

Polimerne asimetrične porozne membrane

Polymeric Asymmetric Porous Membranes

Č. Stropnik, Tehniška fakulteta, Oddelek za kemijsko tehnologijo, Univerza v Mariboru.

Prikaz morfologije, tehnološkega oblikovanja in uporabe polimernih asimetričnih poroznih membran (PAPM). Kvalitativno so predstavljene teoretične osnove nastanka PAPM: razmešanje raztopine polimera v s polimerom bogato fazo (nosilni del membrane) in v s polimerom revno fazo (porozni del membrane) zaradi termodinamske nestabilnosti, ki jo povzroči difuzija netopila v in difuzija topila iz tanke plasti raztopine polimera po potopitvi v koagulacijsko kopel. V eksperimentalnem delu so predstavljeni nekateri značilni rezultati raziskav PAPM iz različnih materialov.

Ključne besede: polimerne asimetrične porozne membrane, fazna inverzija

A short description of the morphology of polymeric asymmetric porous membranes (PAPM) and their technological application are presented. The theoretical background of PAPM formation by phase inversion (coagulation process) is given briefly: demixing of the polymer solution into polymer rich (support part of the membrane) and polymer lean phase (porous structure of the membrane) is induced by the diffusion of the nonsolvent in and solvent out of its thin layer after its immersion into the coagulation bath. In the experimental part some typical investigation results of PAPM from various materials are presented.

Key words: polymeric asymmetric porous membranes, phase inversion

1 Uvod

Namen prispevka je opisati morfologijo in tehnološko oblikovanje ter uporabo polimernih asimetričnih poroznih membran (PAPM), podati nekatere teoretične osnove njihove priprave s fazno inverzijo in prikazati nekaj značilnih rezultatov raziskovalnega dela.

1962 leta sta Loeb in Sourirajan¹ objavila in tudi patentirala postopek priprave asimetrične porozne membrane iz celuloznega acetata, s katero je bilo mogoče pod pogoji reverzne osmoze izločiti soli, predvsem natrijev klorid, iz morske vode. Razvoj separacijskih tehnik, ki uporabljajo kot svoj bistveni del za ločevanje polimerne membrane, se je nadaljeval z razvojem ultrafiltracijske tehnike (ločevanja predvsem polimernih snovi) in mikrofiltracijske tehnike (virusi, bakterije ipd.). K naštetim "klasičnim membranskim separacijskim tehnikam" lahko prištevamo tehniko ločevanja plinov in mogoče že tudi pervaporacijo in membransko destilacijo. Danes poteka siloviti razvoj na področju "elektro membran" ("elektroforeza", elektrodializa, ionsko-izmenjevalne membrane, bipolarne membrane, izoelektrične membrane, membrane iz elektroprevodnih polimerov), tekočinskih membran (liquid membranes) in na področju "facilitate transport membranes". Razvoj tehnološko uporabnih membran je potekal od ploščnih membran (flat sheet), preko spiralnih zvitkov (spiral wound) in cevni membran (tubular) do

voltilih vlaken (hollow fibers), ki imajo pri danem volumnu največjo površino. Za obseg konkretne uporabe membran so ilustrativni podatki o uporabi membranskih separacij v Ciba Geigy²: v uporabi je 25 različnih "klasičnih" membranskih postopkov, v fazi uvedbe pa naslednjih 25, pri čemer je 10 klasičnih, 15 pa "modernih (eksotičnih)".

2 Priprava asimetričnih poroznih membran s fazno inverzijo

Poznana je vrsta načinov priprave polimernih membran: sintranje uprašenega polimera, ustvarjanje por s (primerno) natezno silo (stretching), jedkanje "poškodbe" (track etching), prekrivanje (coating) in s povzročitvijo fazne inverzije v raztopini polimera. Slednje je mogoče povzročiti s spremembo temperature, z odparevanjem topila, s prehodom netopila iz pare faze v raztopino polimera ter z najpogostejšo metodo koagulacije raztopine polimera v koagulacijski kopeli, ki je netopilo za polimer. Po zadnji metodi praviloma nastanejo polimerne asimetrične porozne membrane (PAPM).

Tanko plast raztopine s sestavo x potopimo v netopilo; iz ternarnega diagrama netopilo(N,1), topilo(To,2), polimer (P-3) (slika 1) je razvidno, da se z difuzijo netopila v raztopino polimera in z difuzijo topila v koagulacijsko kopel spreminja sestava raztopine polimera. S puščicami so nakazane možne smeri spreminjanja sestave. Sistem preide iz

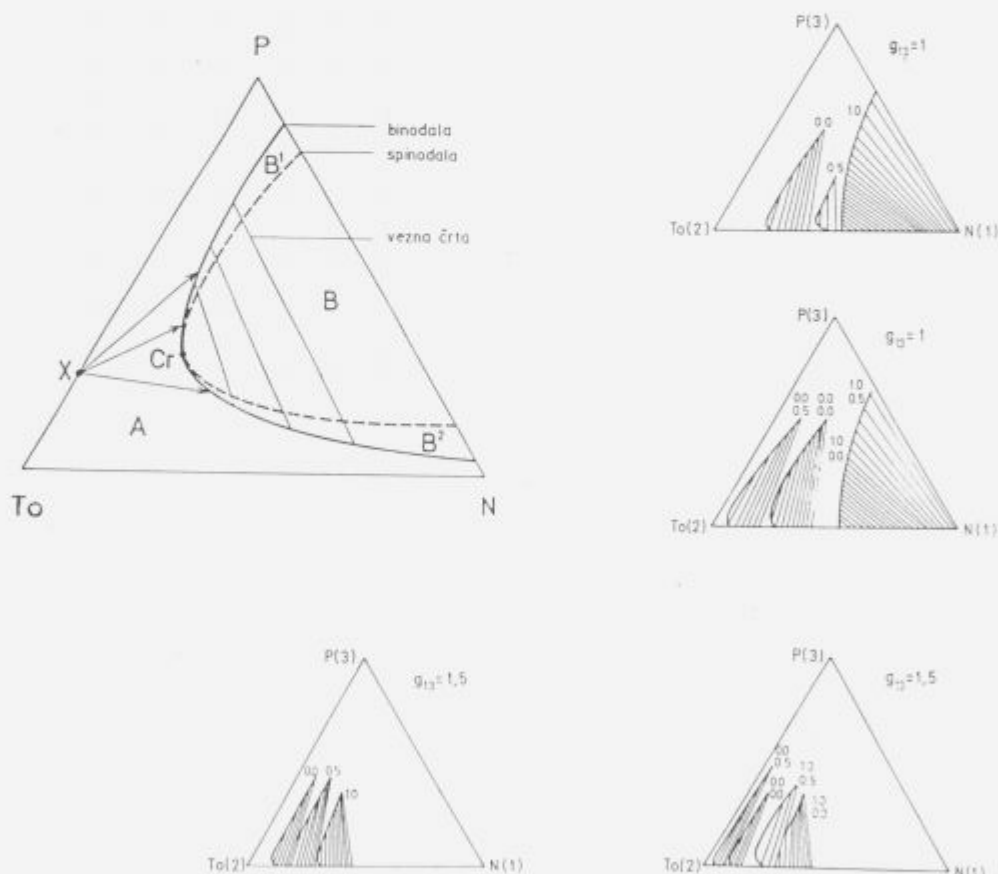
enofaznega območja A v dvofazno območje B, kjer se zaradi znižanja proste energije razmeša v dve fazi: v s polimerom bogato in v s polimerom revno fazo. V primeru razmešanja po mehanizmu jedrenja in rasti je od položaja v faznem diagramu odvisno, katera faza se bo pojavila kot jedro v matriki druge faze. Iz metastabilnih sestav B¹ (nad kritično točko C) bo jedrila tekoča, s polimerom revna faza v matriki s polimerom bogate faze ("trdna faza"), iz metastabilnih sestav B² (pod C) pa bodo nastala jedra s polimerom bogate faze v "tekoči", s polimerom revni fazi. Hitrost jedrenja in rasti jeder ter hitrost in način koalescence jeder so faktorji, ki določajo morfologijo membrane. Nosilni trdni del nastane s koagulacijo ("zamrznjenjem") s polimerom bogate faze, kanale, praznine in pore pa tvori s polimerom revna faza, ki se v nadaljnjem postopku izpere iz nastale membrane.

V primeru, ko difuzija topila in netopila poteka tako hitro, da sestava preide v nestabilno področje B brez jedrenja, nastopi spinodalno razmešanje faz, tudi potek takšnega razmešanja vpliva na morfologijo nastale membrane.

Navedeni procesi so kvantitativno (difuzija) in kvalitativno (razmešanje) predstavljeni v literaturi³⁻⁵. Izgled izračunanega ternarnega faznega diagrama (slika 1; manjši diagrami) pa določajo interakcijski parametri iz Flory-Hugginsove enačbe(1)⁶.

3 Eksperimentalni del

V našem laboratoriju za organsko ter polimerno kemijo in tehnologijo smo s fazno inverzijo (potopitev v koagulacijsko kopel) pripravili in karakterizirali že vrsto asi-



$$\Delta G_m / RT = n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_3 \ln \phi_3 + g_{12} n_1 \phi_2 + \chi_{13} n_1 \phi_3 + \chi_{23} n_2 \phi_3 \quad (1)$$

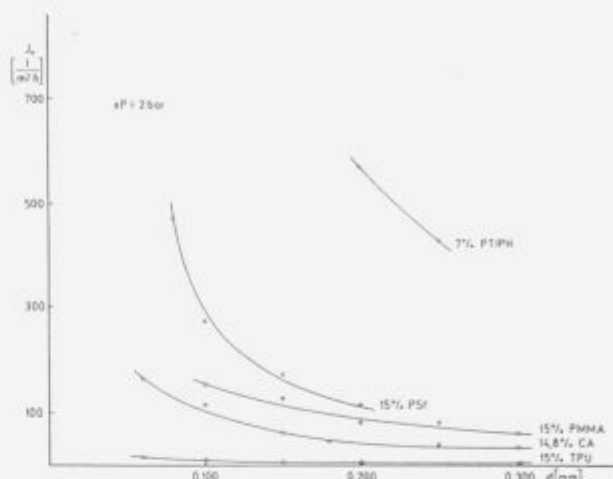
Slika 1.: Fazni diagram za sistem netopilo (N,1)-topilo (To,2)-polimer (P,3), vpliv interakcijskih parametrov na izgled diagrama.

Figure 1.: Phase diagram for nonsolvent (N,1)-solvent (To,2)-polymer (P,3), impact of the interaction parameters on its appearance.

metričnih poroznih membran iz različnih materialov. Delo smo pričeli s konvencionalnima polimeroma: celuloznim acetatom (CA, Merck: 11,1962) in polisulfonom (PSf, Aldrich Chemical Company: 18,244-3); nadaljevali smo s poli-metilmetakrilatom (PMMA, Aldrich Chemical Company: 18,226-5) in nekonvencionalnim termoplastičnim poliuretanom (TPU- elastomer, Elastollan 1190A, BASF); v laboratoriju smo tudi sintetizirali politereftaloilimino-fenilhidrazid (PTIPH; polikondenzacija tereftaloildiklorida in p-aminobenzhidrazida v N,N- dimetilacetamidu pri 0°C; nevtralizacija nastale HCl s kalcijevim karbonatom), ki je popolnoma aromatski poliamid. Pripravljene membrane smo karakterizirali z določitvijo pretoka deionizirane vode (pretočna celica AMICON 8400) in nekaterih mehanskih lastnosti (raztezek pri pretrgu; dinamometer Textechno Statigraph S), njihovo morfologijo pa smo opazovali s SEM (JEOL JSM-840A Scanning Microscope). Iz obsežnega eksperimentalnega gradiva smo izbrali nekatere značilne rezultate.

4 Rezultati in diskusija

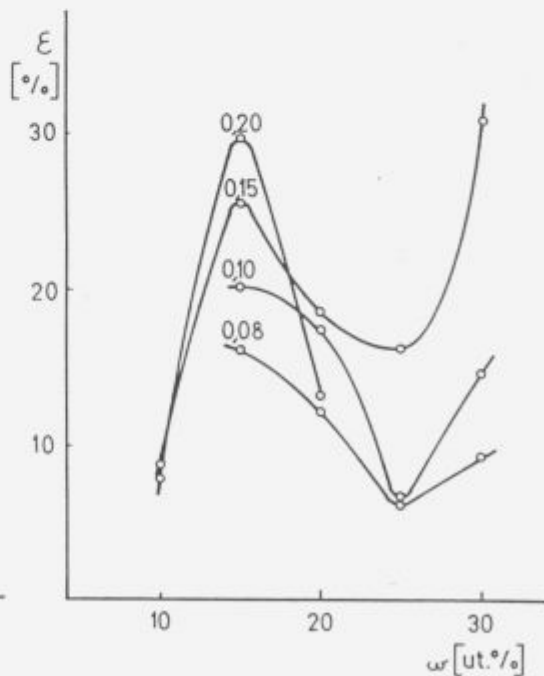
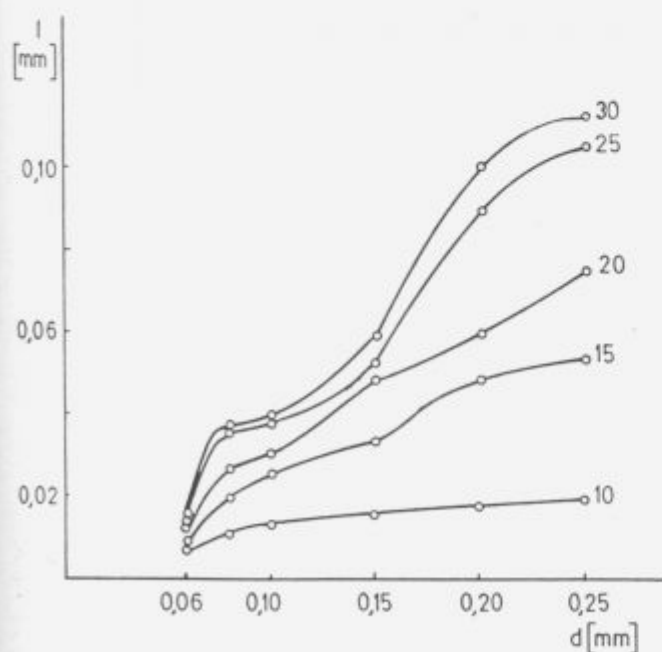
Na sliki 2 je prikazana odvisnost skrčitve tanke plasti raztopine polimera od njene debeline pri nastanku membrane ter odvisnost raztezkov pri pretrgu od sestave raztopine PSf. Prevoji oziroma maksimumi in minimumi kažejo na spremembe v mehanizmu nastajanja asimetrične porozne membrane; na sliki 3 (3c in 3d) je predstavljena očitna razlika v morfologiji obeh membran. Slika 3 kaže tudi široki spekter možnih morfologij membran: 3a in 3b sta membrani iz elastomernega TPU z ekstremno velikimi makroprazninami, pretok skozi te membrane pa je zelo nizek (slika 4); 3c in 3d sta membrani iz PSf, v katerih so



Slika 4: Pretok deionizirane vode skozi membrane iz različnih polimerov v odvisnosti od debeline nanosa raztopine polimera.

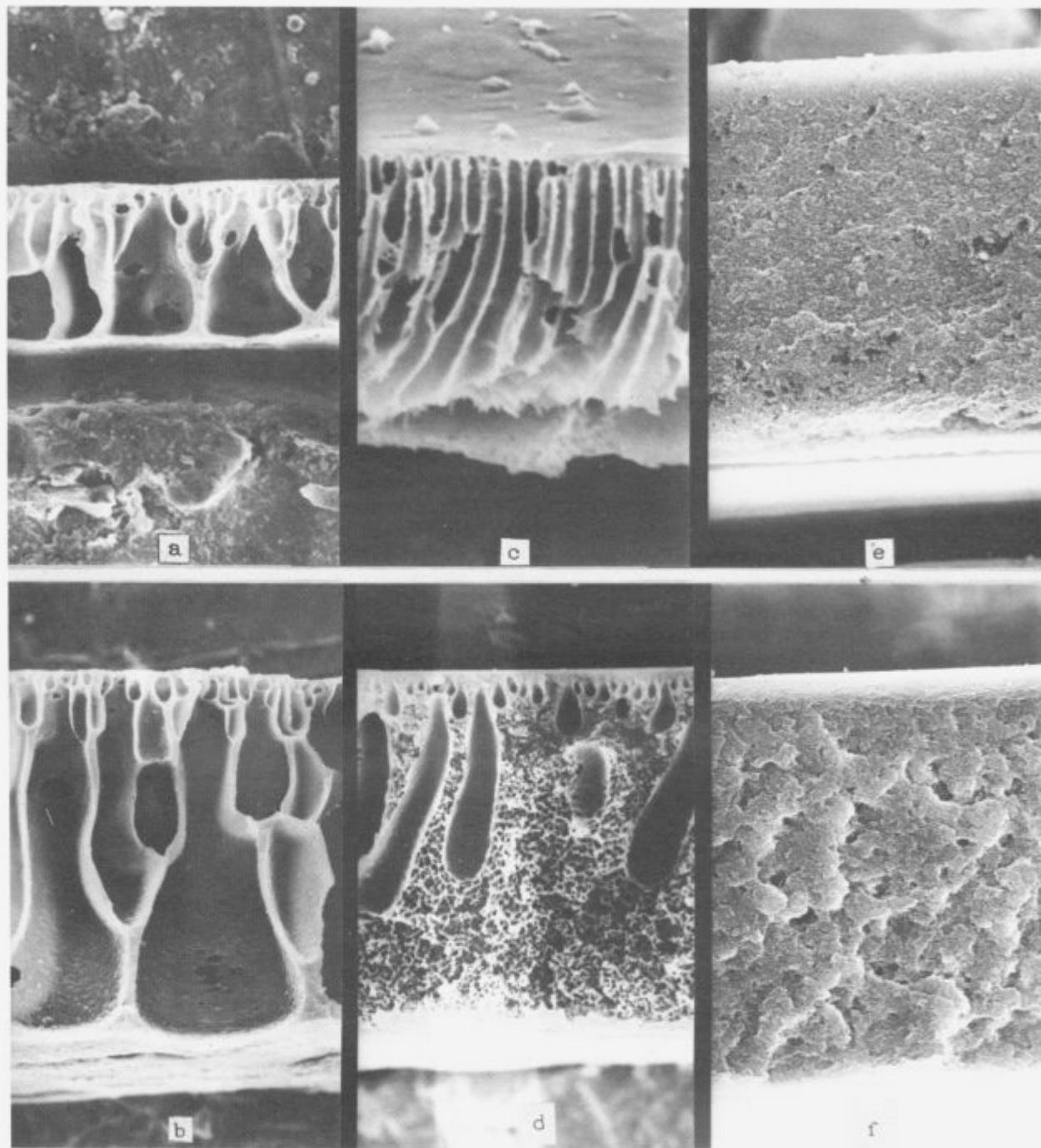
Figure 4: Dependence of deionised water fluxes through membranes from different polymers on the thickness of the casting solutions.

prisotni kanali in makropraznine; druga skrajnost sta membrani iz PMMA (3e in 3f), ki kljub "gostemu" izgledu boljše prepuščata destilirano vodo kot membrani 3a in 3b. Slika 4 pa poleg že navedenega prikazuje tudi odvisnost pretoka deionizirane vode v odvisnosti od debeline nanosa raztopine polimera za CA (nizki pretoki) in za PTIPH (zelo visoki pretoki zaradi nizke koncentracije polimera v tanki plasti raztopine polimera).



Slika 2.: Skrčitev tanke plasti polimera pri nastanku PSf membran (parameter je sestava raztopine PSf) in raztezek pri pretrgu PSf membran (parameter je debelina nanosa raztopine PSf).

Figure 2.: Shrinkage of the thin layer of PSf casting solution during the PAPM formation (concentration is parameter) and elongation at break for PSf membranes (the thickness of the casted solution is parameter).



Slika 3.: SEM posnetki PAMP: a), b) TPU (15%/100, 15%/300); c), d) PSf (15%/100, 30%/100); e), f) PMMA (15%/300, 20%/300). Merilo: vsaka oznaka predstavlja 10 μm .

Figure 3.: SEM of PAMP : a), b) TPU (15%/100, 15%/300); c), d) PSf (15%/100, 30%/100); e), f) PMMA (15%/300, 20%/300). Scale: every mark represents 10 μm .

5 Zaključki

Polimerne asimetrične porozne membrane (PAMP) nastanejo ob potopitvi tanke plasti raztopine polimera v netopilo; z induciranjem fazne inverzije nastaneta s polimerom bogata faza (nosilni del membrane) in s polimerom revna faza (porozni del membrane). Morfologija nastalih PAMP je zelo različna (membrane iz TPU z ekstremno velikimi makroprazninami, membrane iz PSf z "normalnimi" makroprazninami in membrane iz PMMA in CA, ki so brez makropraznin) in je v največji meri odvisna od polimera, v

manjši meri pa od interakcij med komponentami ternarnega sistema netopilo-topilo-polimer. Tudi pretoki za deionizirano vodo skozi membrano so odvisni od polimera pa tudi od debeline nanosa raztopine polimera pri pripravi PAMP. Odločilno za pretok deionizirane vode je vrhnja plast-opna:

membrane iz TPU z ekstremno velikimi makroprazninami slabše prepuščajo deionizirano vodo kot "goste" (popolnoma brez makropraznin) membrane iz PMMA.

6 Literatura

- ¹ S.Loeb, S.Sourirajan: Sea Water Demineralisation by Means of an Osmotic Membrane; *Adv.Chem.Ser.*38 (1962), 117.
- ² ICOM'93 (The 1993 International Congress on Membranes and Membrane Processes), Heidelberg (30.8.-3.9.1993), Nemčija.
- ³ R.J.Ray, W.B.Krantz, R.L.Sani: Linear Stability Theory Model for Finger Formation in Asymmetric Membranes; *J.Membrane Sci.*,23, (1985), 155.
- ⁴ A.J.Reuvers, J.W.A.van den Berg, C.A.Smolders: Formation of Membranes by means of Immersion Precipitation. Part I. A Model to describe Mass Transfer during Immersion Precipitation; *J.Membrane Sci.*,34, (1987), 45.
- ⁵ C.S.Tsay, A.J.McHugh: Mass Transfer Modeling of Asymmetric Membrane Formation by Phase Inversion; *J.Polym.Sci.; Part B: Polym.Phys.*28, (1990),1327.
- ⁶ P.J.Flory: Principles of Polymer Chemistry; Cornell Univ. Press, Ithaca (1953),541.