

УДК 541.1:541.6:678.06:62-278

Член-корреспондент А. В. БИЛЬДЮКЕВИЧ, В. В. УСОСКИЙ, Е. С. ВАРСЛОВАН

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФОНА

Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск

Поступило 03.02.2014

Важной проблемой физической химии и технологии высокомолекулярных дисперсных структур является их устойчивость к силам капиллярной контракции, развивающимся при удалении жидкой дисперсионной среды испарением [1–3]. При получении пористых полимерных мембран методом инверсии фаз необходимой стадией технологического процесса является их сушка. Поскольку фазоинверсионные мембраны представляют собой импрегнированные жидкостью ультрапористые структуры, при испарении из открытого капилляра жидкости, полностью смачивающей стенки, в порах образуются вогнутые микромениски поверхности раздела «жидкость–воздух». Возникающее капиллярное давление приводит к сжиманию капилляра под действием сил контракции и при достаточной эластичности стенок капилляра система полностью и необратимо утрачивает пористость – становится монолитной [2–4]. Поскольку давление, приводящее к капиллярной контракции в соответствии с уравнением Лапласа:

$$P = 2\gamma \cos\Theta / r,$$

где γ – поверхностное натяжение жидкости; Θ – краевой угол смачивания; r – радиус поры, имеющей форму капилляра, обратно пропорционально радиусам капилляров, микрофильтрационные мембраны и некоторые марки ультрафильтров могут быть высушены практически без потери пористости. Однако для мелкопористых мембран капиллярная контракция значительно осложняет их получение в сухом виде. Уменьшение размеров пор приводит к возрастанию капиллярного давления, что в свою очередь усиливает контракцию, и процесс становится лавинообразным. Следует отметить, что процессы капиллярной контракции в большей степени выражены для неармированных мембран, например, полых волокон. В случае плоских мембран на армирующей подложке армирующий материал препятствует протеканию усадочных явлений.

Наиболее широко используемый метод предотвращения коллапса пор при получении полупроницаемых мембран состоит в замене воды на жидкость с очень низкой упругостью паров, например, глицерин. Если эта жидкость индифферентна к полимеру, то мембрана в течение определенного промежутка времени сохраняет исходную пористую структуру, однако вследствие испарения импрегнирующей жидкости гидравлическая проницаемость мембраны постепенно уменьшается.

В данной работе исследована возможность восстановления пористой структуры полволоконных мембран на основе полисульфона, подвергшихся капиллярной контракции.

Объектом исследований являлись полисульфоновые полволоконные ультрафильтрационные мембраны, полученные методом инверсии фаз из растворов полисульфона (ULTRASON-S, BASF, Германия) в диметилацетамиде (BASF, Германия), содержащем полиэтиленгликоль (polyglycol 400, Clariant GmbH, Германия) и поливинилпирролидон (ПВП) марки К-90 ($\langle M \rangle = 1300000$ г/моль, BASF, Германия). ПВП использовался в качестве гидрофилизирующей добавки для полисульфона, а также для регулирования вязкости прядильного раствора.

Оборудование для получения полых волокон описано ранее [5]. Условия формования капиллярных полисульфоновых мембран приведены в таблице.

Условия формирования капиллярных полисульфоновых мембран

Тип фильеры	коническая
Диаметр внешнего кольцевого отверстия, мм	1,8
Диаметр внутреннего кольцевого отверстия, мм	0,3
Расстояние от фильеры до зеркала приемной ванны (air gap), см	100
Вязкость прядильного раствора, сПа s	3000–4000
Скорость подачи прядильного раствора, мл/мин	5,34
Внутренний осадитель	вода
T , °C внутреннего осадителя	60 °C

Сформованные волокна отмывали от остаточного растворителя, импрегнировали водным раствором глицерина, сушили до постоянной массы при 40 °C и хранили на воздухе. Импрегнирование волокна водными растворами глицерина в течение 10–15 мин с последующей сушкой позволяет нивелировать влияние капиллярной контракции и в значительной степени сохранить исходную проницаемость волокна. Такая обработка эффективна при концентрации глицерина более 40 %. В этом случае достигается заполнение пор мембраны труднолетучей жидкостью, которая препятствует протеканию усадочных явлений при последующем высушивании образца.

Постобработку сухих волокон проводили водными растворами декстранов, поливинилпирролидона (К-15, К-30), поливинилового спирта и полиэтиленгликолей (ПЭГ) с молекулярной массой 400–40000. Измерение производительности полых волокон по воде проводили на стенде (рис. 1), включающем шестеренчатый насос (тип DGS.68PPT, Tuthill corp.) и ячейку проточного типа, состоящую из входного и выходного капилляров и нанизанного на них образца волокна длиной 0,6 м. Давление на входном капилляре составляло 1,3 атм., на выходном – 1,0 атм. Разность давлений контролировалась манометрами. Объемная подача раствора на волокно составляла 3 л/ч. Значение удельной производительности мембран вычислялось по формуле

$$J = V / \pi d l,$$

где V – объем жидкости, прошедший через мембрану за время t ; d – внутренний диаметр волокна; l – длина волокна.

Электронно-микроскопическое изучение поперечных сколов волокон проводили на растровом электронном микроскопе LEO 1420. Сколы образцов мембран готовили методом криогенного разлома с последующим нанесением слоя золота методом катодного распыления в вакуумной установке EMITECH K 550X (Германия). Геометрические характеристики мембран, такие как внутренний диаметр волокна и толщина стенки, были определены с помощью оптического микроскопа.

Полученные полые волокна характеризуются выраженной асимметричной структурой в поперечном сечении (рис. 2). В канале полого волокна расположен тонкий скин-слой, строение которого определяет основные транспортные свойства мембран: производительность и селективность. Исходные образцы имели следующие характеристики:

- производительность по дистиллированной воде 350–450 л/м² · ч;
- точка пузырька >6 атм;
- внутренний диаметр волокна – 1,04 мм;
- толщина стенки – 0,29 мм.

Импрегнирование мембран водными растворами глицерина позволяет обеспечить хранение полых волокон в течение года практически без потери из проницаемости. Однако при увеличении времени хранения проницаемость волокон монотонно уменьшается. Так, при хранении полого волокна на воздухе в течение двух лет его производительность уменьшается в 4–5 раз и не восстанавливается при длительном за-

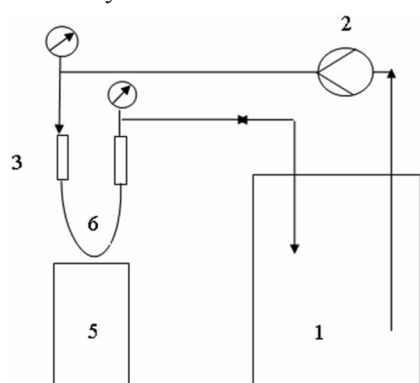


Рис. 1. Испытательная ячейка для определения транспортных характеристик полволоконных мембран: 1 – емкость для исходного раствора; 2 – насос; 3 – капилляры-держатели мембран; 4 – манометры; 5 – емкость для фильтрата; 6 – образец мембраны

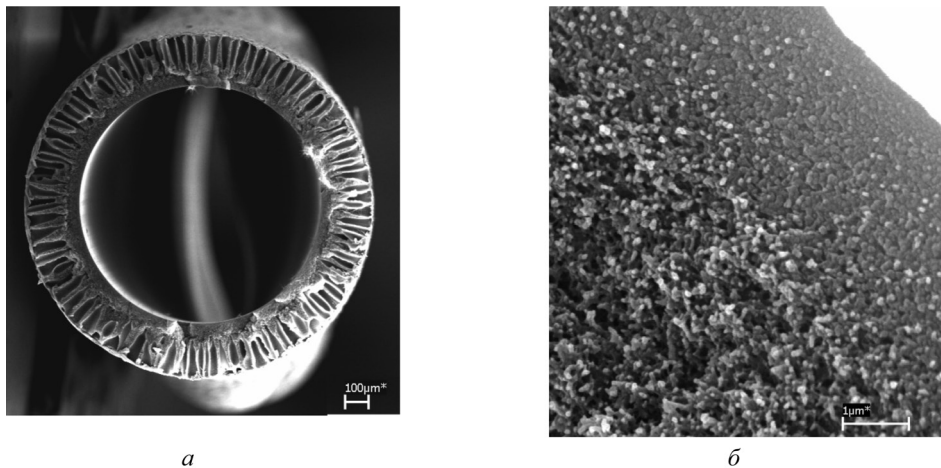


Рис. 2. Поперечный скол (а) и его фрагмент (б) полого волокна

мачивании в воде. Это может быть связано с постепенным удалением глицерина из порового пространства и протеканием усадки в результате капиллярной контракции.

При оценке структурных изменений и, соответственно, проницаемости полых волокон после длительного хранения методом калибровки нами обнаружен неожиданный эффект восстановления проницаемости капиллярных мембран при их обработке разбавленными водными растворами полиэтиленгликолей (рис. 3, 4). Сущность эффекта заключается в следующем. Полое волокно после длительного хранения замачивали в дистиллированной воде в течение суток и определяли его водопроницаемость, которая составила $60\text{--}80 \text{ л/м}^2 \cdot \text{ч}$. Затем волокно обрабатывали 0,3 %-ным раствором ПЭГ-20000. В течение 1–3 мин обработки производительность мембраны по раствору ПЭГ резко возрастала до $190 \text{ л/м}^2 \cdot \text{ч}$, а после замещения раствора ПЭГ на дистиллированную воду составила $320 \text{ л/м}^2 \cdot \text{ч}$ (рис. 4). Установлено, что на процесс восстановления пористой структуры мембран существенное влияние оказывает молекулярная масса ПЭГ (рис. 3). Продукты с молекулярной массой в интервале 400–1450 не оказывают существенного влияния на производительность мембран, наибольший эффект достигается в случае полиэтиленгликолей с молекулярной массой 6000–20000. Использование других водорастворимых полимеров, например, декстранов, поливинилпирролидона или поливинилового спирта не приводило к существенным изменениям проницаемости полых волокон.

Дополнительно нами проанализирована эффективность обработки растворами ПЭГ-20000 образцов сухих полых волокон, полученных с использованием импрегнирующих растворов глицерина различной концентрации (рис. 4). Как видно, при использовании описанной обработки производительность по воде возрастает практически для всех образцов, импрегнированных водными растворами глицерина. Исключение составил образец, высушенный без импрегнирования. Сопоставление экспериментальных данных свидетельствует, что независимо от предистории исходных мембран их кратковременная обработка разбавленными растворами ПЭГ приводит к получению практически идентичных по проницаемости (а следовательно, и по структуре) материалов с производительностью по дистиллированной воде в $290\text{--}350 \text{ л/м}^2 \cdot \text{ч}$.

Известно, что пористость мембран, представляющих собой после сушки криптогетерогенные системы, может быть частично или полностью восстановлена путем обработки пластификатором, вызывающим частичное набухание полимера. Этот эффект детально исследован нами ранее [6] для микрофильтрационных мембран из регене-

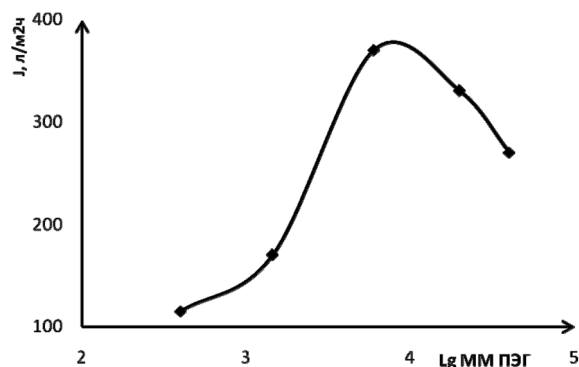


Рис. 3. Зависимость производительности полых волокон со сроком хранения два года после обработки 0,3 %-ными растворами ПЭГ различной молекулярной массы. Продолжительность обработки 5 мин

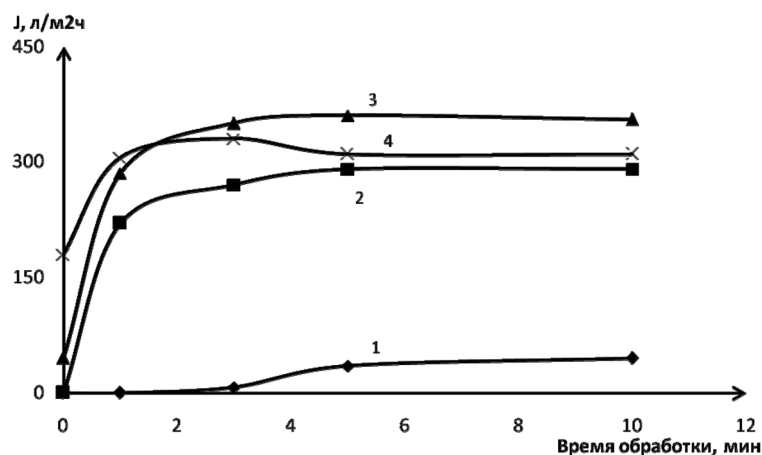
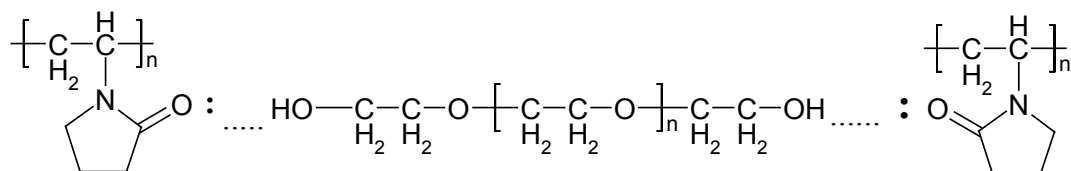


Рис. 4. Зависимость производительности полых волокон от продолжительности обработки раствором ПЭГ-20000. Импрегнирующие растворы: 1 – без импрегнации; 2 – 10 %-ный глицерин; 3 – 20 %-ный глицерин; 4 – 30 %-ный глицерин

рированной целлюлозы. В данном случае водные растворы ПЭГ не могут считаться пластификаторами для полисульфона. Возможными причинами наблюдаемых явлений могут быть следующие. Как отмечалось выше, исследуемые полые волокна получены из полисульфона, гидрофилизованного добавками ПВП. В [7] методом ИК фурье-спектроскопии было показано, что при смешивании низкомолекулярных ПЭГ ($M = 400$ г/моль) с поливинилпирролидоном в стехиометрическом соотношении 15 молекул ПЭГ на 100 мономерных звеньев ПВП ($M = 1000000$ г/моль) (36 масс. %) образуется интерполимерный комплекс. Повышение концентрации ПЭГ приводит к набуханию, а затем постепенному растворению комплекса [7]. Неограниченная растворимость ПВП в ПЭГ-400 обусловлена образованием водородных связей между карбонильными группами мономерных звеньев ПВП и концевыми гидроксильными группами цепей ОЭГ. Образуя две водородные связи своими концевыми гидроксильными группами, ОЭГ играет роль обратимого сшивающего агента для макромолекул ПВП [8]:



В рассматриваемом случае роль ПЭГ заключается, по-видимому, в том, что за счет взаимодействия с ПВП, содержащемся в матрице мембраны, макромолекулы ПЭГ выполняют функцию своеобразного «клина», раздвигающего поровое пространство и тем самым восстанавливающего исходную пористую структуру селективного слоя. Именно этим объясняется установленная зависимость эффекта от молекулярной массы ПЭГ. Для низкомолекулярных образцов ($M = 400$ – 1450) размеры «клина» являются недостаточными. При увеличении молекулярной массы ПЭГ более 20000 на процесс восстановления пористой структуры оказывает влияние дополнительный эффект модифицирования мембраны растворенным веществом, приводящий к уменьшению производительности.

Таким образом, полые волокна из полисульфона, импрегнированные водными растворами глицерина, представляют собой криптоконденсационные системы, сохраняющие «память» о структуре полимера в набухшем состоянии. Установлен аномальный эффект восстановления пористой структуры и проницаемости полисульфоновых полых волокон, подвергшихся капиллярной контракции, после обработки разбавленными растворами полиэтиленгликолей с $M = 6000$ – 20000 . Высказано предположение, что обнаруженный эффект обусловлен расклинивающим действием ПЭГ в результате взаимодействия с гидрофилизирующей добавкой – поливинилпирролидоном.

Литература

1. Чураев Н. В. Физико-химия процессов массопереноса в пористых телах. М., 1990. – 272 с.
2. Дубяга В. П., Перепечкин Л. П., Каталевский Е. Е. Полимерные мембраны. М., 1981. – 252 с.
3. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М., 1999. – 513 с.
4. Кестинг Р. Е. Синтетические полимерные мембраны. М., 1991. – 336 с.
5. Варслован Е. С., Бильдюкевич А. В., Мовчанский М. А. // Материалы, технологии, инструменты. 2003. № 3. С. 35–40.
6. Бильдюкевич А. В. // Мембраны. Серия Критические технологии. 2006. № 2 (30). С. 3–10.
7. Feldstein M. M., Roos A., Chevallier C. et al. // Polymer. 2003. Vol. 44, N 6. P. 1819–1834.
8. Feldstein M. M., Lebedeva T. L., Shandryuk G. A. et al. // Polym. Sci. 1999. Vol. 41 (8). P. 854–865.

A. V. BILDYUKEVICH, V. V. USOSKY, E. S. VARSLOVAN

uf@ifoch.bas-net.by; usosky@gmail.com

RESTORATION OF THE POROUS STRUCTURE OF POLYSULPHONE-BASED ULTRAFILTRATION MEMBRANES

Summary

Polysulfone hollow fiber ultrafiltration membranes cast from the polysulfone solution in dimethylacetamide containing PEG 400 as porophore and hydrophilized with additives of polyvinylpyrrolidone K-90 have been tested after long term storage. The specific influence of the dilute solutions of PEG with $M = 6000\text{--}20000$ on the membrane permeability has been found. The short term treatment by PEG dilute solutions has restored the pore structure and the membrane permeability following the capillary contraction. It is assumed that the detected effect is caused by the wedge action of PEG due to its interaction with polyvinylpyrrolidone in the membrane matrix.