

УДК 541.64:539.2

СТРУКТУРА ПЛОСКИХ МЕМБРАН, ПОЛУЧЕННЫХ В СИСТЕМЕ ПОЛИЭФИРСУЛЬФОН- ДИМЕТИЛАЦЕТАМИД–НЕРАСТВОРИТЕЛЬ–ВОДА¹

© 2005 г. V. Laninovic

IMS Institute, Bul. vojvode Misica 43, 11000 Belgrade, Serbia and Montenegro

Поступила в редакцию 15.07.2004 г.

Принята в печать 29.12.2004 г.

Описан метод получения мембран на основе полиэфирсульфона методом отливки из раствора. Использована смешанная система растворителей, содержащая диметилацетамид, добавки нерастворителей (пропионовая кислота, пропионовый ангидрид, масляная кислота и ее ангидрид) и воду. Рассмотрено влияние указанных добавок на процесс разделения фаз и морфологию образующихся мембран. Как показали сканирующие электронные микрофотографии, добавки нерастворителя существенно влияют на структуру пористого слоя мембран. Введение добавок нерастворителя в раствор полимера ингибирует рост микропустот, что улучшает механические характеристики мембран. Поток воды через мембранны уменьшается по сравнению с мембранными, полученными из жидких систем без добавок нерастворителя.

ВВЕДЕНИЕ

Большинство полимерных мембран, используемых в процессах разделения и фильтрации, имеют так называемую асимметричную структуру, которая обеспечивает мемbrane сочетание высоких скоростей массопереноса и хорошей механической прочности [1, 2]. Известны приемы, позволяющие достичь необходимых свойств мембран, используемых в определенных баромембранных процессах, таких как обратный осмос, ультрафильтрация, микрофильтрация, а также в процессах газоразделения.

Для получения асимметричных пористых мембран наиболее распространен процесс осаждения путем погружения в нерастворитель. В этом методе раствор полимера наносят на плоский суппорт (или мембрана придется в виде полого волокна), а затем погружают в ванну с нерастворителем, где происходит разделение фаз, включающее частичное взаимное растворение растворителя и нерастворителя и выпадение полимера из раствора. В результате образуются мембранны с различной асимметричной морфологией.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и защиты окружающей среды (исследовательский проект 1822).

E-mail: vlaninovic@institutims.co.yu (Verika Laninovic).

При получении асимметричных мембран подобным методом в качестве нерастворителя чаще всего используют воду (по соображениям удобства, дешевизны и экологии). Однако в этом случае довольно трудно получить плоские или полволоконные мембранны, не содержащие дефектов или крупных пор. Из-за того, что вода является "сильным" нерастворителем для полимеров, происходит очень быстрое его осаждение, что сопровождается появлением структурных дефектов в пористом подслое, так называемых макропустот. Они представляют собой удлиненные поры (от 10 до 100 мкм), которые пронизывают всю толщину мембранны [3]. Эти структурные дефекты нежелательны, так как снижают механическую прочность мембран. С одной стороны, в присутствии макропор мембрана может коллапсировать в процессе эксплуатации, когда к ней приложено высокое давление (в частности при обратном осмосе), что сопровождается снижением проницаемости; с другой стороны, если макропоры не связаны с тонкими порами в селективном слое мембранны, жидкость, попадающая в эти макропоры, оказывается в "ловушках" и не участвует в процессе массопереноса через мембранны [2].

Для снижения тенденции к образованию подобных макропор предлагали различные методы: повышение концентрации полимера в отливоч-

ном растворе [4], увеличение времени испарения растворителя при получении селективного слоя до погружения формирующейся мембранны в ванну с нерастворителем [5], добавление дополнительного растворителя или ПАВ в ванну с нерастворителем [6, 7], введение макромолекулярных добавок в раствор полимера [7–9]. По-видимому, весьма успешным методом следует считать способ приготовления мембран из растворов полимера, содержащих добавки слабого нерастворителя (ДСН) [10–12]. Было установлено, что подобные добавки играют важную роль в процессе формирования мембран с улучшенными разделительными характеристиками и без структурных дефектов в подслое.

ПРОЦЕСС РАЗДЕЛЕНИЯ ФАЗ

После погружения в ванну с нерастворителем отливочного раствора полимера (так называемой протомембранны) происходит взаимное проникновение растворителя и нерастворителя. В результате их взаимодиффузии осуществляется разделение фаз и в конечном счете выпадение полимера из раствора. Движущей силой этого процесса является снижение свободной энергии. В результате вначале система распадается на фазы разного состава с повышенным и пониженным содержанием полимера. Такой процесс называют фазовым разделением типа жидкость–жидкость [13].

В рассматриваемых здесь системах, содержащих полимер, растворитель и нерастворитель, всегда имеет место именно такой тип разделения фаз, который существенно влияет на морфологию образующихся мембран [14]. Если фазовое разделение типа жидкость–жидкость происходит мгновенно (т.е. без задержки, непосредственно в момент контакта протомембранны с жидкой фазой в осадительной ванне), то возникает мембрана с тонким селективным слоем, наложенным на толстый, сильно пористый суппорт, часто содержащий макропустоты. Если же разделение фаз жидкость–жидкость протекает с задержкой во времени и при этом состав раствора вблизи селективного слоя остается постоянным, то образующаяся мембрana будет иметь сравнительно толстый селективный слой, наложенный на подслой, который может содержать замкнутые ячеичные пустоты либо открытые взаимопроникающие поры. Такие мембранны характеризуются более низкой проницаемостью и повышенной селективно-

стью. Избежать образования макропустот при мгновенном разделении фаз можно путем введения определенного количества ДСН в раствор полимера. В работах [11, 12, 15, 16] были рассмотрены различные аспекты выбора ДСН и его влияния на свойства растворов полимеров, на морфологию образующихся мембран. В то же время выведенные эмпирические правила и вопросы теории процесса пока не исчерпывают проблемы.

В данной работе представлены и обсуждены результаты исследования влияния различных ДСН на морфологию, механические свойства и проницаемость плоских мембран на основе полиэфирсульфона (ПЭС). Рассмотрена корреляция между точкой помутнения раствора (началом разделения фаз) и морфологией получаемых мембран.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Был использован ПЭС марки Ultrason E 6020 и ДМАА фирмы "Merck" в качестве растворителя. В качестве нерастворителя служила вода, тогда как в качестве ДСН исследованы пропионовая кислота "Fluka", пропионовый ангидрид "Merck", масляная кислота "Merck", ангидрид масляной кислоты "Merck".

Плоские мембранны получали отливкой из раствора полимера (15 мас. %) на стеклянную пластинку, причем равномерную по толщине пленку раствора получали с использованием ножа с высотой зазора 150 мкм). Полученную протомембранны затем погружали в ванну с нерастворителем, где образовывалась асимметричная мембрана. Все операции проводили в помещении с постоянной температурой (23°C) и влажностью (55%). Механические характеристики полученных мембран (прочность при разрыве и относительное удлинение) определили на установке ZWICK при скорости вытяжки 5 мм/мин. Морфология полученных мембран была исследована методом сканирующей электронной микроскопии. Образцы сколов мембранны получали при температуре жидкого азота, после чего на них напыляли тонкие слои золота.

Точки помутнения определяли методом титрования. В термостатируемую колбу с известным количеством раствора полимера добавляли с помощью шприца смесь дистиллированной воды и

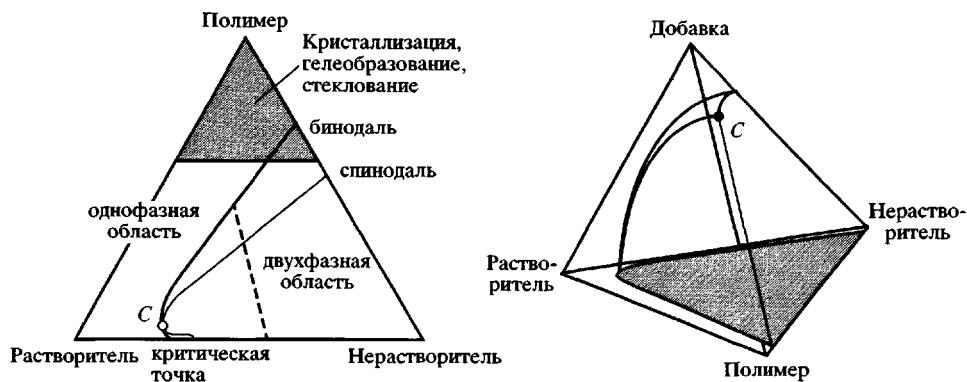


Рис. 1. Фазовые диаграммы трехкомпонентной системы, содержащей полимер, растворитель и нерастворитель (а), и четырехкомпонентной системы, содержащей полимер, растворитель и нерастворитель, а также ДСН (б).

ДМАА (в массовом отношении 50:50), фиксируя появление неисчезающей мутности. Проницаемость мембран изучали при комнатной температуре по потоку воды при перепаде давления 1 бар.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовая диаграмма, характеризующая разделение фаз жидкость–жидкость в тройной системе, содержащей полимер, растворитель и нерастворитель, всегда содержит область составов, в которой свободная энергия понижается в результате образования двух жидких растворов, как показано на рис. 1а.

Эта граница (бинодаль) может быть определена титрованием. Другая граница (спинодаль) расположена в этой области и касается бинодали в одной точке, характеризующей критический состав системы. Спинодаль определяет все нестабильные составы системы. Между линиями бинодали и спинодали расположены растворы, соответствующие метастабильному состоянию системы.

В присутствии ДСН изотермическая фазовая диаграмма – объемная и описывается тетраэдром (рис. 1б). Однако трехмерное представление фазовых диаграмм неудобно, поэтому при анализе используют псевдотройные диаграммы, на которых в растворе полимера ДСН рассматривается вместе с растворителем, т.е. как единый компонент [8].

Рисунок 1 показывает, что разделение фаз жидкость–жидкость в тройной системе приводит к образованию “бедной фазы” с пониженным со-

держанием полимера и фазы, обогащенной полимером. Небольшие области выпавшего в осадок полимера окружены областями раствора полимера (фаза, обогащенная полимером), которые отвергаются в процессе формования мембранны. Будет ли протекать коалесценция частиц полимера и образование пористой структуры? Это существенно зависит от состава раствора полимера в момент начала разделения фаз жидкость–жидкость [12]. Если имеет место задержка разделения фаз, состав раствора полимера соответствует в течение определенного периода времени (времени задержки) однофазной области на диаграмме. В этот период состав раствора постепенно сдвигается в сторону больших концентраций нерастворителя, пока не достигается пороговый состав разделения фаз. В этот момент начинается нуклеация частиц полимера из “бедной фазы”, что проявляется как начало появления мутности. Частицы полимера растут, пока в окружающих областях, содержащих фазу, обогащенную полимером, не возникает фаза твердого полимера. Такой процесс приводит к возникновению более однородной пористой структуры без микропустот [17].

Определенные в экспериментах изотермические фазовые диаграммы для систем ПЭС–ДМАА–вода и (ПЭС–ДМАА) + (ДСН–вода) показаны на рис. 2.

Видно, что точки помутнения приближаются к оси полимер–(нерастворитель + ДСН) при добавлении ДСН в раствор полимера. Таким образом, однофазная область сокращается. В результате начальная концентрация полимера в растворе приближается к точке осаждения [15, 18]. В соот-

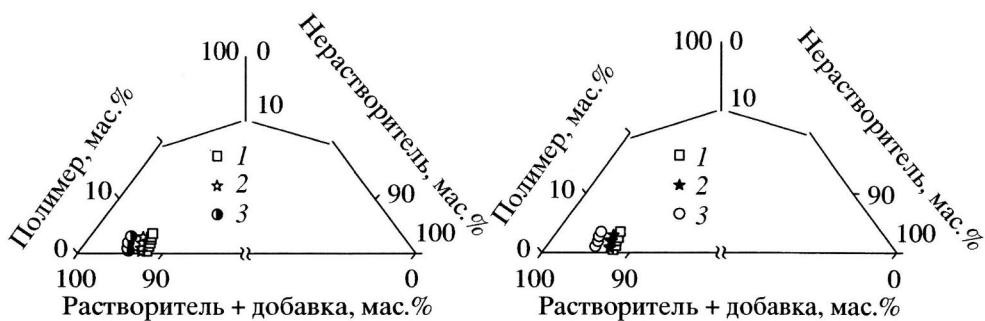


Рис. 2. Фазовые диаграммы для систем ПЭС–ДМАА–вода и (ПЭС–ДМАА) + (ДСН–вода). а: 1 – ПЭС, 2 – ангидрид масляной кислоты, 3 – масляная кислота; б: 1 – ПЭС, 2 – пропионовый ангидрид, 3 – пропионовая кислота.

ветствии с механизмом, предложенным Reuvers и Smolders, тенденция к образованию макропустот в таких растворах понижается [19, 20].

Микрофотографии сколов мембран показывают, что морфология мембран зависит от состава отливочного раствора. В отсутствие ДСН в растворе полимера возникает большое количество типичных “пальчиковых” пустот (рис. 3). Это типичная морфология мембран, полученных классическим методом, при использовании воды в качестве нерастворителя [14].

Таким образом, результаты подтверждают, что морфология подслоя асимметричной мембраны на основе ПЭС может быть существенно изменена благодаря введению ДСН в раствор полимера, что согласуется с литературными данными [11, 12, 15] (рис. 4, 5).

Связь морфологии полученных мембран с их механическими характеристиками иллюстрируется данными рис. 6.

Очевидно, что прочность и удлинение при разрыве мембран, приготовленных без ДСН, ниже по сравнению с мембранными, полученными введением в раствор различных веществ в качестве ДСН. Причина этого эффекта связана с морфологией подслоя и наличия в нем “слабых мест”, т.е. макропустот, что согласуется с результатами микроскопического исследования мембран.

Было изучено влияние ДСН на проницаемость мембран по воде. Результаты представлены на рис. 7 в виде зависимости объема воды, прошедшего через мембрану, от времени. Видно, что приведенная зависимость линейна. Это наблюдение

позволяет заключить, что в указанном режиме не происходит схлопывания пор в мемbrane.

Данные по относительной проницаемости по воде (удельные потоки воды) для разных мембран представлены на рис. 8.

Сравнивая результаты по проницаемости различных изученных мембран (рис. 7 и 8), отметим, что мембранны, полученные с использованием ДСН, имеют меньшую проницаемость по сравнению с мембранными, сформированными классическим методом (т.е. при применении только воды в качестве нерастворителя) и содержащими большие макропустоты. Это, вероятно, связано с малым сопротивлением транспорту, которое создают указанные дефекты [21]. Однако применимость таких мембран ограничена при повышенных давлениях из-за схлопывания пор и разрушения мембран, вызванных слабой механической стабильностью подслоя [2, 21, 22]. В мембранах, полученных с

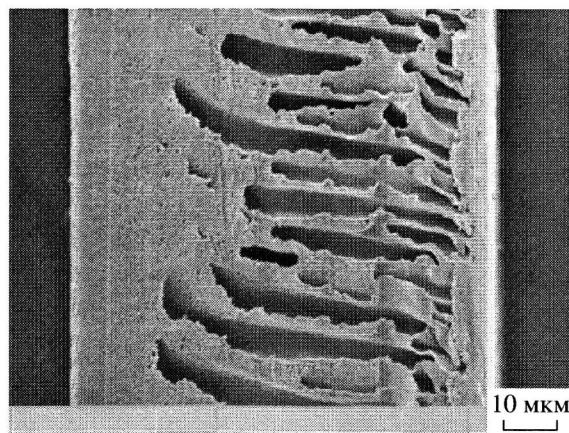


Рис. 3. Микрофотография скола мембраны на основе ПЭС, полученной без введения ДСН.

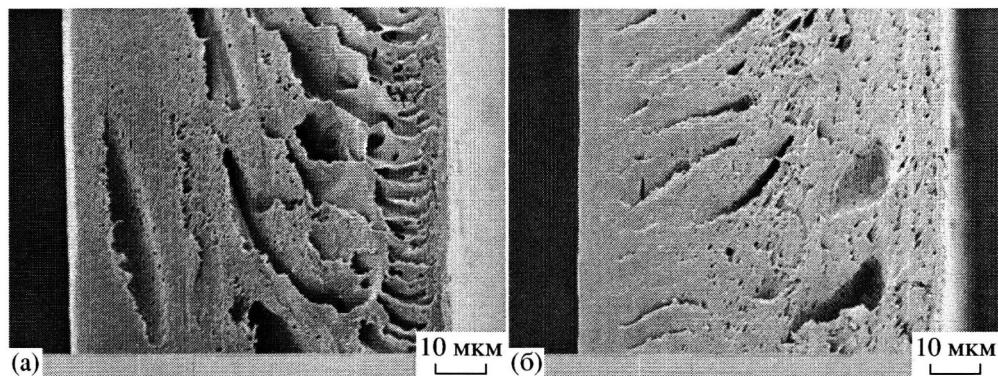


Рис. 4. Микрофотография скола мембранны на основе ПЭС, полученной из раствора полимера с добавкой пропионовой кислоты (а) и пропионового ангидрида (б).

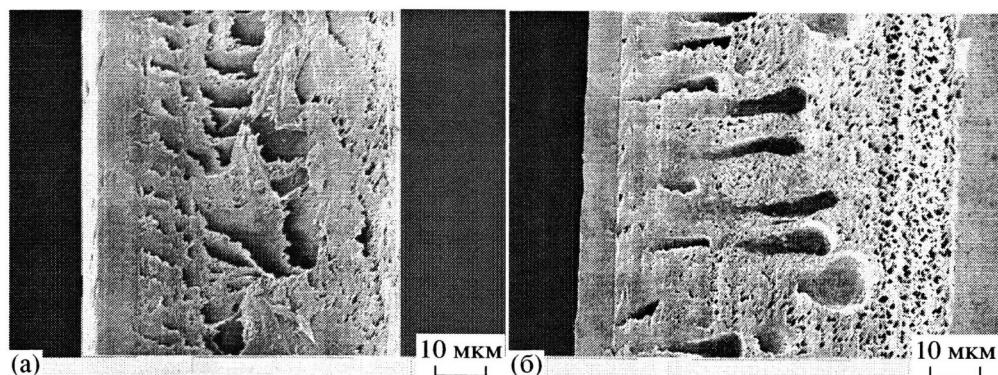


Рис. 5. Микрофотография скола мембранны на основе ПЭС, полученной из раствора полимера с добавкой масляной кислоты (а) и ангидрида масляной кислоты (б).

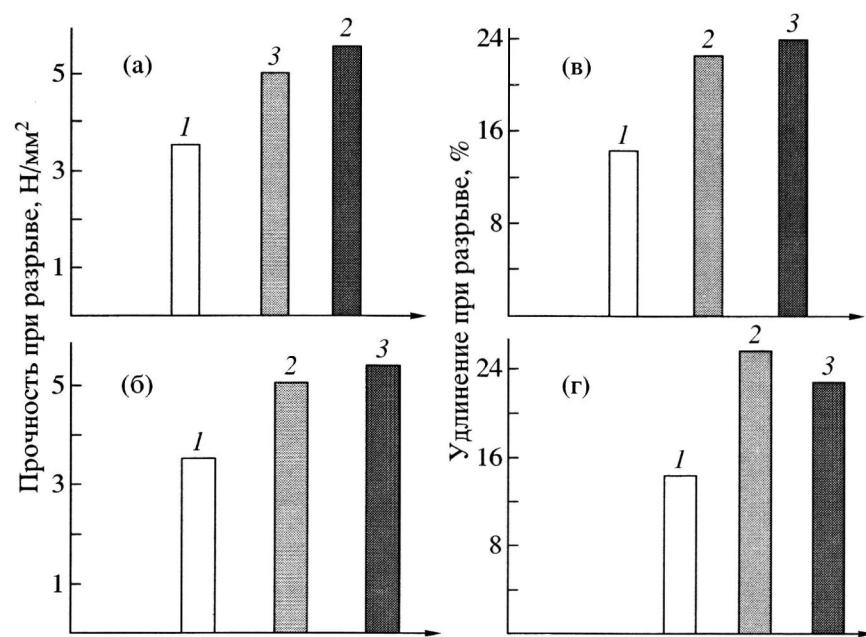


Рис. 6. Механические свойства мембранны на основе ПЭС, полученных при использовании различных ДСН. а, в: 1 – ПЭС, 2 – ПЭС + пропионовая кислота, 3 – ПЭС + пропионовый ангидрид; б, г: 1 – ПЭС, 2 – ПЭС + + масляная кислота, 3 – ПЭС + ангидрид масляной кислоты.

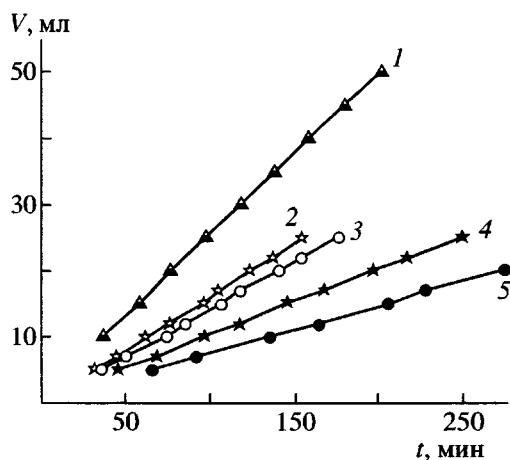


Рис. 7. Количество воды, прошедшей через мембранны на основе ПЭС, полученных в системах ПЭС-ДМАА (1), ПЭ-ДММА-пропионовый ангидрид (2), ПЭС-ДММА-ангирид масляной кислоты (3), ПЭС-ДММА-пропионовая кислота (4), ПЭС-ДММА-масляная кислота (5), как функция времени.

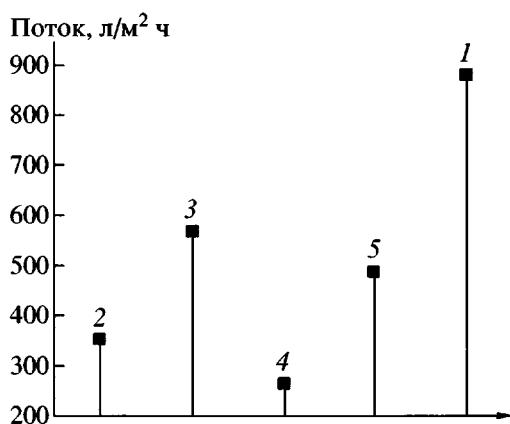


Рис. 8. Удельные потоки воды, измеренные для мембранны, полученных без добавок (1) и с использованием ДСН – пропионовой кислоты (2), пропионового ангидрида (3), масляной кислоты (4) и ангидрида масляной кислоты (5).

введением ДСН, образование макропустот подавлено, что проявляется в большем сопротивлении массопереносу воды (см. также работу [5]).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Морфология мембранны определяется составом отливочного раствора и механизмом разделения фаз жидкость–жидкость. В системе ПЭС-ДМАА–вода благодаря разделению фаз без задержки образуются мембранны с удлиненными

макропустотами в подслое. Результаты работы показали, что введение в раствор различных ДСН снижает тенденцию к образованию таких дефектов. Кроме того, подобные мембранны характеризуются большей прочностью и удлинением при разрыве по сравнению с мембранными, сформированными в тройной системе.

В связи с требованиями, предъявляемыми к транспортным и механическим показателям мембранны в конкретных процессах разделения, использование мембранны с многочисленными макропустотами в подслое, проблематично. Выбранные в работе ДСН позволяют надеяться на достижение лучшей комбинации свойств мембранны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Verlagsgesellschaft, Germany: VCH, 1996.
2. Wang I.F., Ditter J.F., Morris R.A., Kesting R.E. Pat. 5958989 USA. 1999.
3. Van de Witte P., Dijkstra P.J., van den Berg J.W.A., Feijen J. // J. Membr. Sci. 1996. V. 117. P. 1.
4. Kim H.J., Tyagi R.K., Fouada A.E., Jonasson K. // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 62. P. 621.
5. Paulsen F.G., Shojaie S.S., Krantz W. // J. Membr. Sci. 1994. V. 91. P. 265.
6. Wrasidlo W.J. Pat. 4629563 USA. 1986.
7. Boom R.M., Wienk I.M., Th van den Boomgard, Smolders C.A. // J. Membr. Sci. 1992. V. 73. P. 277.
8. Boom R.M., Wienk I.M., Th van den Boomgard, Smolders C.A. // Macromolecules. 1994. V. 27. P. 2034.
9. Machado P.S.T., Habert A.C., Borges C.P. // J. Membr. Sci. 1999. V. 155. P. 171.
10. Won J., Kang Y.S., Park H.S., Kim U.Y. // J. Membr. Sci. 1998. V. 145. P. 45.
11. Barth C., Gonclaves M.C., Pires A.T.N., Roeder J., Wolf B.A. // J. Membr. Sci. 2000. V. 169. P. 287.
12. Wang D., Li K., Teo W.K. // J. Membr. Sci. 2000. V. 176. P. 147.
13. Reeuvers A.J. Ph. D Thesis. 1987.
14. Van de Witte P., Dijkstra P.J., van den Berg J.W.A., Feijen J. // J. Membr. Sci. 1996. V. 117. P. 1.
15. Radovanovic P., Thiel S.W., Hwang S.T. // J. Membr. Sci. 1992. V. 65. Pt. I. P. 213; Pt. II. P. 231.
16. Han M. Desalination 1999. V. 121. P. 31.

17. Stropnic, Germic L., Zerjal B. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1996. V. 61. P. 1821.
18. Wang D., Li K., Teo W.K. // *J. Membr. Sci.* 1996. V. 115. P. 85.
19. Reuvers A.J., Smolders C.A. // *J. Membr. Sci.* 1987. V. 34. P. 67.
20. Smolders C.A., Reuvers A.J., Boom R.M., Wienk I.M. // *J. Membr. Sci.* 1992. V. 73. P. 259.
21. *Membrane Handbook* / Ed. by Van Nostrand Reinhold. New York, 1992.
22. McKelvey S.A., Koros W.J. // *J. Membr. Sci.* 1996. V. 112. P. 29.

Structure of Flat Sheet Membranes Obtained from the System Polyethersulfone–Dimethylacetamide–Nonsolvent Additive–Water

V. Laninovic

IMS Institute, Bul. vojvode Misica 43, 11000 Belgrade, Serbia and Montenegro

Abstract—Flat sheet membranes were obtained by the wet cast method from the system polyethersulfone–dimethylacetamide–nonsolvent additive–water. The effects of propionic acid, propionic acid anhydride, butyric acid, and butyric acid anhydride as individual additives in a polymer solution, in relation to phase separation process and membrane cross-section structure, were investigated. According to scanning-electron-microscopy analyses, it was found that a nonsolvent additive had a significant influence on the structure of the membrane sublayer. The addition of nonsolvent additives in a polymer solution inhibited the growth of macrovoids, which resulted in improved mechanical characteristics of the obtained membranes. The water fluxes of the membranes prepared from a polymer solution with a selected additive had a lower value in relation to a membrane prepared from a polymer solution without an additive.