

**СВОЙСТВА ПЛОСКИХ АСИММЕТРИЧНЫХ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИСУЛЬФОНА,
ПОЛУЧЕННЫХ ФАЗОИНВЕРСИОННЫМ СПОСОБОМ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ОСАДИТЕЛЕЙ**

Матвеев Д.Н.*, Бахтин Д.С., Василевский В.П.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

***dmatveev@ips.ac.ru**

Создание полимерных мембран с желаемыми структурой и свойствами требует рассмотрения влияния ряда факторов. В данной работе для понимания термодинамики процесса осаждения мембран из полисульфона (ПСФ) были изучены тройные фазовые диаграммы. Также были исследованы морфология и газоразделительные свойства плоских ассиметричных мембран из ПСФ, полученных фазоинверсионным способом с использованием различных осадителей.

Ключевые слова: полимерная плоская мембрана, полисульфон, инверсия фаз, морфология, газопроницаемость.

**PROPERTIES OF FLAT-SHEET ASYMMETRIC POLYSULFONE MEMBRANES OBTAINED
BY THE PHASE INVERSION METHOD USING VARIOUS COAGULANTS**

Matveev D.N., Bakhtin D.S., Vasilevsky V.P.

A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences

The formation of polymeric membranes with the desirable structure and properties requires consideration of the influence of a number of factors. In this work, in order to understand the thermodynamics of the deposition process of membranes from polysulfone (PSF), triple phase diagrams were studied. The morphology and gas separation properties of flat-sheet asymmetric PSF membranes obtained by the phase inversion method using various coagulants were also investigated.

Keywords: polymer flat-sheet membrane, polysulfone, phase inversion, morphology, gas separation.

Введение

Механические свойства полимерных ассиметричных мембран непосредственно связаны с ее морфологией. Изменение состава исходного формовочного раствора приводит к изменению толщины и размера пор тонкого разделительного слоя, что позволяет в широких пределах варьировать характеристики мембраны и оптимизировать ее свойства для конкретных применений [1]. Например, мембрана с ультратонким бездефектным разделительным слоем и губчатой структурой поддерживающего подслоя (без крупных пальцеобразных макропустот) является наиболее предпочтительной для газоразделения в условиях повышенных трансмембранных давлений [2–3]. Формование таких мембран является сложной задачей, так как при оптимизации свойств по селективности и проницаемости сложно избежать образования микродефектов в ультратонком разделительном слое мембраны [4].

Понимание процессов, происходящих при формировании мембран, требует рассмотрения влияния ряда факторов, от которых зависит структура и свойства получаемых мембран. Структура мембран, получаемых методом инверсии фаз, в основном определяется термодинамическими и кинетическими факторами [1, 5]. Термодинамические аспекты инверсии фаз, являющиеся предметом изучения в многочисленных работах [6–8], во многом определяются конкретной системой полимер/растворитель/осадитель, для исследования которой требуется построение тройных фазовых диаграмм. Данные диаграммы важны для определения термодинамически предпочтительных фазовых переходов, которые могут произойти в полимерном растворе во время процесса образования мембраны [9]. На основании этих

данных выбирается состав формовочного раствора и осадителя (коагулянта). В то же время, кинетика фазового разделения определяется скоростью протекания процесса фазового распада [9]. Следовательно, кинетика напрямую влияет на выбор параметров проведения процесса получения мембраны. Все это, в свою очередь, обеспечивает реализацию термодинамически предпочтительных фазовых переходов в получении желаемой морфологии мембраны.

Целью данной работы является исследование влияния различных осадителей на свойства плоских асимметричных мембран из полисульфона (ПСФ). ПСФ является одним из наиболее используемых коммерческих мембранных материалов. Его широкое применение обусловлено низкой стоимостью, высокой термической и механической стабильностью, а также высокой химической стойкостью [10]. В качестве растворителей для полисульфона в литературе описано использование N-Метил-2-пирролидона (МП), диметилсульфоксида, диметилфорида, диметилацетида [11] и др. Для достижения пористой структуры мембран в раствор полимера добавляют порообразователи. В качестве порообразующих добавок для ПСФ активно применяются поливинилпирролидон, полиэтиленгликоль, полиэтиленоксид [11] и др.

Экспериментальная часть

Трехкомпонентные фазовые диаграммы систем ПСФ/МП/осадитель получали при $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ с помощью определения точек помутнения. В качестве титрантов использовали воду, этанол и изопропанол. Растворы ПСФ в МП различной концентрации готовили в емкостях и титровали при постоянном перемешивании при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для приготовления растворов были использованы ПСФ в гранулах BASF Ultrason® S 6010 и МП Acros Organics 99 % extra pure в качестве полимера и растворителя, соответственно. Титрант, который находился в бюретке, добавляли по каплям до помутнения перемешиваемого раствора. Точку помутнения фиксировали, когда помутнение полимерного раствора не исчезало в течение 24 ч [12]. Объем осадителя, необходимый для помутнения полимерного раствора, определялся по шкале на бюретке, после чего осуществлялся пересчет в массовые единицы. После этого были определены концентрации всех трех компонентов системы и таким образом была определена точка на тройной фазовой диаграмме.

Для приготовления формовочных растворов были использованы ПСФ и МП в качестве полимера и растворителя, соответственно. В качестве порообразующей добавки к формовочным растворам использовали полиэтиленгликоль со средней молекулярной массой 400 г/моль (ПЭГ-400) производства Acros Organics. Для приготовления формовочного раствора ПЭГ-400 и ПСФ в массовом соотношении 1:1,25 помещали в термостатируемый реактор и перемешивали при температуре $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа. Затем в данную систему добавляли МП. В данных условиях происходило перемешивание до полной гомогенизации раствора (не менее 24 часов). Концентрация ПСФ в растворе принимала значение 24 масс. %.

Плоские пористые мембраны из ПСФ были получены методом инверсии фаз способом мокрого формования. Для этого формовочные растворы наносили тонким слоем на стекло при помощи фильеры с толщиной зазора 150 мкм и затем осаждали в различных осадителях. В качестве осадителей были выбраны вода, этанол, изопропанол, водно-спиртовые смеси этанол/вода (20/80, 50/50, 80/20) и изопропанол/вода (20/80, 50/50, 80/20). После формования образцы плоских мембран последовательно отмывались в осадителе не менее 24 часов, затем n-гексаном в течение 2 часов, после чего сушились на воздухе при комнатной температуре.

Транспортные свойства плоских мембран из ПСФ были исследованы измерением газопроницаемости по индивидуальным газам (He , N_2 , O_2 , CO_2). Различия в молекулярных массах данных газов позволяют достоверно установить наличие кнудсеновского режима течения по величинам идеальных селективностей, то есть отношениям коэффициентов проницаемостей по индивидуальным газам. Схема установки измерения газопроницаемости мембран представлена на *рис. 1*. Газопроницаемость определялась объемным методом при комнатной температуре. Газы подавались на мембрану (4) под давлением до 2,0 бар, со стороны пермеата поддерживалось атмосферное давление. Предварительное вакуумирование образцов перед измерением не проводилось. Площадь рабочей поверхности мембраны в ходе измерений составляла $1,03\text{ см}^2$.

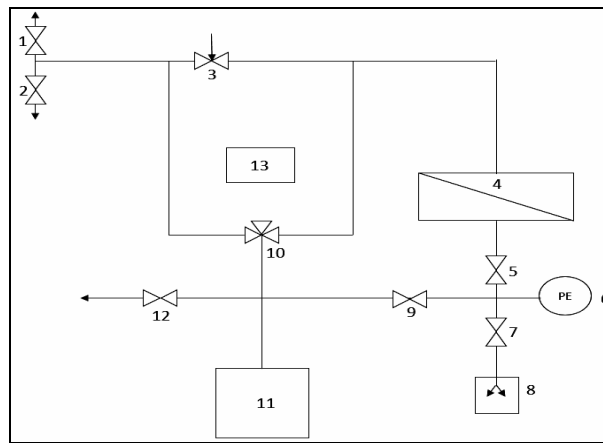


Рис. 1. Обозначения: 1, 2, 5, 7, 9, 12 – запорные вентили, 3 – регулятор давления, 4 – мембранная ячейка, 6 – датчик давления, 8 – вакуумный насос, 10 – трехходовой кран, 11 – емкость буферного объема, 13 – счетчик импульсов, совмещенный с датчиком давления

Геометрию и структуру полученных мембран из ПСФ исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с применением микроскопа Hitachi Tabletop TM 3030 Plus с высокочувствительным низковакуумным детектором вторичных электронов (Hitachi High Technologies Corporation, Япония). Сколы образцов были получены в среде жидкого азота, затем на них наносили слой золота при помощи напылителя DSR-1 (NSC, Иран). Толщина слоя золотой плёнки варьировалась в пределах 50–100 ангстрем.

Результаты и обсуждение

Для понимания термодинамики процесса осаждения мембран были получены трехкомпонентные фазовые диаграммы системы полимер/растворитель/осадитель, где в качестве растворителя использовался МП. Разрабатываемые мембраны должны быть устойчивы к высоким трансмембранным давлениям (до 30 атм), поэтому ее асимметричная структура должна содержать тонкопористый разделительный верхний слой, переходящий в поддерживающий слой губчатой структуры, не содержащей крупных пальцеобразных макропустот. Вода является достаточно жестким осадителем для систем на основе ПСФ и МП, поэтому данный факт практически исключает получение асимметричных мембран из ПСФ с чисто губчатой структурой. Спирты также хорошо смешиваются с МП, но являются более мягкими нерастворителями, чем вода. Поэтому в качестве осадителя, помимо воды, в работе исследовались этанол и изопропанол.

На рис. 2 представлена тройная фазовая диаграмма системы ПСФ/МП/осадитель, где в качестве осадителя использовались вода, этанол и изопропанол. Совокупность точек помутнения определяет на этой диаграмме кривую равновесия, известную как бинодальная кривая. Бинодальная кривая делит площадь треугольника на две следующие области: 1) однофазная область – каждая композиция полимер/растворитель/осадитель в этой области образует гомогенный однофазный раствор (очевидно, что состав формовочного раствора должен лежать в этой области); 2) двухфазная область – каждая композиция полимер/растворитель/осадитель в этой области разделяется на две равновесные фазы, соответственно, обогащенные и обедненные полимерным компонентом.

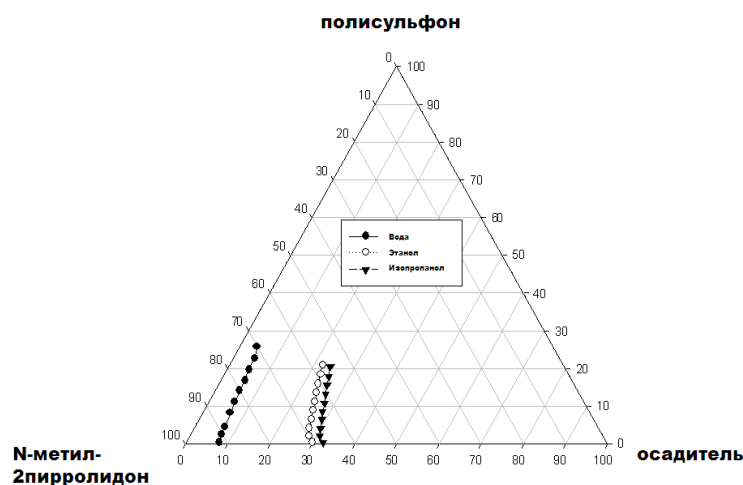


Рис. 2. Трехкомпонентные фазовые диаграммы систем ПСФ/МП/осадитель

Из рис. 2 можно заметить, что вода является значительно более жестким осадителем, чем этанол и изопропанол. По сравнению с выбранными спиртами необходимо гораздо меньшее количество воды для осажде-

ния одинаковой концентрации двухкомпонентного раствора ПСФ/МП. Например, для осаждения раствора ПСФ/МП с концентрацией полимера 26 масс. % необходимо воды в 5,5 и 6,0 раз меньше, чем в случае использования в качестве осадителей этанола и изопропанола, соответственно. Для прогнозирования морфологии и транспортных свойств получаемых мембран очень важен такой параметр, как время начала разделения фаз после момента соприкосновения полимерного раствора с осадителем. Если осаждение начинается сразу после данного соприкосновения (мгновенное фазовое разделение), ожидается, что полученные мембраны будут иметь довольно пористый верхний слой, а если осаждение начинается по прошествии некоторого измеримого времени (замедленное фазовое разделение), можно ожидать мембраны с более плотным поверхностным слоем [13]. Анализируя тройные фазовые диаграммы на рис. 1, можно попытаться предсказать, что для двухкомпонентного раствора ПСФ/МП в случае использования воды в качестве осадителя будет происходить мгновенное фазовое разделение, а в случае этанола и изопропанола – замедленное.

В табл. 1 приведены газотранспортные свойства плоских мембран из ПСФ, полученных в различных осадителях. Из таблицы 1 можно заметить, что по мере уменьшения силы осадителя снижается проницаемость по всем исследуемым газам, разделительные свойства, определяемые значением идеальной селективности, при этом улучшаются. Максимальная проницаемость наблюдается для плоской мембраны из ПСФ, когда использовалась в качестве осадителя вода: P/l (He) = 45,1 м³/м²·час·атм., P/l (CO₂) = 19,6 м³/м²·час·атм. Однако данная мембрана демонстрирует худшие показатели идеальной селективности, так идеальная селективность для пар газов He/CO₂ и CO₂/N₂ составляет 2,3 и 0,92, соответственно. Приведенные данные по селективности указывают на смешанный режим газового потока, среднее между потоками Пуазейля ($\alpha = 1,0$ для пар газов He/CO₂ и CO₂/N₂) и Кнудсена ($\alpha = 3,3$ для пары газов He/CO₂, $\alpha = 0,8$ для пары газов CO₂/N₂). Приближенный к кнудсеновскому режиму газового потока демонстрирует мембрана, когда в качестве осадителя использовались чистые этанол и изопропанол (α (He/CO₂) = 3,2 и 3,1, соответственно). Но значения проницаемости по исследуемым газам на порядок ниже, чем в случае использования воды. Некое усреднение с точки зрения газопроницаемости и селективности приходится на плоские мембраны из ПСФ, осажденные в водно-спиртовых растворах. Например, мембрана, полученная при осаждении в растворе этанол/вода (50/50) демонстрирует проницаемость P/l (CO₂) = 6,03 м³/м²·час·атм., значение идеальной селективности при этом по парам газов He/CO₂ и CO₂/N₂ составляет 2,7 и 0,88, соответственно. В случае, когда в качестве осадителя использовался раствор изопропанол/вода 50/50, плоская мембрана из ПСФ демонстрирует значения проницаемости P/l (CO₂) = 10,2 м³/м²·час·атм. и идеальной селективности 2,6 по паре газов He/CO₂ и 0,86 по паре газов CO₂/N₂. Приведенные данные по селективности также указывают на смешанный режим газового потока, но ближе к кнудсеновскому. Полученные данные по транспортным свойствам плоских мембран из ПСФ свидетельствуют о том, что время начала разделения фаз является важным параметром, который может влиять на формирование тонкого селективного слоя асимметричных мембран. То есть, изменяя данное время и путь осаждения (см. фазовые диаграммы на рис. 2) в процессе формирования мембраны, можно влиять на разделительные свойства получаемых мембран.

Таблица 1

Газотранспортные свойства плоских мембран из ПСФ, полученных в различных осадителях

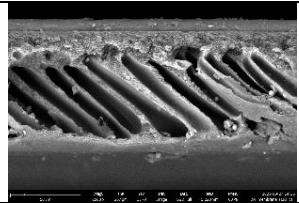
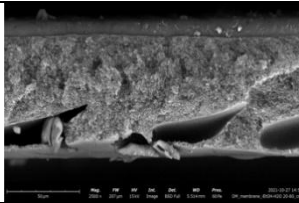
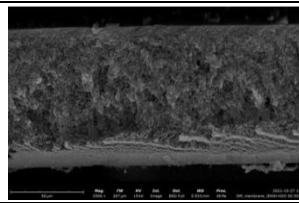
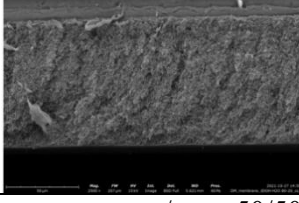
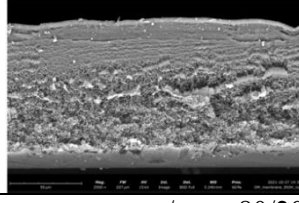
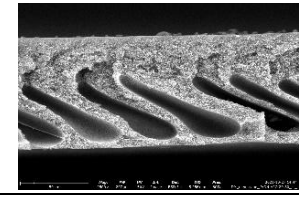
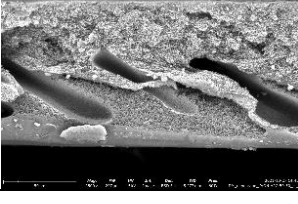
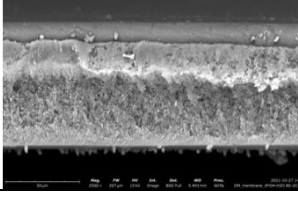
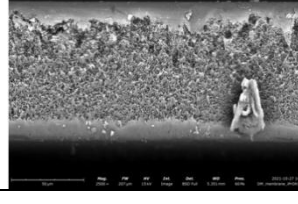
Осадитель	Проницаемость P/l , м ³ /м ² ·час·атм.				Идеальная селективность α		
	He	N ₂	O ₂	CO ₂	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /O ₂	He/CO ₂
вода	45,1	21,3	20,4	19,6	0,92	0,96	2,3
этанол/вода 20/80	39,2	16,9	16,5	15,7	0,93	0,95	2,5
этанол/вода 50/50	16,3	6,85	6,55	6,03	0,88	0,92	2,7
этанол/вода 80/20	5,23	2,20	2,01	1,87	0,85	0,93	2,8
этанол	3,11	1,17	1,10	0,96	0,82	0,87	3,2
изопропанол/вода 20/80	33,2	14,4	13,8	12,8	0,89	0,93	2,6
изопропанол/вода 50/50	26,4	11,9	11,2	10,2	0,86	0,91	2,6
изопропанол/вода 80/20	6,82	2,80	2,58	2,35	0,84	0,91	2,9
изопропанол	3,82	1,48	1,41	1,23	0,83	0,87	3,1

СЭМ изображения плоских мембран из ПСФ, полученных в различных осадителях представлены в табл. 2. Полученные мембраны имеют асимметричную структуру с тонким селективным слоем и пористым подложечным слоем, который в зависимости от используемого осадителя либо пронизан удлиненными макропустотами, либо имеет губчатое строение. Толщина всех образцов плоских мембран составляет примерно 100 мкм. Из табл. 2 можно заметить, что по мере уменьшения жесткости осадителя наблюдается тенденция в сторону уменьшения размеров и количества макропустот в поддерживающем

слое ассиметричной мембраны. В случае увеличения концентрации этанола в осадителе губчатая структура подложечного слоя у получаемых мембран начинает наблюдаться, когда его концентрация достигает 50 масс. % в воде. В случае изопропанола такая структура наблюдается при его концентрации 80 масс. % в воде. В случае использования чистых этанола и изопропанола у плоских мембран наблюдается мелкопористый селективный слой значительной толщины и довольно плотное губчатое строение подложечного слоя, что находится в корреляции с транспортными свойствами данных мембран.

Таблица 2

СЭМ изображения плоских мембран из ПСФ, полученных в различных осадителях

Осадитель	вода	этанол/вода 20/80	этанол/вода 50/50
СЭМ			
Осадитель	этанол/вода 80/20	этанол	изопропанол/вода 20/80
СЭМ			
Осадитель	изопропанол/вода 50/50	изопропанол/вода 80/20	изопропанол
СЭМ			

Выводы

Таким образом, были построены тройные фазовые диаграммы систем полимер/растворитель/осадитель. В качестве осадителей использовали воду, этанол и изопропанол, в качестве растворителя – N-метил-2-пирролидон. Было показано, что вода – значительно более жесткий осадитель, чем этанол и изопропанол, для системы ПСФ/МП. Так для осаждения раствора ПСФ/МП с концентрацией полимера 26 масс. % воды необходимо в 5,5 и 6,0 раз меньше, чем этанола и изопропанола, соответственно. Исследованы плоские ПСФ мембраны. Установлено, что с уменьшением силы осадителя снижается проницаемость по всем исследуемым газам, разделительные свойства при этом улучшаются. Максимальная проницаемость наблюдается для плоской ПСФ мембраны, когда осадителем являлась вода: $P_l(\text{CO}_2) = 19,6 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{атм.})$. Однако эта мембрана демонстрирует худшие показатели идеальной селективности: $\alpha(\text{He}/\text{CO}_2)$ составляет 2,3. Максимальное значение $\alpha(\text{He}/\text{CO}_2)$ демонстрируют мембраны, когда в качестве осадителя использовались этанол и изопропанол: 3,2 и 3,1, соответственно. Показано, что с уменьшением жесткости осадителя наблюдается уменьшение размеров и количества макропустот.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90236.

Библиография

1. Бильдюкевич А.В., Плиско Т.В., Усоский В.В. Формование полволоконных мембран из полисульфона методом свободного прядения // Мембраны и мембранные технологии. 2016. Т. 6, № 2. С 113–137.
2. Broens L., Koenhen D. M., Smolders C. A. On the mechanism of formation of asymmetric ultra- and hyperfiltration membranes // Desalination. 1977. V. 22, N 1–3. P. 205–219.
3. Yang Q., Chung T.-S., Santoso Y. E. Tailoring pore size and pore size distribution of kidney dialysis hollow fiber membranes via dual-bath coagulation approach // J. Membr. Sci. 2007. V. 290, N 1–2. P. 153–163.
4. Peng N., Chung T.S. The effects of spinneret dimension and hollow fiber dimension on gas separation performance of ultra-thin defect-free Torlon® hollow fiber membranes // J. Membr. Sci. 2008. V. 310, N 1–2. P. 455–465.

5. Wienk I.M., Boom R.M., Beerlage M.A.M., Bulte A.M.W., Smolders C.A., Strathmann H. Recent advances in the formation of phase inversion membranes made from amorphous or semi-crystalline polymers // *J. Membr. Sci.* 1996. V. 113, N 2. P. 361–371.
6. Дубяга В.П., Перепечкин Л.П., Каталевский Л.П. Полимерные мембраны. М.: Химия, 1981. 232 с.
7. Ren J., Wang R. Preparation of Polymeric Membranes // *Handbook of Environmental Engineering. Volume 13: Membrane and Desalination Technologies.* 2011. P. 47–100.
8. Klein E., Smith J.K. The use of solubility parameters for solvent selection in asymmetric membrane formation in reverse osmosis membrane research. New York: Plenum Press, 1972. P. 61–84.
9. Van de Witte P., Dijkstra P.J., van den Berg, J.W.A., Feijen J. Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation // *J. Membr. Sci.* 1996. V. 117, N 1–2. P. 1–31.
10. Ismail A.F., Lorna W. Suppression of plasticization in polysulfone membranes for gas separations by heat-treatment technique // *Sep. Purif. Technol.* 2003. V. 30, N 1. P. 37–46.
11. Liu Y., Koops G.H., Strathmann H. Characterization of morphology controlled polyethersulfone hollow fiber membranes by the addition of polyethyleneglycol to the dope and bore liquid solution // *J. Membr. Sci.* 2003. V. 223, N 1–2. P. 187–199.
12. Plisko T.V., Bilyukevich A.V., Karslyan Y.A., Ovcharova A.A., Volkov V.V. Development of high flux ultrafiltration polyphenylsulfone membranes applying the systems with upper and lower critical solution temperatures: Effect of polyethylene glycol molecular weight and coagulation bath temperature // *J. Membr. Sci.* 2018. V. 565. P. 266–280.
13. Mulder M. *Basic Principles of membrane Technologies.* Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1996. 564 p.