

Priprava membran iz delno kristaliničnega poliamida 6,6

Preparation of Membranes from Semicrystalline Polyamide 6,6

Germič L.¹, L. Hausvald, V. Nežmah, Č. Stropnik, Tehniška fakulteta, Maribor

S postopkom potopitve tanke plasti raztopine polimera v obarjalno kopel smo pripravili membrane iz delno kristaliničnega poliamida 6,6. S spreminjanjem koncentracije raztopine polimera in sestave obarjalne kopeli smo preučevali nastale razlike v strukturi in lastnostih membran. V največji meri so razlike posledica mehanizma razmešanja pri fazni inverziji. Proces razmešanja in njegovo hitrost smo spremljali z merjenjem prepustnosti svetlobe po potopitvi raztopine polimera v obarjalno kopel.

Ključne besede: delno kristaliničen poliamid 6,6, priprava membran, načini razmešanja.

Some membranes from semicrystalline polyamide 6,6 were prepared by immersion of the thin layer of the polymer solution into the coagulation bath. The effects of casting solution and coagulation bath composition variations on the structure and performance of membranes were studied. The differences are mostly the consequence of the various types of demixing processes taking part at the phase inversion. The type of demixing process was followed by light transmission measurement after immersion of the polymer solution into the coagulation bath.

Key words: semicrystalline polyamide 6,6, membrane formation, types of demixing.

1. Uvod

Delno kristaliničen poliamid 6,6 je zaradi svojih lastnosti tudi zanimiv material za pripravo membran, kjer konkretni proces separacije določa izbiro odgovarjajočega membranskega materiala. Razmešanje faz je poleg difuzije odločilen proces v postopku priprave polimernih membran s fazno inverzijo. Karakterizacija tega procesa omogoča boljše poznavanje mehanizma nastajanja membrane.

2. Teoretični del

Obarjanje polimera s potopitvijo tanke plasti homogene raztopine polimera v netopilo za polimer je danes ena izmed najširše uporabljenih metod za pripravo asimetričnih membran, saj omogoča dokaj enostavno spreminjanje parametrov, ki bistveno vplivajo na strukturo in lastnosti membran. Raztopina polimera je v tanki plasti nanešena na določeno podlago (steklena plošča) in nato potopljena v raztopino netopila, kar povzroči difuzijo topila v obarjalno kopel in netopila v raztopino polimera. Po določenem času postane raztopina polimera termodinamsko nestabilna, kar privede do razmešanja faz. To je lahko tekoč-tekoče (T-T) razmešanje ali trdno-tekoče (S-T) razmešanje. Membrana se nato tvori s strjevanjem polimera.

T-T razmešanje je preučevano na mnogih sistemih^{1,2,3,4} in je običajno pri sistemih z amorfnim oziroma zelo malo kristaliničnim polimerom. Običajno poteče razmešanje z nukleacijo in rasto v na polimeru revni fazi, in je zaključeno s tvorbo okoliške trdne strukture polimera. Obstajata dva tipa razmešanja glede na čas začetka razmešanja po potopitvi raztopine polimera v obarjalno kopel: trenutno in zakasnelo razmešanje. Navedena tipa razmešanja vodita tudi do popolnoma različne strukture in lastnosti membran. S-T razmešanje^{4,5} je opaziti pri sistemih z delno kristaliničnim polimerom. Za nekatere ternarne sisteme je dokazano, da je kristalizacija termodinamsko ugodnejši način razmešanja, vendar je v nasprotju s T-T razmešanjem skoraj v celoti pogojena s kinetičnimi parametri. Hitrost kristalizacije je pogojena z dvema procesoma: z nastankom kristalnih jeder in s hitrostjo rasti kristalnih jeder. Kljub temu, da bi s termodinamskih vidikov lahko prišlo do S-T razmešanja, pa zaradi kinetičnih razlogov pride do T-T razmešanja. T-T razmešanje daje membrane s celično, peni podobno strukturo, medtem ko pri membranah, ki so nastale kot posledica S-T razmešanja, najdemo različne oblike kristalne strukture polimera.

3. Eksperimentalni del

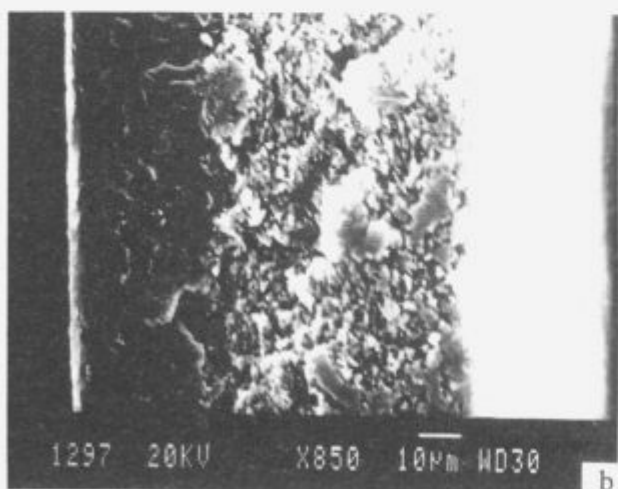
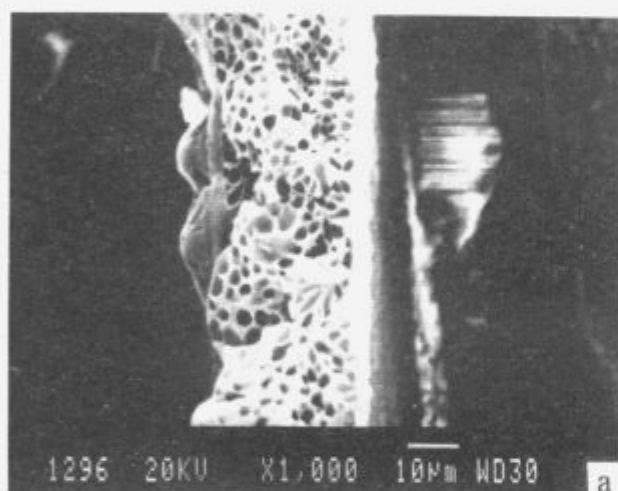
Pred pripravo raztopine polimera različnih koncentracij (20 in 30 ut.%) smo delno kristaliničen poliamid 6,6 (Zytel 1032

¹ Ljubo GERMIC, dipl. ing. kem. tehn. Tehniška fakulteta, Odd. za kem. tehn. Smetanova ul. 17, 62000 Maribor

M.C.) sušili v vakuumskem sušilniku pri temperaturi 40°C najmanj 24 ur. Polimer smo nato raztopili v koncentrirani mravljični kislini (m.k.) (Fluka, ut.% HCOOH>99, Mw=46,03 g/mol, $\rho(20^{\circ}\text{C})=1,22$ g/ml). Homogeno raztopino polimera smo nanegli v tankem sloju, debeline 0,3 mm, na stekleno ploščo in jo takoj potopili v obarjalno kopel (čisto deionizirano vodo ali raztopino topila in netopila). Ko je membrana odstopila od steklene plošče, smo jo 24 ur izluževali v deionizirani vodi. Za določanje strukture z rasterskim elektronskim mikroskopom smo del membrane posušili na zraku med dvema steklenima ploščama.

3.1. Merjenje prepustnosti svetlobe

Za določitev trenutka pojava razmešanja smo s fotouporom merili prepustnost svetlobe skozi film raztopine polimera po potopitvi v obarjalno kopel. Med eksperimentom smo merili prepustnost svetlobe kot funkcijo časa. S pojavom nehomogenosti v raztopini polimera, ki je rezultat razmešanja, se je prepustnost svetlobe zmanjšala.



Slika 1: SEM posnetki presekov membran, pripravljenih iz različno koncentriranih raztopin polimera: a) 20 ut.%, b) 30 ut.%

Figure 1: SEM photomicrographs of membrane cross sections prepared from different concentrations of polymer solutions: a) 20 wt.%, b) 30 wt.%

3.2. Struktura membran

Strukturo membran smo preučevali z rasterskim elektronskim mikroskopom Jeol-JSM-840A.

4. Rezultati in diskusija

4.1. Vpliv koncentracije raztopine polimera

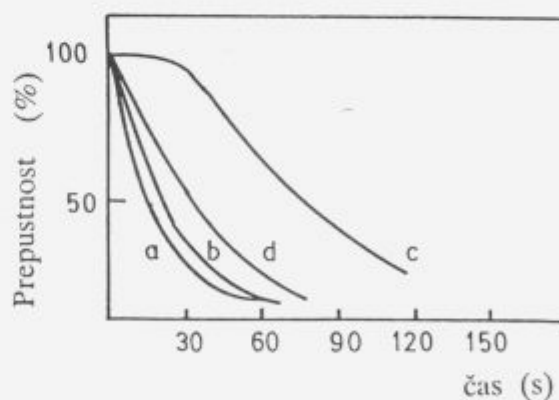
Vpliv povečanja koncentracije raztopine polimera na končno strukturo membrane vidimo na sliki 1, ki prikazuje strukturo membrane v preseku.

Pri koncentraciji raztopine polimera 20 ut.% je nastala membrana posledica T-T razmešanja, saj presek kaže tipično celično strukturo (slika 1a). Membrana, ki pa je bila pripravljena iz raztopine polimera s koncentracijo 30 ut.%, kaže popolnoma drugačno strukturo, značilno za S-T razmešanje (slika 1b). V nasprotju s T-T razmešanjem, nastopi nukleacija in rast jeder iz na polimeru bogate faze, ki se sestoji iz kristaliničnega in amorfnega dela. Polimer je v obliki aksialitov, ki so vmesna stopnja pri razvoju sferolitov. Rast kristalnih enot do velikosti sferolitov je omejena z rastjo sosednjih kristalnih enot. Povečanje koncentracije raztopine polimera vodi tudi do nastanka gostejše in debelejše povrhnjice.

Na podlagi merjenja prepustnosti svetlobe (slika 2; primer a in b) v obeh primerih vidimo pojav trenutnega razmešanja, kljub temu, da sta vrsta razmešanja in struktura membran popolnoma različni.

4.2. Vpliv sestave obarjalne kopeli

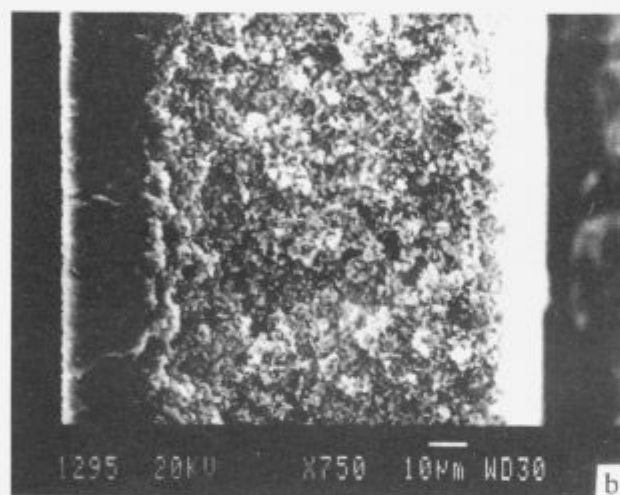
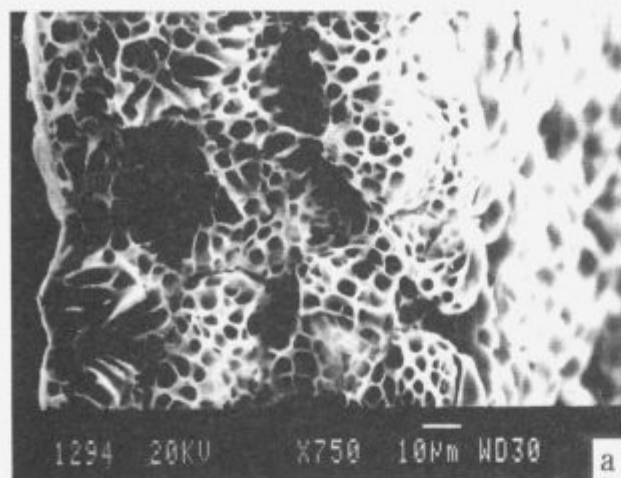
Prisotnost topila (mravljične kisline, m.k.) v obarjalni kopeli ima pomemben vpliv na vrsto in hitrost razmešanja. To lahko vidimo na sliki 2; primera c in d. Za raztopino polimera s koncentracijo 20 ut.% (primer c) se je način razmešanja premaknil od trenutnega k zakasnelemu razmešanju (termodinamski faktorji odločilni za razmešanje), medtem ko se je za raztopino s



| sestava raztopine polimera | sestava koagulacijske kopeli |
|----------------------------|------------------------------|
| a: 20 ut.% PA 6,6: | 0 vol.% m.k. |
| b: 30 ut.% PA 6,6: | 0 vol.% m.k. |
| c: 20 ut.% PA 6,6: | 30 vol.% m.k. |
| d: 30 ut.% PA 6,6: | 30 vol.% m.k. |

Slika 2: Prepustnost svetlobe v postopku priprave membran pri različnih pogojih

Figure 2: Light transmission measurements in the process of membrane preparation at different conditions



Slika 3: SEM posnetki presekov membran, pripravljenih iz različnih koncentracij raztopine polimera (a) 20 ut.%, b) 30 ut.%) in oborjenih v obarjalni kopeli z dodatkom 30 vol.% topila

Figure 3: SEM photomicrographs of membrane cross sections prepared from different concentrations of polymer solutions (a) 20 wt.%, b) 30 wt.%) and immersed into the coagulation bath with addition of 30 vol.% of solvent

koncentracijo 30 ut.% (primer d) zmanjšal le naklon krivulje (kinetski faktorji odločilno vplivajo na razmešanje).

Pojav zakasnelega razmešanja pri nižji koncentraciji polimera povzroči tudi drugačno strukturo membrane. Na **sliki 3a** vidimo gostejšo in debelejšo povrhnjico, medtem ko v spodnji plasti s celično strukturo opazimo tudi sferične strukture, ki so posledica S-L razmešanja.

Struktura membrane, pripravljene iz raztopine s koncentracijo 30 ut.%, kaže še vedno debelo povrhnjico, v nosilni plasti pa so že finejša zrna (**slika 3b**).

5. Zaključki

– Izbira ternarnega sistema polimer-topilo-netopilo v procesu priprave membran je ključnega pomena za strukturo in lastnosti membran.

– Uporaba delno kristaliničnega polimera lahko daje membrane z različno strukturo glede na izbiro izhodnih parametrov.

– Povečanje koncentracije polimera vodi do razlik v načinu razmešanja: pri nižjih koncentracijah je struktura membrane (celična struktura) posledica L-L razmešanja, medtem ko pri višjih koncentracijah opazimo strukturo (sferoliti, aksialiti), značilno za S-L razmešanje.

– Pri koncentracijah raztopin polimera, ki vodijo do T-T razmešanja, lahko opazimo pomik razmešanja od trenutnega k zakasnelemu razmešanju, če dodamo topilo v obarjalno kopel.

6. Literatura

- ¹ J. G. Wijmans, F. W. Altena, C. A. Smolders, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 22, 1984, 519.
- ² A. J. Reuvers, C. A. Smolders, *J. Membrane Sci.*, 34, 1987, 67.
- ³ P. Radovanović, S. W. Thiel, S. T. Hwang, *J. Membrane Sci.*, 65, 1992, 213.
- ⁴ P. Radovanović, S. W. Thiel, S. T. Hwang, *J. Membrane Sci.*, 65, 1992, 231.
- ⁵ A. J. Reuvers, Ph. D thesis, Appendix A Chapter 2, 1987.
- ⁶ W. R. Burghardt, L. Yilmaz, A. J. McHugh, *Polymer*, 28, 1987, 2085.