

УДК 541.64:539.2

ВЗАИМОСВЯЗЬ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ И СТРУКТУРЫ АСИММЕТРИЧНЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИ-ДИФЕНИЛОКСИДАМИДО-Н-ФЕНИЛФТАЛЬИМИДА¹

© 2006 г. С. В. Кононова, Ю. П. Кузнецов, К. А. Ромашкова, В. В. Кудрявцев

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

Поступила в редакцию 25.11.2005 г.
Принята в печать 27.04.2006 г.

Методами растровой сканирующей, просвечивающей электронной и атомно-силовой микроскопии изучена морфология асимметричных мембран из поли-дифенилоксидамидо-Н-фенилфтальимида. Рассмотрено влияние условий формирования мембран на их морфологию и транспортные свойства. Мембранны получали фазоинверсионным способом в условиях "мокрого" формирования в системе полимер–растворитель (N-метил-2-пирролидон)–осадитель (вода, этанол, пропанол-2 или водно-спиртовые смеси). Использовали формовочные растворы концентрации 10–14 мас. %, в том числе содержащие добавки слабого нерастворителя (этилацетат). В результате сравнительного анализа структурных особенностей и водопроницаемости полученных мембран сделан вывод о возможном использовании некоторых типов мембран в процессах нанофильтрации.

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные мембранны с асимметричным расположением пор в поперечном сечении, формируемые в результате фазоинверсионного процесса, остаются на сегодняшний день наиболее распространенным типом мембранных структур. Их характерной особенностью является наличие тонкого более плотного поверхностного слоя (скин-слой) и пористого подслоя с крупными сквозными порами, что минимизирует сопротивление мембран массопереносу. При этом возможно получение мембран с непористым (диффузионные мембранны) или с пористым скин-слоем. Последние могут быть использованы в качестве подложек в составе композиционных диффузионных мембран, а также в виде независимых пористых пленок в различных баромембранных процессах (обратный осмос, микро-, ультра- и нанофильтрация).

Являясь очень гибким методом, инверсия фаз позволяет регулировать морфологию мембран с

изменением их транспортных свойств в широких пределах, что подробно рассмотрено в литературе [1, 2]. Большинство используемых на практике фазоинверсионных асимметричных мембран приготовлены методом мокрого формования, предложенным Loeb и Sourirajan [3]. При этом тонкий слой раствора полимера (формовочный раствор) погружается в осадительную ванну, содержащую нерастворитель, для обмена растворяющей системы на последний с образованием геля. Раствор полимера в момент погружения в нерастворитель должен быть настолько вязким, чтобы он "сохранял свою целостность на всем протяжении образования геля" [4]. Наиболее часто используемый нерастворитель в процессе мокрого формования – вода. Ее роль как сильного нерастворителя, заключающаяся в образовании крупных нерегулярно построенных структур и макропустот (пор), подробно рассмотрена в литературе [5, 6]. В ряде случаев такие крупные поры воспринимаются как структурные дефекты, понижающие механическую прочность асимметричных мембран. Наиболее нежелательно их появление в мембранных для баромембранных процессов разделения. Однако наличие ограниченного количества более крупных открытых пор необходимо,

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (Госконтракт 02.434.11.2013).

E-mail: Sveta-k@hq.macro.ru (Кононова Светлана Викторовна).

поскольку в совокупности с порами скин-слоя мембранны они облегчают перенос через нее пенетрантов. Для уменьшения количества макропор и их размера предложены различные методические приемы. В частности, можно использовать менее полярные, чем вода, нерастворители, например алифатические спирты, так как их нерастворяющая способность в ряде полимерных систем выражена менее ярко [1, 5, 6]. Возможны также повышение концентрации полимера в формовочном растворе, введение в него различных добавок, в том числе слабого нерастворителя, увеличение времени предформования и другие приемы [6, 7].

Выбор полимера в первую очередь определяет круг решаемых задач. Это связано с характерными для данного полимера физико-химическими свойствами, приводящими к ограничениям в выборе растворителей и нерастворителей и проявляющимися в морфологии соответствующей мембраны. В большинстве известных случаев асимметричные мембранны формировали на основе полимеров из гомологических рядов эфиров целлюлозы, ароматических полиамидов или полисульфонов [7]. Ароматические полиимиды использовали как материал для диффузионных (газоразделение или первапорация) или микропористых асимметричных мембранны, функционирующих в более жестких температурных условиях или в агрессивных средах, в частности содержащих органические растворители [8–11]. Следует отметить высокую стоимость полииimidов, а также существенные ограничения в их растворимости, приводящими к необходимости приготовления соответствующих асимметричных мембранны в две стадии (формирование из полиамидокислоты с последующей циклизацией) [11]. Использование ароматических полиамидоимидов (**ПАИ**) представляется более перспективным. Вследствие хорошей растворимости ПАИ в амидных растворителях формирование асимметричных мембранны на их основе возможно в одну стадию с применением водной осадительной ванны. Кроме того, ПАИ характеризуются достаточно высокой термостабильностью и инертны к большинству органических растворителей, за исключением N-метил-2-пирролидона (**МП**) иmonoэтаноламина. Тем не менее, круг работ по формированию асимметричных мембранны из ПАИ

крайне ограничен [12], что, вероятно, связано с проблемой получения полимеров, обладающих необходимыми молекулярно-массовыми характеристиками и совокупностью физико-механических свойств. Разработанный в Институте высокомолекулярных соединений РАН одностадийный способ синтеза ароматических полиамидоимидов позволяет получать полимеры с необходимыми вязкостными и прочностными характеристиками [13]. Это дало возможность формирования в условиях метода мокрого формования асимметричных диффузионных и ультрафильтрационных ПАИ-мембранны различной морфологии [14–16]. Были исследованы особенности морфологии асимметричных ПАИ-мембранны в зависимости от химической структуры полимера, концентрации формовочного раствора, температуры, природы нерастворителя (вода, этанол, диоксан), условий постобработки и некоторых других факторов [14–16]. Показано, что при формировании асимметричной структуры в присутствии сильного нерастворителя (воды) во всех случаях образуются крупные пальцеобразные поры, пронизывающие поперечное сечение мембранны [15]. Приводя к увеличению проницаемости асимметричных мембранны, это способствовало их использованию в качестве подложек в составе мультислойных диффузионных мембранны [17], но затрудняло применение в условиях баромембранного разделения при высоких давлениях (низкая механическая прочность структуры). Возможность варьирования за счет условий формования общей морфологии ПАИ-мембранны, а также толщины и морфологии скин-слоя позволяет расширить область ее применения. В настоящей работе представлены результаты поиска условий формования асимметричных ПАИ-мембранны различного назначения, в частности нанофильтрационного типа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве материала для приготовления мембранны использовали поли-дифенилоксидами-N-фенилфталимид:



с $M \sim 46 \times 10^3$, синтезированный в Институте высокомолекулярных соединений РАН по известной методике [13]. Асимметричные мембранны получали методом мокрого формования в системе ПАИ-ДФФИ–растворитель (МП)–нерасторовитель (вода, этанол, изопропанол, этилацетат). Получено восемь вариантов образцов мембран (детали формования – в разделе “Результаты и их обсуждение”, таблица). Образцы 4 и 7 дополнительно подвергали отжигу при 423 К в течение 1 ч.

Критическую концентрацию этилацетата в формовочном растворе (образец 3) оценивали в процессе титрования по точке помутнения раствора.

Проницаемость образцов по воде (в $\text{кг}/\text{м}^2\text{ч}$) измеряли при давлении 2 и 3 атм на ячейке с площадью мембранны $3.14 \times 10^{-4} \text{ м}^2$.

Морфологию мембран исследовали методами растровой электронной микроскопии на приборах JSM-35C (“Jeol”, Япония) и “Jeol FE-SEM JSM 6400-F”, а также просвечивающей микроскопии на приборе JEM-100C; ультратонкие срезы толщиной 300–500 Å готовили на ультратоме LKB (Швеция) после полимеризации в смоле “Araldit”; атомно-силовой микроскопии с использованием

растрового силового микроскопа “NanoScope III Fa”, версия 3.01 (“Digital Instruments, Inc.”) по методике, детально описанной в работе [18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Асимметричная ультрафильтрационная мембрана на основе ПАИ-ДФФИ рассмотрена нами в предыдущих публикациях как составная часть мультислойной диффузационной мембранны (газоразделение и первапорация) [16, 17]. Морфологические особенности асимметричной мембранны, сформированной в условиях процесса мокрого формования из 10%-ного раствора ПАИ-ДФФИ в МП в водную осадительную ванну с последующим высыпыванием при натяжении и отжигом при 423 К, способствовали увеличению проницаемости мультислойной мембранны в целом вследствие наличия в тонком скин-слое асимметричной мембранны пор, средний диаметр которых составляет 50 Å [16], и присутствия в расположенных ниже слоях сообщающихся пор большого размера. Макропоры, пересекающие все поперечное сечение мембранны, имели пальцеобразную форму и сужались в направлении к верхней поверхности (скин-слой). Стенки макропор асимметричной мембранны имели сетчатую

Условия формирования и проницаемость асимметричных ПАИ-ДФФИ-мембран

Образец, №	Условия формирования			Проницаемость по воде при 3 атм, $\text{кг}/\text{м}^2\text{ч}$
	концентрация ПАИ-ДФФИ в МП, %	осадительная ванна	условия сушки и постобработки	
1	10	Вода	При 293 К без отжига	167.2
2	10	Вода, этанол, изопропанол	При 293 К без отжига	6.05
3	10*	Вода, этанол, изопропанол	При 293 К без отжига	391.7
4	15	Вода	При 293 К, отжиг при 423 К	0.05
5	14	Вода	При 293 К без отжига	0.05
6	14	Вода, изопропанол, этанол	При 293 К без отжига	0.1
7	14	Этанол	При 293 К, отжиг при 423 К	0.2
8	14	50% этанола в воде	При 293 К, отжиг при 423 К	55.2

* В смеси 75% МП и 25% этилацетата.

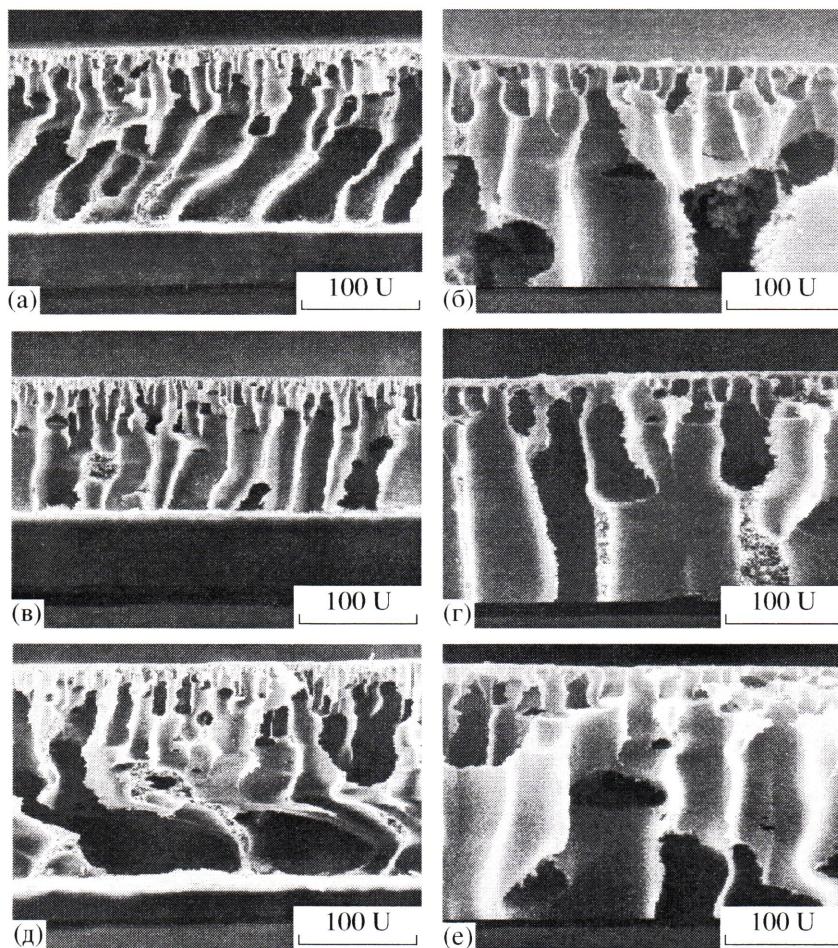


Рис. 1. Электронные микрофотографии низкотемпературных сколов образцов 1 (а, б), 2 (в, г) и 3 (д, е). Увеличение 300 (а, в, д) и 3000 (б, г, е).

морфологию с диаметром пор 50–100 нм. Это хорошо согласуется с результатами работ Пейнара и Кестинга, в которых показано, что общей для фазоинверсионных асимметричных мембран из различных полимерных материалов является мицеллярная морфология [5]. Поскольку фазовое разделение при контакте раствора ПАИ-ДФФИ с сильным нерастворителем (водой) происходило с большой скоростью, формировалась мембрана с очень тонким скин-слоем (~50–60 нм).

Изменение в ходе настоящей работы условий постобработки асимметричной мембранны, полученной в тех же условиях формования (таблица 1, образец 1), имело целью уплотнение области скин-слоя мембранны. Мембрану сушили в отсутствие внешних воздействий (без натяжения), не прибегая к дополнительной постобработке (без отжига). Как показано на рис. 1а, 1б для образца 1 характерно наличие очень крупных пальцеобразных пор, пересекающих все поперечное сечение

мембранны. При этом размер пор, их мицеллярная структура, характер их изменения к верхней поверхности, а также толщина скин-слоя мембранны (рис. 1б) существенно не изменились (см. выше) по сравнению с соответствующими характеристиками изученной ранее асимметричной мембранны [16, 17]. Можно предположить повышение плотности скин-слоя мембранны вследствие конtractionи на стадии осушки.

На примере образца 2 (таблица, рис. 1в, 1г) показана возможность изменения морфологии в области мембранны, расположенной вблизи ее скин-слоя. Эффект достигается дополнительным использованием трех чередующихся осадительных ванн (вода, этанол, изопропанол) при формировании в условиях образца 1. На микрофотографиях заметно уменьшение размера пор в этой области мембранны при незначительном увеличении толщины ее скин-слоя.

Таким образом, направленное уменьшение размера пор фазоинверсионной ПАИ-ДФИ-мембранны посредством контракции в процессе замены сильного нерастворителя более слабыми с последующим мягким удалением нерастворителей существенно влияет на область более мелких пор вблизи скин-слоя асимметричной мембранны и практически не изменяет ее общую морфологию.

Известно, что в случае осадительной системы типа полимер–растворитель–вода (сильный нерастворитель) введение в формовочный раствор добавочного слабого нерастворителя в критической концентрации может привести к уменьшению количества макропустот в пористом слое мембранны с повышением ее механической прочности [5, 6]. В качестве слабого нерастворителя был использован этилацетат. Формование проводили в условиях получения образца 2 при использовании формовочного раствора, содержащего 25% этилацетата (таблица, образец 3). Предложенный прием, вопреки ожиданиям, способствовал увеличению размера менее крупных пор в верхней части мембранны (рис. 1д, 1е). Кроме того, в этом случае очевидны два нежелательных эффекта: появление очень крупных пор, сконцентрированных в нижней части мембранны, и уменьшение толщины стенок мелких пор и скин-слоя, имеющих в образце 3 более рыхлую морфологию. Такие эффекты способствуют увеличению проницаемости (таблица) и, как правило, уменьшению прочности асимметричной мембранны [2, 5].

По-видимому, наиболее существенным фактором, позволяющим влиять на количество, размер и форму макропор в структуре фазоинверсионной асимметричной мембранны, является концентрация ПАИ-ДФИ в формовочном растворе. Ранее в наших работах показано, что при использовании формовочных растворов ПАИ-ДФИ более высокой концентрации при определенных условиях постобработки возможно формирование асимметричной мембранны с непористым диффузионным скин-слоем [16]. Микрофотографии на рис. 2а, 2б показывают морфологические особенности асимметричной ПАИ-ДФИ-мембранны (таблица, образец 4), сформированной из 15%-ного раствора полимера. Для мембранны в поперечном сечении характерны длинные узкие крупные пальцеобразные поры, сужающиеся в направлении к скин-слою. Стенки пор имеют явно выраженную мицеллярную структуру, что наиболее ярко иллюстрирует рис. 2б. Скин-слой

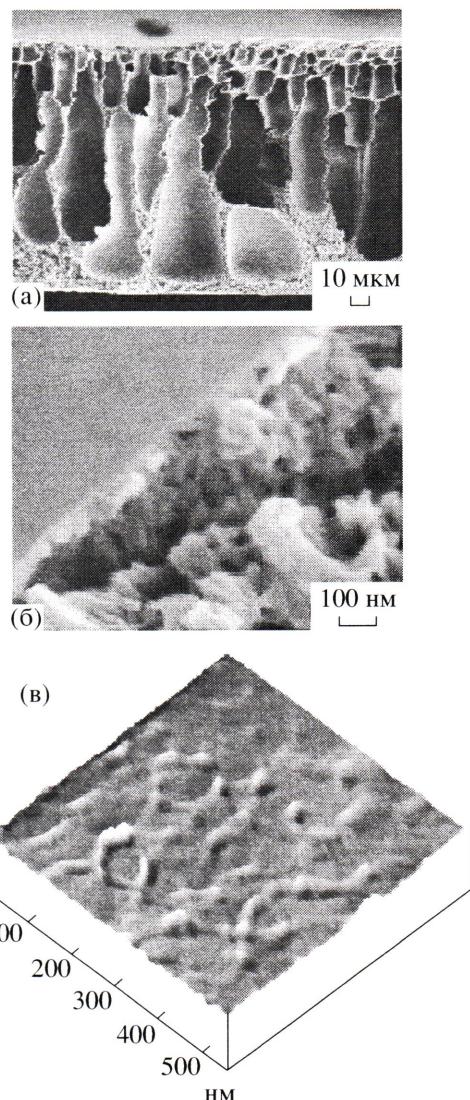


Рис. 2. Электронные микрофотографии низкотемпературных сколов (а, б) и атомно-силовая фотография поверхности скин-слоя (в) непористой диффузионной мембранны (образец 4). Увеличение 450 (а) и 100000 (б).

мембранны характеризуется морфологией тесно упакованных монослойных мицелл диаметром ~50 нм, что коррелирует с данными по морфологии барьерных слоев асимметричных мембранны из других полимерных материалов (ацетат целлюлозы, полииимида и другие) [5, 7]. Поверхность скин-слоя образца 4 выглядит ровной и не рыхлой (рис. 2б); это свидетельствует о большой плотности упаковки монослоя мицелл в “скине”. Данная информация подтверждается результатами атомной силовой микроскопии, представленными на рис. 2в. Поверхность мембранны выглядит как очень плотно упакованное, “сотканное” из поли-

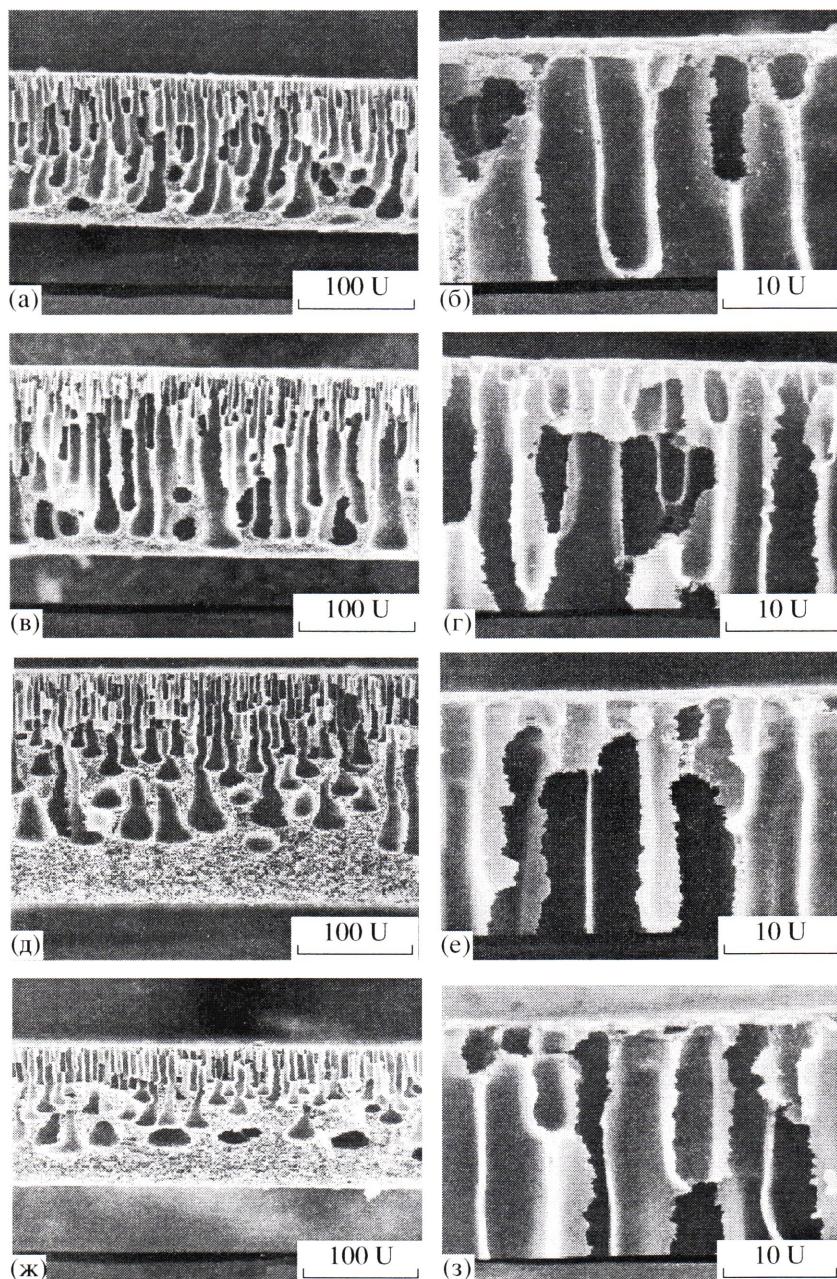


Рис. 3. Электронные микрофотографии низкотемпературных сколов образцов 5 (а, б), 6 (в, г), 7 (д, е) и 8 (ж, з). Увеличение 300 (а, в, д, ж) и 3000 (б, г, е, з).

мерных волокон, полотно. Показанная на рис. 2в топология поверхности соответствует плотной непористой структуре скин-слоя. Особенности морфологии асимметричной мембранны, сформированной в условиях получения образца 4, соответствуют крайне низкой ее водопроницаемости и предполагают относительную устойчивость структуры при повышенном давлении.

Понижение концентрации формовочного раствора до 14% (таблица, образец 5; рис. 3а, 3б) с це-

лью увеличения проницаемости асимметричной мембранны не вносит существенных изменений в общую морфологию мембранны по сравнению с образцом 4. Переход от воды, в которой формируется основная структура полимерного геля, к более слабому и объемному нерастворителю – изопропанолу с последующим его удалением из мембранны с помощью этанола (осадительная ванна и высыпывание на воздухе без натяжения при 293 К) приводит к заметному разрыхлению и уве-

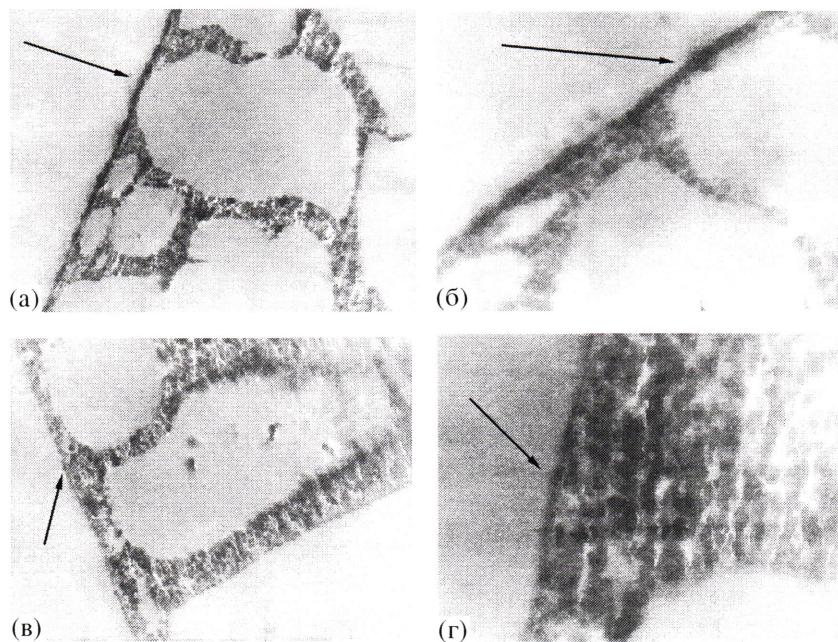


Рис. 4. Микрофотографии ультратонких срезов поперечных сечений образцов 1 (а, б) и 8 (в, г). Увеличение 17000 (а, в) и 40000 (б, г). Стрелками показано расположение скин-слоев мембран.

личению толщины скин-слоя мембранны (таблица, образец 6; рис. 3в, 3г). Вместе с тем, данная асимметричная мембрана была получена в присутствии сильного нерастворителя – воды. Поэтому существует опасность возникновения в скин-слое мембранны единичных крупных пор-дефектов, способных значительно снизить ее фильтрующую способность. Кроме того, нежелательным элементом такой структуры являются узкие длинные поры, пересекающие все поперечное сечение мембранны (рис. 3).

На рис. 3 также представлены микрофотографии поперечных сечений (низкотемпературные сколы) асимметричных мембранны, сформированных в присутствии более слабого нерастворителя. Образец 7 получен как образец 5 в осадительной ванне из этанола (таблица). Такой прием позволил создать структуру принципиально отличной морфологии (рис. 3д, 3е). Образец 7 имеет мелкопористое (губчатое) строение нижней части мембранны, что должно способствовать ее устойчивости в условиях высоких давлений. Каплевидные поры среднего размера пересекают поперечное сечение асимметричной мембранны и переходят в мелкие пальцеобразные поры в приповерхностной области. Очевидна резкая граница между рыхлым пронизанным мелкими порами скин-слоем и областью прилегающих к нему пальцеобразных пор. Поскольку стенки пор при их губчатой

структуре имели более рыхлую морфологию, чем у всех рассмотренных выше мембранны, образец 7 подвергали отжигу при 423 К.

Формирование асимметричной мембранны в тех же условиях, но при использовании в качестве нерастворителя 50%-ного раствора этанола в воде (таблица, образец 8) не привело, вопреки ожиданию [15], к уменьшению толщины скин-слоя (рис. 4в, 4г). В нем заметны существенные “неоднородности”, наличие которых проявилось в значительном увеличении проницаемости мембранны.

Все представленные в работе образцы были протестированы по водопроницаемости, значения которой хорошо коррелируют с особенностями морфологии мембранны (таблица). Так, проницаемость по воде асимметричных мембранны, соответствующих образцам 4, 5, 6, 7, при давлении 3 атм близка к нулю. Проницаемость через образец 8 существенно выше ($55 \text{ кг}/\text{м}^2\text{ч}$ при давлении 3 атм), а через образец 2 составляет 2.68 и $6.05 \text{ кг}/\text{м}^2\text{ч}$ при давлении 2 и 3 атм соответственно. Последний результат при его экстраполяции к более высокому давлению соответствует уровню проницаемости, характерному для нанофильтрационных мембранны [10].

Таким образом, в ходе настоящего исследования выявлены наиболее значимые факторы фазоинверсионного процесса формирования асимметрич-

ных ПАИ-ДФИ-мембран, позволяющие регулировать их морфологию. Среди этих факторов следует выделить концентрацию формовочного раствора, тип и концентрацию осадителя в системе на стадии формирования первичного геля. Показано, что при использовании умеренно концентрированных формовочных растворов (до 14%) в сочетании с осадительными ваннами на основе более слабых по сравнению с водой нерастворителей возможно формирование асимметричных ПАИ-ДФИ-мембран не только ультрафильтрационного, но и более широкого назначения. Представленные данные по морфологии и водопроницаемости позволяют выделить ряд перспективных структур (таблица, образцы 2, 6, 7) для их детального исследования в качествеnanoфильтрационных мембран.

Авторы выражают свою признательность Dr. M. Schossig-Tiedemann и Dr. H. Kamuzewitz (GKSS Forschungszentrum, Germany), а также И.Л. Потокину за предоставленные микрофотографии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мулдер М. Введение в мембранные технологии. М.: Мир, 1999.
2. Strathmann H. // Material Science of Synthetic Membranes / Ed. by Lloyd D. R. ACS Symp. Ser. N 269. Washington: Am. Chem. Soc., 1985. P. 165.
3. Loeb S., Sourirajan S. Pat. 3133132 USA. 1964.
4. Перепечкин Л.П. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 6. С. 959.
5. Кестинг Р.Е. Синтетические полимерные мембранны. М.: Химия, 1991.
6. Laninovic V. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 7. С. 1196.
7. Stropnik C., Musil V., Brumen M. // Polymer. 2000. V. 41. № 26. P. 9227.
8. Ooya S., Nagakura K. // Kobunshi Ronbunshu. 2003. V. 60. № 11. P. 664.
9. Costello L.M., Koros W.J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1995. V. 33. № 1. P. 135.
10. Lloyd S.W. // J. Membr. Sci. 2002. V. 205. P. 191.
11. Ohya Haruhiko, Kudryavtsev V.V., Semenova S.I. Polyimide Membranes – Application, Fabrication, and Properties. Tokyo: Gordon and Breach Publ., 1996.
12. Peiker D., Fritsch D. // Proc. of First Workshop “Catalytic Membrane Reactors: Membrane Catalyst Design”. Montpellier, 1995. P. 16.
13. Гусинская В.А., Котон М.М., Батракова Т.В., Ромашкова К.А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 12. С. 2681.
14. Жемков В.П., Черкасов А.Н., Солдатов В.С. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1978. № 4. С. 98.
15. Суханова Т.Е., Кузнецов Ю.П., Кручинина Е.В., Лукашева Н.В., Сидорович А.В., Гусинская В.А., Пельцауэр З. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2501.
16. Суханова Т.Е., Кудашева О.В., Кононова С.В., Кузнецов Ю.П., Ромашкова К.А., Кудрявцев В.В., Сидорович А.В., Типиссеев С.Я., Соловьев А.М., Голубок А.О. // Proc. 2 Int. Symp. “Molecular Order and Mobility in Polymer Systems”. St.-Petersburg, 1996.
17. Кузнецов Ю.П., Кононова С.В., Кручинина Е.В., Ромашкова К.А., Светличный В.М., Молотков А.В. // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. № 8. С. 1302.
18. Kamusewitz H., Keller M., Paul D. // Labo. 1994. № 9. P. 28.

Interrelation between Preparation Conditions and Structure of Asymmetric Membranes Based on Poly((diphenyl oxide amido)-N-phenylphthalimide)

S. V. Kononova, Yu. P. Kuznetsov, K. A. Romashkova, and V. V. Kudryavtsev

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia
e-mail: Sveta_k@hq.macro.ru

Abstract—Morphology of asymmetric membranes based on poly((diphenyl oxide amido)-N-phenylphthalimide) was studied by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, and atomic force microscopy. The effect of preparation conditions on the morphology and transport properties of the membranes was investigated. The test membranes were prepared by the phase-inversion method under the conditions of “wet” casting in the polymer–solvent (N-methyl pyrrolidone)–nonsolvent (water, ethanol, 2-propanol, or aqueous alcohol solutions) systems. Feed casting solutions with a concentration of 10–14 wt %, including those containing a weak nonsolvent (ethyl acetate) were used. A comparative analysis of the structural features and water permeability of the test membranes allows the conclusion that some types of membranes can be used in nano-filtration processes.