

Skrčitev tanke plasti raztopine polimera v asimetrično porozno membrano pri fazni inverziji

Shrinkage of the Thin Layer of the Polymer Solution to Asymmetric Porous Membrane at Phase Inversion Process

Stropnik Č., L. Gerič, Tehniška fakulteta, Oddelek za kemijsko tehnologijo, Maribor

Nominalno debelino tanke plasti raztopine polimera (od 60 μm do 300 μm), ki se s potopitvijo v koagulacijsko kopel z netopilom s fazno inverzijo pretvori v asimetrično porozno membrano, smo določili kot dimenzijo reže na nožu za vlivanje; debelino asimetrične porozne membrane (od 15 μm do 170 μm) pa smo določili z mikrometrskim vijakom, s sondo za magnetno merjenje debelin premazov in iz posnetkov SEM presekov membran. Pri gostih membranah (celulozni acetat), kjer je skrčitev velika, so razlike med določitvami debelin z naštetimi metodami zanemarljive, pri membranah z razvitejšo poroznostjo in/ali makroprazninami (polisulfon) pa so določitve debelin s SEM precej večje.

Ključne besede: polimerne asimetrične membrane, celulozni acetat, polisulfon, fazna inverzija, določanje debelin.

The nominal thickness of the thin layer of polymer solution (from 60 μm to 300 μm), which transforms into polymeric asymmetric porous membrane by phase inversion after immersing into the coagulation bath, was determined as the slit on the knife for casting; the thickness of the asymmetric porous membrane (from 15 μm to 170 μm) was determined by micrometer screw, by magnetic probe for thickness measurements of coating and from SEM micrographs. At dense membranes (cellulose acetate), where the shrinkage is great, the differences between thicknesses, determined with upper mentioned methods, are negligible, while at membranes with more developed porosity and/or macrovoids (polysulphone) the differences are appreciably greater.

Key words: polymeric asymmetric porous membranes, cellulosic acetate, polysulphone, phase inversion, thicknesses determination.

1. Uvod

Pri procesu nastanka polimerne asimetrične porozne membrane (PAPM) s fazno inverzijo iz tanke plasti raztopine polimera pride do skrčitve le te v nastalo membrano¹. Velikost skrčitve odraža mehanizem nastajanja PAPM, obenem pa je tudi eno od meril njene poroznosti. Debeline tanke plasti raztopine polimera in debeline PAPM so reda velikosti od nekaj deset do nekaj sto mikrometrov; za določanje teh dimenzij smo uporabili nekaj različnih tehnik merjenja.

2. Teoretski del

Najobičajnejša metoda priprave polimerne asimetrične porozne membrane (PAPM) je induciranje fazne inverzije v tanki plasti raztopine polimera¹. Pri mokrem postopku fazne inverzije se na trdno podlago nanešena tanka plast raztopine polimera potopi v koagulacijsko kopel, ki je netopila za polimer. Zaradi difuzije topila iz in netopila v tanko plast raztopine polimera^{2,4} pride do spremembe njene sestave; s prekoračitvijo

binodalne sestave se termodinamsko neravnovesje razreši z razmešanjem raztopine v s polimerom revno in v s polimerom bogato fazo. Z nadaljnjo vitifikacijo^{3,5} s polimerom bogate faze nastane mehansko trdna struktura PAPM. Pri procesu pretvarjanja tanke plasti raztopine polimera v PAPM, oziroma pri procesu nastajanja PAPM iz tanke plasti raztopine polimera, pa seveda pride do skrčitve. Vsebnost polimera v raztopini je med 10 in 35 ut. %. Proces krčenja pri nastajanju membrane s fazno inverzijo pa praviloma ne poteče do dimenzij gostega polimernege filma s specifično težo čistega polimera (ob poznavanju parcialnih molskih volumnov topila in polimera je to dimenzijo mogoče računsko določiti), temveč se zaradi nastanka bolj ali manj porozne strukture membrane zaustavi pri večjih dimenzijah.

Skrčitev tanke plasti raztopine polimera v PAPM tako odraža mehanizem nastajanja PAPM, obenem pa je tudi eno od meril njene poroznosti.

Red velikosti dimenzij, pomembnih pri pripravi PAPM, je nekaj deset do nekaj sto mikrometrov. Natančno brušena steklena podlaga in natančno izdelano orodje za nanašanje tanke plasti raztopine polimera sta osnovna pogoja za analizo dimenzij, ki so pomembne pri nastanku PAPM iz tanke plasti raztopine

¹ dr. Črnomelj STROPNIK, dipl. ing. kem.
Fakulteta za kemijo in kem. tehnologijo
Šmarjeva ul. 17, 62000 Maribor

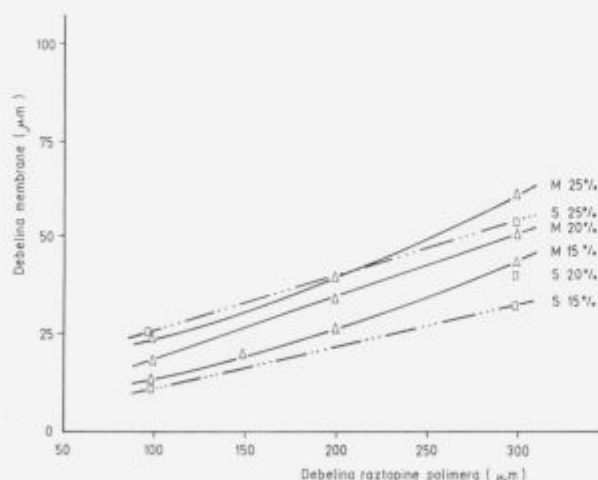
polimera. Na drugi strani je določitev debeline nastale PAMP prav tako zahtevna: mikrometrski vijak, sonda za magnetno merjenje nekovinskih premazov in merjenje dimenzije na mikrogafih rasterskega elektronskega mikroskopa (SEM) so sredstva oziroma metode za določanje debeline PAMP, ki je reda velikosti nekaj deset do dobrih sto mikrometrov. Vsako od navedenih sredstev oziroma metod pa ima svoje prednosti in svoje slabosti.

3. Eksperimentalni del

Polimerne asimetrične porozne membrane (PAMP) smo pripravili iz 15, 20 in 25 ut.% raztopin celuloznega acetata (CA) v acetonu in iz 10, 15, 20, 25 in 30 ut.% raztopin polisulfona (PSf) v N,N-dimetilacetamidu (DMA). Na brušeno površino steklene plošče (največja neravnina 4 μm) smo s kvadrastim nožem z natančno brušeno režo (kakovost brušenja $\pm 2 \mu\text{m}$) nanесли 60, 80, 100, 150, 200, 250 in 300 μm debele plasti raztopine CA oziroma PSf in jih s potopitvijo v koagulacijsko kopel (čista deionizirana voda) pretvorili v PAMP (mokri postopek fazne inverzije). Debelino nastale membrane smo določili z mikrometrskim vijakom (V) in/ali z magnetno sondo (M) in/ali iz mikrogafskih posnetkov SEM (S).

4. Rezultati in diskusija

Na **sliki 1** so predstavljene spremembe dimenzij tanke plasti raztopine celuloznega acetata (CA) v acetonu pri pretvorbi v polimerno asimetrično porozno membrano (PAMP); debelina PAMP je določena z magnetno sondo (M) in iz mikrogafskih posnetkov (S) rasterskega elektronskega mikroskopa (SEM).



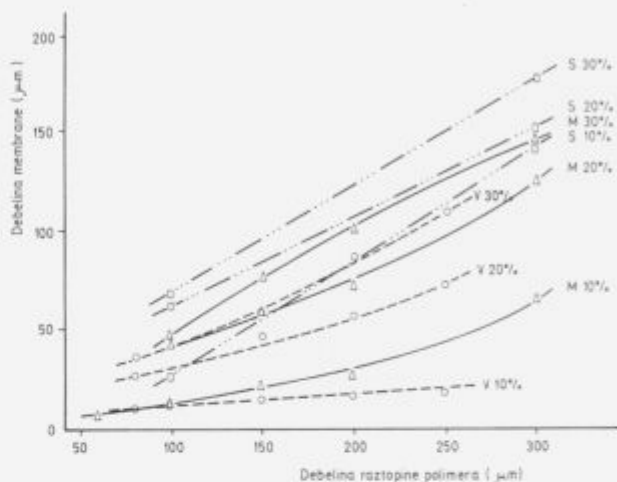
Slika 1: Z magnetno sondo (M) in iz SEM mikrogafskih posnetkov (S) določene debeline membran, pripravljenih iz raztopin CA/aceton z različni sestavo in različnih debelin

Figure 1: With magnetic probe (M) and from SEM micrographs determined thicknesses of membranes, prepared from CA/acetone solutions of different compositions and thicknesses

Razlike v določenih vrednostih so minimalne in so v okviru napake meritve z eno oziroma drugo metodo. Za membrane, pripravljene iz sistema CA/aceton:voda, je znano, da je njihova poroznost nizka, da prepuščajo deionizirano vodo le pod reverzno-osmoznimi pogoji (tlak nad 25 bar) in da nastanejo po mehanizmu zakasnelega razmešanja^{2,6} (pri procesu nastajanja PAMP z mokrim postopkom inverzije faz se motnost pojavi nekaj časa (10 do 30 sekund) po potopitvi raztopine CA v ko-

agulacijsko kopel). Navedena dejstva so skladna: zakasnelo razmešanje pomeni nastajanje "goste membrane" z nizko poroznostjo, nizko permeabilnostjo in veliko skrčitvijo. "Gosta membrana" se pod mehansko silo magnetne sonde praktično ne poda, priprava vzorca za SEM pa tudi nima vpliva na dimenzije njenega preseka.

Precej drugačne so razmere pri PAMP, pripravljenih iz sistema PSf/DMA:voda. Na **sliki 2** so predstavljene spremembe dimenzij za navedeni sistem.



Slika 2: Z mikrometrskim vijakom (V), z magnetno sondo (M) in iz SEM mikrogafskih posnetkov (S) določene debeline membran, pripravljenih iz raztopin PSf/DMA z različni sestavo in različnih debelin

Figure 2: With micrometer screw (V), with magnetic probe (M) and from SEM micrographs (S) determined thicknesses of membranes, prepared from PSf/DMA solutions of different compositions and thicknesses

Očitne so mnogo večje razlike med določenimi vrednostmi za debelino PAMP, dobljenimi z mikrometrskim vijakom (V), magnetno sondo (M) in iz mikrogafskih posnetkov SEM (S). Za membrane, pripravljene iz sistema PSf/DMA:voda, je znano^{2,6}, da je njihova poroznost velika, da prepuščajo deionizirano vodo v mikro- in ultrafiltracijskem območju (tlak od 1 do 5 bar) in da nastanejo po mehanizmu takojšnjega razmešanja (pri mokrem postopku fazne inverzije se pojavi motnost praktično takoj po potopitvi tanke plasti raztopine polimera v koagulacijsko kopel). Tudi ta navedena dejstva so skladna: takojšnje razmešanje pomeni nastajanje zelo porozne membrane z veliko permeabilnostjo in z malo skrčitvijo. Takšna porozna membrana se pod pritiskom mehanske sile mikrometerskega vijaka zelo (elastično) poda; nekaj manjša je (elastična) deformacija pri merjenju z magnetno sondo, saj ima ta večjo površino dotika s PAMP. Prave vrednosti debeline PAMP pa dobimo iz mikrogafskih posnetkov SEM, saj predpostavljamo, da priprava vzorca za SEM nima vpliva na dimenzije njenega preseka.

5. Zaključki

Tanka plast raztopine polimera se pri procesu nastanka polimerne asimetrične porozne membrane (PAMP) z mokrim postopkom fazne inverzije skrči na 20 do 50 % prvotne debeline. Merjenje dimenzij preseka na mikrogafskih posnetkih rasterskega elektronskega mikroskopa (SEM) je najzanesljivejša (in najdražja) metoda določanja debeline PAMP; v primeru zelo krhke porozne strukture pa je pri pripravi vzorca (prelom v tekočem dušiku, visoki vakuum v SEM) mogoče membrano tudi deformirati; v tem primeru dimenzije na mikrogafskih

posnetkih SEM ne odgovarjajo dimenzijam native membrane. Precej enostavnejša (in cenejša) načina merjenja debeline PAMP sta merjenje z mikrometrskim vijakom in z magnetno sondo. Pri membranah z nizko poroznostjo (velika skrčitev- "goste" membrane) so rezultati teh meritev praktično enaki meritvam iz mikrografskih posnetkov SEM. Drugače pa je pri membranah z večjo poroznostjo in/ali makroporoznostjo: pod pritiskom mehanske sile mikrometrskega vijaka oziroma magnetne sonde se elastična porozna struktura membrane poda tako, da so te določiteve debeline vedno manjše od določitev debeline iz mikrografskih posnetkov SEM.

6. Literatura

- ¹ M. Mulder: *Basic Principles of Membrane Technology*; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London 1992.
- ² A. J. Reuvers, J. W. A. van den Berg, C. Smolders: *J. Membrane Sci.* 34, 1987, 45.
- ³ C. S. Tsay, A. J. McHugh: *J. Polym. Sci.: Part B*; PP 28, 1990, 1327.
- ⁴ P. Radovanović, S. W. Thiel, S. T. Hwang: *J. Membrane Sci.* 65, 1992, 213.
- ⁵ C. A. Smolders, A. J. Reuvers, I. M. Wienk: *J. Membrane Sci.* 73, 1992, 259.
- ⁶ A. J. Reuvers: *Dissertation*, University of Twente, The Netherlands, 1986.