 раз при одновременном снижении проницаемости композитной мембраны в 1.5–2 раза.

Сопоставление влияния химического строения структуры активного слоя на разделительные характеристики исследованных мембран позволяет предположить, что транспорт компонентов раствора через композитные мембранны связан с преимущественной сорбцией воды на поверхности кремнийорганического блок-сополимерного слоя мембранны.

Увеличение концентрации воды в жидкой фазе вызывает повышение селективности композитных мембран по воде (до положительной) и по спирту (до 90 мас. %), т.е. понижение коэффициента разделения.

Изменение давления со стороны пара в указанном интервале не оказывает заметного влияния на характеристики процесса испарения через композитные мембранны.

Для всех исследованных композитных мембран процесс испарения имеет оптимальные сепарационные характеристики в области концентраций воды от 2.5 до 28%. Полученные данные позволяют сделать вывод о перспективности использования исследованных кремнийорганических блок-сополимеров для модификации поверхности полимерных асимметричных мембран и получения высокоэффективных композиционных мембран для парожидкостного разделения водно-спиртовых смесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дубяга В.П., Перепечкин Л.П., Каталевский Е.Е. // Полимерные мембранны. М.: Химия, 1981.
2. Райгородский И.М., Гольдберг Э.Ш. // Промышленность медицинского стекла и пластических масс. ЦБНТИ. Обзорн. информ. 1984. № 4.
3. Хванг С.Т., Каммермайер К. // Мембранные процессы разделения. М.: Химия, 1981.
4. Rautenbach R., Albrecht R. // J. Membr. Sci. 1980. V. 7. P. 93.
5. Pat. 4591440 USA. 1986.
6. Kimura S., Nomura T. // Membrane. 1982. V. 7. P. 353.
7. Aptel P., Cuny J., Morel G., Jozefowicz J., Neel J. // J. Appl. Polym. Sci. 1972. V. 16. P. 1061.
8. Hirotsu T., Ichimura K., Mizoguchi K., Nakamura E. // J. Appl. Polym. Sci. 1988. V. 36. P. 1717.
9. Райгородский И.М., Рабкин В.С., Киреев В.В. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 3. С. 445.
10. Hirotsu T., Mizoguchi K., Suda I., Nakamura E. // Abstrs. Membrane Symposium. Tokyo, 1986.
11. Aptel P., Chalard N., Cuny J., Neel J. // J. Membr. Sci. 1976. V. 1. P. 271.
12. Aptel P. // J. Appl. Polym. Sci. 1970. V. 14. P. 2314.

Composite Organosilicon Membranes

L. F. Sternina*, V. V. Strukova*, V. G. Vatskova*, V. M. Kopylov*,
V. V. Kireev**, and V. A. Kovayazin*

*Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, State Research Center of the Russian Federation,
sh. Entuziastov 38, Moscow, 111123 Russia

**Mendeleev University of Chemical Technology,
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia

Abstract—Synthetic routes to silicon-containing block copolymers bearing methylvinylsiloxane moieties in the backbone were developed. Structurization of these block copolymers by oligo(organohydridesiloxanes) via the hydrosilylation reaction was studied, and conditions for the formation of crosslinked coatings on the surface of polymer composite membranes were determined. The prepared membranes were tested in the separation of water-alcohol mixtures and were found to be promising for these processes.