

Горбець А. В., Вакулук П. В., Бутенко К. В., Бурбан А. Ф.

## ФОРМУВАННЯ МЕМБРАН ІЗ ФЛУОРВМІСНИХ ПОЛІМЕРІВ

*Розроблено метод формування мембран із флуорвмісних полімерів із розчину в диметилформаміді та ацетоні методом інверсії фаз. Показано, що розділювальні характеристики сформованих мембран залежать від концентрації розчину полімеру та пороутворювача (гліцерин, полівінілпіролідон), тривалості витримки формувального розчину на повітрі. Встановлено, що зменшення концентрації полівініліденфлуориду (ПВДФ) у формувальному розчині призводить до утворення високопродуктивних мікрофільтраційних мембран, натомість високі концентрації ПВДФ у формувальних розчинах обумовлюють утворення дрібнопористих ультрафільтраційних мембран. Досліджено вплив умов формування мембран на водопроникність та селективність отриманих мембран за нейоногенними речовинами (ПЕГ).*

### Вступ

У зв'язку із розширенням використання мембранних процесів у різних галузях виникає потреба в мембранах із новими властивостями, такими як висока продуктивність і селективність, гідрофільність чи гідрофобність, йоноселективність, гемосумісність, бактерицидність, здатність до стерилізації, висока термо- і хімічна стійкість. Тож найінтенсивніший розвиток мембранної науки відбувається у напрямі розроблення нових полімерів з оптимальними експлуатаційними властивостями та виготовлення мембран на їх основі.

Незалежно від спеціальної галузі застосування та структури мембрани існує низка принципів критеріїв, що визначають придатність та якість мембран: висока продуктивність та затримуюча здатність, достатня механічна, хімічна та термічна стабільність. До обмеженої кількості полімерних матеріалів, що значною мірою задовольняють таким вимогам, належать полівініліденфторид та його кополімери.

Перспективним є використання фторвмісних полімерів завдяки їхній фізичній стійкості та хімічній інертності [1–5]. Мембрани із фторованих полімерів та кополімерів стабільніші у більшості хімічних агентів та середовищ, ніж мембрани іншого класу. Крім того, вони гідрофобні та стійкі при підвищених температурах. Проте висока собівартість фторполімерів обмежує їх використання. Їх застосовують лише в тих процесах, у яких мембрани з інших, менш дорогих матеріалів не задовольнятимуть вимогам експлуатації.

Флуорвмісні полімери надзвичайно перспективні у використанні в хімічній та харчовій про-

мисловості, зокрема для газової адсорбції, розділення сумішей типу масло/вода, мембранній дистиляції, завдяки їхній хім-, біо- й термостійкості, а також механічній міцності (зокрема абразивній).

Базовою частиною флуорвмісних полімерів є: полівініліденфлуорид (ПВДФ), що розчинний у більшості апротонних розчинників, та політетрафлуоретилен (ПТФЕ), найстійкіший з усіх полімерів цього типу, не розчинний у жодному з розчинників.

Сучасні мембрани з ПТФЕ отримують методом розтягування або термічними методами [6–8]. Цим мембранам притаманні відмінна гідрофобність та висока хімічна стійкість, проте вони мають високий опір до потоку та ізотропну структуру завдяки методам, за допомогою яких отримані.

За останнє десятиліття дослідники все частіше приділяють увагу фторвмісним полімерам на основі вініліденфлуориду. Мембрани з ПВДФ отримують методом інверсії фаз, шляхом осадження розчину полімера у коагуляційній ванні з нерозчинником. Переважно в літературі розглядають відливання плівкових мембран із бінарних розчинів, що містять ПВДФ і сильно полярний розчинник із високою температурою кипіння, такий як диметилацетамід (ДМАА), диметилформамід (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО), N-метил-2-піролідон (НМП); або тернарних розчинів, що містять інший низькокиплячий розчинник (ацетон, тетрагідрофуран (ТГФ)) або відповідну нерозчинну добавку (пороутворювач), приміром, гліцерол, поліетиленгліколь (ПЕГ), літій хлорид (LiCl), фосфорну кислоту, етанол або полівінілпіролідон (ПВП). Серед факторів,

що також суттєво впливають на пористість (продуктивність) отриманих мембран, є концентрація полімеру.

Наприклад, у праці [9] дослідниками було виготовлено порожнинно-волоконні мембрани за допомогою методу інверсії фаз, де вивчали вплив полівінілпіролідону ( $M_r = 2900\ 000$ ) та хлориду літію на розмір пор. За розчинник брали диметилацетамід та *n*-метил-2-піролідон, а осаджували розчини полімерів у воді та в органічних кислотах.

У праці [10] розглянуто та обґрунтовано доцільність використання перхлорату літію як пороутворювача, що зумовлює утворення циліндричних (finger-like) пор. Як розчинник використовували ДМФА, нерозчинник – воду. Показано, що зі зростанням вмісту солі спостерігається зростання об'ємного потоку крізь мембрани, проте великі концентрації  $LiClO_4$  призводять до втрати міцності мембран.

Нерідко для покращення транспортних характеристик мембран використовують змішування полімерів, що набагато легше, ніж розробляти нові методики полімеризації та кополімеризації. Суміші ПВДФ/ПММА [11] було вивчено для приготування ультрафільтраційних мембран. Завдяки значній хімічній стійкості та фізичній міцності ПВДФ часто використовують в ультрафільтрації та біомедицині [12, 13]. Оскільки ПВДФ має чудову гемосумісність, його часто використовують для створення штучних кровоносних судин, а також запропоновано як матеріал пристрою для штучного серця [14]. Том у є актуальним змішування гемосумісного поліакрилонітрилу (ПАН) з ПВДФ для створення біосумісних бар'єрів. Зокрема, у праці [15] було одержано ПАН/ПВДФ пласкі (flat-sheet) ультрафільтраційні мембрани та досліджено проникність розчинів речовин із різними молекулярними масами (вітамін В12, міоглобін, бичачий сировотковий альбумін, колаген та декстран блакитний).

Оскільки флуорполімери мають високий ступінь гідрофобності (кут змочування  $90\text{--}110^\circ$ ), увагу дослідників привертає створення на їх основі мембран для контактної мембранної дистиляції. Висока хімічна стійкість і гідрофобність ПТФЕ сприяють його використанню у цій сфері, але через те що цей полімер не розчиняється в жодному з розчинників, мембрани формують на його основі методом спікання, що робить їх затовстими для мембранної дистиляції [16]. Том у доцільно використовувати кополімер ПТФЕ – ПВДФ (Ф-42), з якого одержують мембрани методом інверсії фаз, що й було зроблено в праці [17]. Ф-42 розчиняли в ДМАА, як пороутворювачі використовували  $LiClO_4 \cdot 3H_2O$ /триметил-

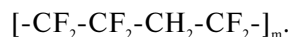
фосфат, як осаджувач – воду. Було досліджено такі параметри: склад поливального розчину, час витримки перед осадженням, а також температуру коагуляційної ванни. Дослідження проводили на модулі для мембранної дистиляції, використовуючи отримані мембрани. Мембрани із фторопласту виявилися продуктивнішими, ніж зроблені з ПВДФ за тих самих умов.

Проте актуальним залишається подальше вивчення застосування фторопластів для виготовлення мембран. Також фторопласти порівняно з тетрафторетиленом мають С – Н групи, а, отже, й кращі якості, розчинність у багатьох органічних розчинниках та можливість модифікування.

Метою цієї праці є розробка методів формування фторвмісних мембран із високими водопроникністю та селективністю. Крім того, завдання передбачало визначення оптимальних параметрів концентрації полімеру і пороутворювача у формувальному розчині, тривалість випаровування розчинника із верхнього шару полімерного розчину, температури повітря й коагуляційної ванни тощо.

### Матеріали та методи

Для формування мембран використовували фторопласт-42 (Ф-42, Владипор, Росія) з ММ 40000 без додаткового очищення, структурної формули:



Як розчинники використовували *ацетон* та *диметилформамід* (марка ч.д.а.), які очищували перегонкою. Як пороутворювач використовували: *гліцерин* 1–4 мас% та *полівінілпіролідон* 0,5–5 % ( $M_r = 14000$ ).

*Формування мембран* проводили в такій послідовності:

1) введення у суміш розчинників (ДМФА+ацетон у співвідношенні 1:1, 2:1, 1:2), необхідної кількості пороутворювача (гліцерину 1–4 мас %, або полівінілпіролідону 0,5–5 мас %);

2) розчинення полімеру (розчин ретельно розмішували магнітною мішалкою до одержання однорідного за густиною розчину);

3) вакуумне фільтрування розчину полімеру;

4) виливання розчину полімеру на скло за допомогою формувального ножа (товщина шару розчину полімеру на склі 0,3 мм);

5) часткове випаровування розчинника з поверхні полімерного розчину протягом 0–60 хвилин;

6) занурювання плівки разом зі склом у воду з температурою  $t = 22 \pm 2^\circ C$  (коагуляційна ванна), де нерозчинний у воді ПВДФ осаджувався до утворення мембрани.

### Дослідження водопроникності та селективності

Для дослідження водопроникності та селективності сформованих мембран використовували стандартну циліндричну комірку непроточної типу Amicon 8200 (виробництво Millipore Corporation, США) та модельні водні розчини (0,25%) ПЕГ з молекулярною масою 35 000 г/моль (Fluka).

#### Вимірювання кута змочування

Гідрофільність поверхні одержаних мембран вивчали, вимірюючи крайові кути змочування методом сидячої краплі. Зображення крапель робили цифровою фотокамерою (Olympus C-765 Ultra Zoom), дані обробляли у програмі Adobe Photoshop 7.0. Значення контактних кутів усереднювались вибіркою із 10; похибка вимірювання становила  $\pm 3^\circ$ .

#### Експериментальна частина

Під час роботи мембрани отримували з розчинів полімерів методом інверсії фаз, сухо-мокрим способом формування [1, 9]. Формувальний (так званий поливальний) розчин складався із таких компонентів: полімеру, розчинника і нерозчинника (осаджувача) або пороутворювача.

Оскільки основним та вирішальним фактором, який визначає характеристики мембрани, є склад поливального (формувального) розчину, основною метою роботи було встановлення впливу його складу на параметри мембрани. Тому при формуванні увагу було приділено впливу такої змінної, як склад поливального розчину.

#### Вплив часу витримки розчину полімеру на структуру мембран

Відомо, що витримка розчину полімеру на повітрі перед осадженням суттєво впливає на структуру мембран і, відповідно, на водопроникність. На р

продуктивності мембран, коли

ливальний розчин, що має такий склад: 14 % Ф-42, ДМФА/ацетон = 1/1. При осадженні розчину полімеру одразу (30 с) після поливки отримано низькопродуктивну мембрану (4 л/м<sup>2</sup>·год), що можна пояснити фазовим розпадом із запізненням, який призводить до утворення мембрани з низькою пористістю. У разі витримки розчину перед зануренням у осаджувач на 30 с довше, ніж у попередньому випадку, на поверхні відлитого розчину внаслідок випаровування розчинника відбувається ущільнення поверхневого шару, що призводить до отримання мембрани зі ще нижчою продуктивністю (2,5 л/м<sup>2</sup>·год).

За подальшого випаровування розчинника із поверхні розчину полімеру спостерігається розпад гомогенного розчину на дві фази: одна збагачена полімером, інша – розчинником. Чим довший час перед зануренням, тим концентрованіший стає розчин, але водночас розчинник, випаровуючись із розчину полімеру, залишає за собою канали, які згодом перетворюються на пори. Чим концентрованішою стає фаза з полімером, тим більшим стає об'єм з розчинником, який після випаровування залишить за собою порожнини. Ось чому спостерігається збільшення продуктивності мембран із часом витримки перед зануренням у нерозчинник.

#### Вплив розчинника на роздільні характеристики

При формуванні мембран, у процесі випаровування, відбувається звільнення капілярів від розчинника, з втратою якого зменшується розчинна здатність розчину полімеру. Якщо розчинник і полімер можуть необмежено змішуватися, то після утворення гелю розчинник продовжує

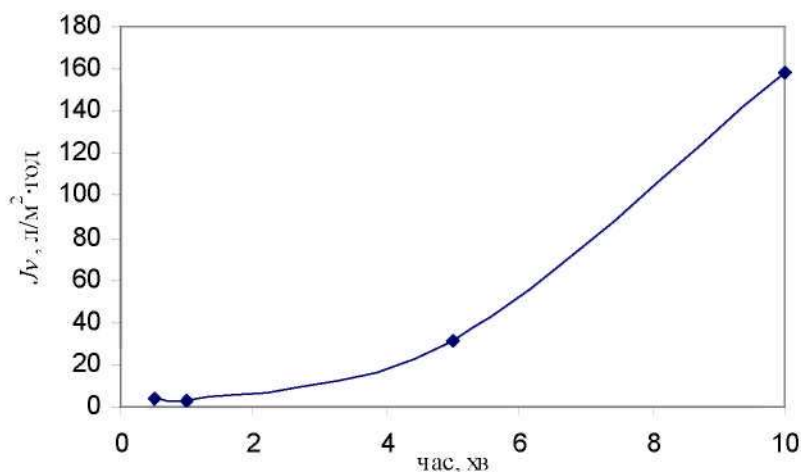


Рис. 1(а). Вплив часу витримки поливального розчину на продуктивність мембран

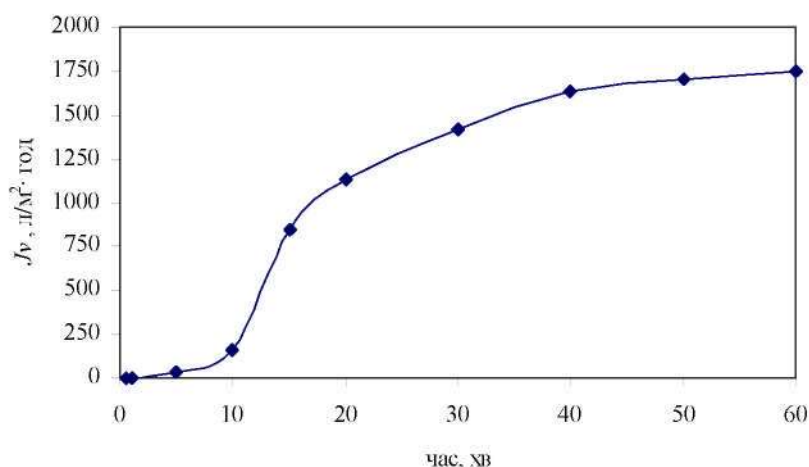


Рис. 1(б). Вплив часу витримки поливального розчину на продуктивність мембран

взаємодія полімер – полімер є дуже сильною, утворюється гель із міцним поперечним зшиванням. Пористість такого гелю зберігається до повного випаровування розчинника.

У процесі досліджень було встановлено, що ацетон має більшу спорідненість із полімером, ніж інший диметилформамід. З рис. 2 видно, що чим більший вміст ацетону, тим менша продуктивність (крива *г*), що можна пояснити дією ацетону як пластифікатора та ущільненням плівки.

Диметилформамід, навпаки, менш споріднений із фторопластом, тому розчини з більшим вмістом ДМФА мають структуру золя, який характеризується дальнім порядком та нещільною структурою, що характерно для мембран із великими порами (крива *а*). Проте ці мембрани не такі міцні, ніж ті, що отримані з розчинів ацетону. Щоб досягти компромісу, в подальшому ми ви-

користували розчини із співвідношенням ДМФА/ацетон = 1/1 (крива *б*).

#### *Вплив концентрації полімеру на продуктивність мембран*

Відомо [1–4, 10], що концентрація полімеру також суттєво впливає на пористість отриманих мембран. У роботі ми дослідили водопроникність мембран, вихідний розчин яких містив різні концентрації (13–16%) полімеру. Як видно з рис. 3, водопроникність мембран зменшується зі збільшенням концентрації полімеру в поливальному розчині.

#### *Вплив гліцерину на водопроникність мембран*

Використання водорозчинних одно- та багатоатомних спиртів як пороутворювача та осаджувача описано у [1, 4]. Гліцерин, зокрема, часто застосовують при формуванні мембран сухо-

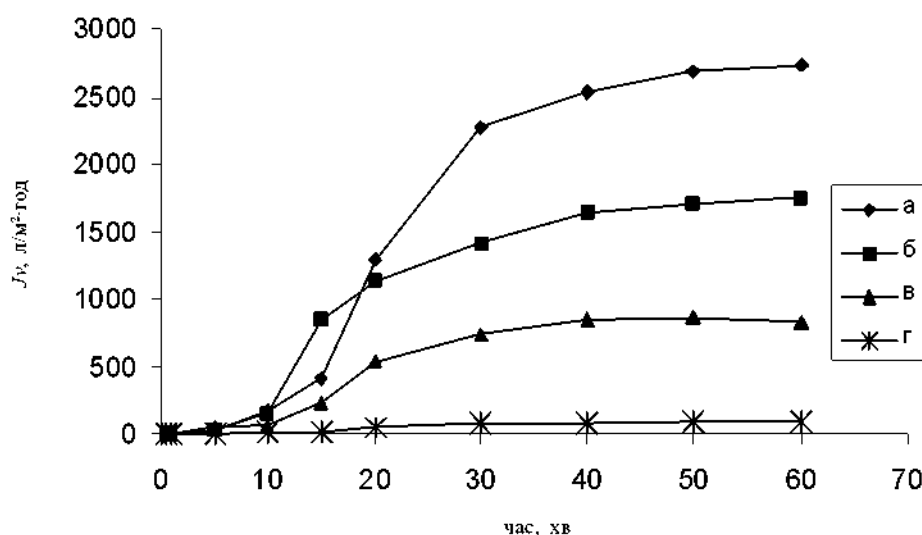


Рис. 2. Залежність водопроникності від часу витримки поливальних розчинів різного складу. Склад поливального розчину: 14 % розчин Ф-42 у суміші ДМФА й ацетону в співвідношенні ДМФА/ацетон: а – 2/1; б – 1/1; в – 1/2; г – 0/1

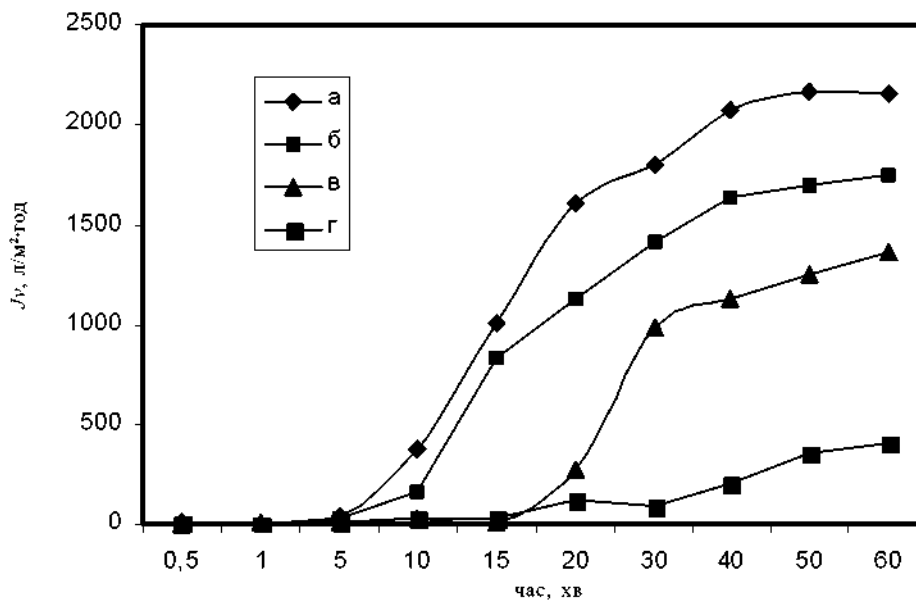


Рис. 3. Залежність водопропускності від часу витримки поливальных розчинів із різним вмістом полімеру. Склад поливального розчину: Ф-42 розчинений у суміші ДМФА/ацетон = 1/1: а – 13%; б – 14%; в – 15%; г – 16%

мокрим способом. Як дуже ефективний пороутворювач, він утворює комірки відкритого типу, в яких розташовується під час осадження. А при промиванні водою він легко видаляється, залишивши після себе пори. Дійсно, якщо час витримки поливального розчину невеликий (30–100 с), то при збільшенні вмісту гліцерину спостерігається ріст продуктивності мембрани (рис. 4 (а)).

Проте надалі, з ростом міцел у розчині полімеру, гліцерин поступово починає відігравати роль пластифікатора. Він переходить у фазу, зба-

гачену розчинником, що міститься навколо міцел, і з подальшим концентруванням розчину сприяє ущільненню гелю, що призводить до втрати пористості й, відповідно, продуктивності. З рис. 4 (б) видно, що чим більший вміст гліцерину-пластифікатора, тим менша продуктивність мембрани.

#### *Вплив полівінілпіролідону на властивості мембран*

Вище ми розглядали, як впливають розчинники, концентрація полімеру та гліцерин на пористість мембран. За допомогою зміни цих па-

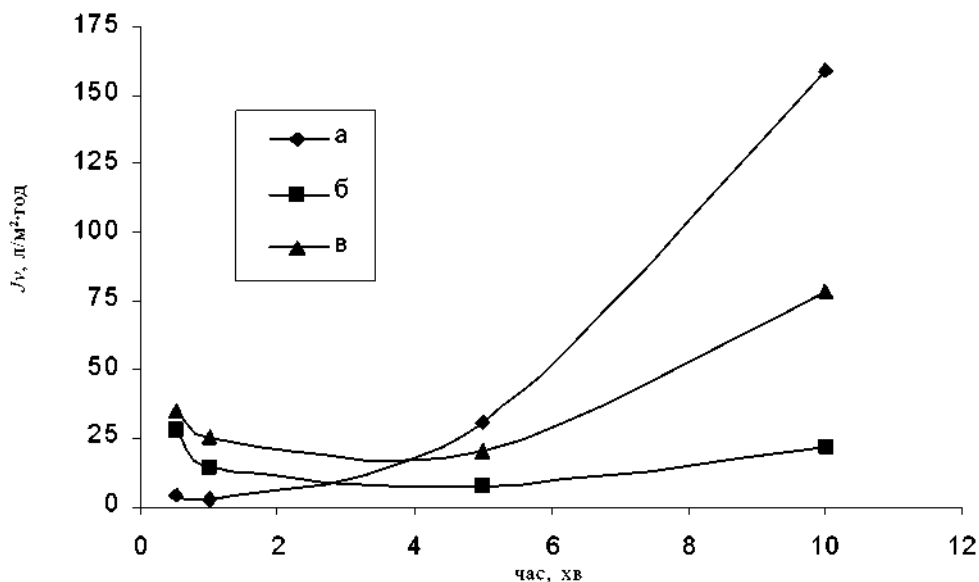


Рис. 4 (а). Вплив часу витримки поливального розчину на продуктивність мембран. Склад поливального розчину: 14% Ф-42 із додаванням гліцерину: а – 0%; б – 1%; в – 2%

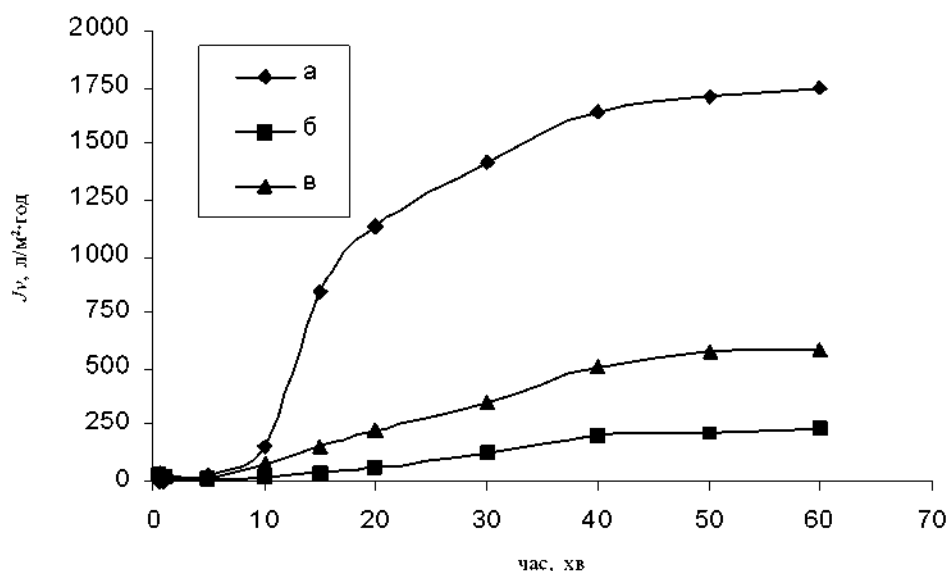


Рис. 4 (б). Вплив часу витримки поливального розчину на продуктивність мембран.  
Склад поливального розчину: 14 % Ф-42 із додаванням гліцерину: а – 0 %; б – 1 %; в – 2 %

раметрів можна отримувати мембрани як із високою продуктивністю, так і з низькою. Проте в жодному з випадків ми не отримували мембрану з високою продуктивністю та затримкою поліетиленгліколів (ПЕГ) до 35 000 Да. Це можна пояснити тим, що фторопластові мембрани дуже гідрофобні, і навіть якщо вони й мають пори, які б затримували ПЕГ, то для того, щоб вода пройшла крізь неї, потрібен досить високий тиск. Тому, щоб створити ультрафільтраційну фторопластову мембрану в лабораторних умовах, потрібно використати добавки, які б гідрофілізували мембрану. Для цього ми додавали полівінілпіролідон ( $M_n = 14\ 000$ ) у поливальний розчин, що призвело до гідрофілізації поверхні мембра-

ни. Про це можна стверджувати після вимірювання кута змочування, який зменшився. На рис. 5 зображено фторопластову мембрану з кутом змочування  $105^\circ$  і мембрану з доданим ПВП (5 %) з кутом змочування  $80^\circ$ . Табл. 1 наводить також значення кутів змочування мембран із меншим складом полівінілпіролідону.

Незважаючи на те, що загальна концентрація полімеру в поливальному розчині збільшилася на 5%, спостерігалися несуттєві зменшення водопроникності мембрани (рис. 6), а також значний ріст коефіцієнта затримки ПЕГ<sub>35000</sub> мембранами з ПВП (рис. 7), що свідчить про зменшення розміру пор та їх гідрофілізацію.

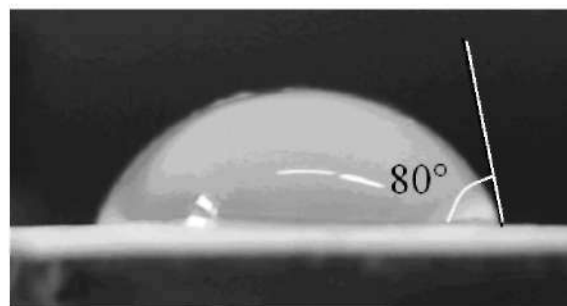
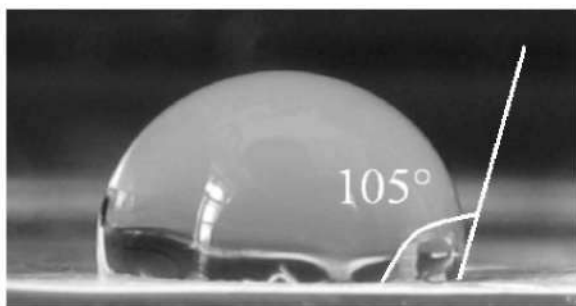


Рис. 5. Кут змочування мембран: ліворуч – фторопластова мембрана без добавок, праворуч – фторопластова мембрана, сформована із додаванням ПВП (5%)

Таблиця 1. Кут змочування водою мембран з різним складом

Мембрана без ПВП	0,5 % ПВП 14 % Ф-42	1 % ПВП 14 % Ф-42	2 % ПВП 14 % Ф-42	5 % ПВП 14 % Ф-42
$105^\circ$	$96^\circ$	$93^\circ$	$86^\circ$	$80^\circ$

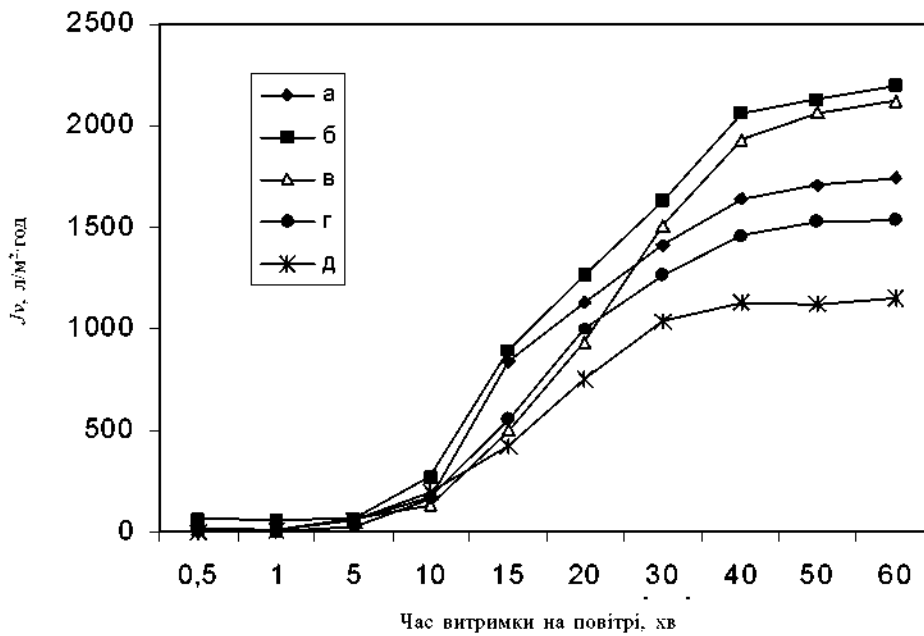


Рис. 6. Залежність продуктивності від часу витримки поливальных розчинів різного складу. Склад поливального розчину: а – 14 % розчин Ф-42 в суміші ДМФА/ацетон; б – 14 % Ф-42 + 0,5 % ПВП; в – 14 % Ф-42 + 1 % ПВП; г – 14 % Ф-42 + 2 % ПВП; д – 14 % Ф-42 + 5 % ПВП у суміші ДМФА/ацетон

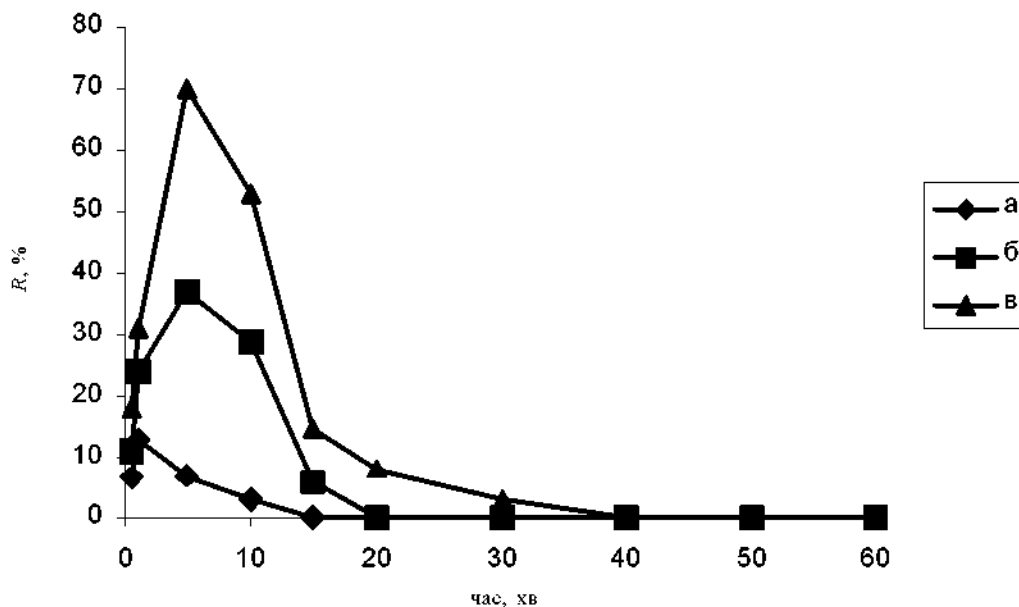


Рис. 7. Залежність затримки мембраною ПЕГ<sub>35000</sub> від часу витримки на повітрі поливальных розчинів різного складу. Склад поливального розчину: а – 14 % розчин Ф-42 у суміші ДМФА/ацетон; б – 14 % Ф-42, 5 % ПВП у суміші ДМФА/ацетон; в – 14 % Ф-42, 5 % ПВП у суміші ДМФА/ацетон

### Висновки

Розроблено методики формування фторопластових мембран методом інверсії фаз сухо-мокрим способом у системі розчинників ДМФА/ацетон.

Встановлено залежності параметрів мембран (продуктивність, селективність) від складу поливального розчину та кількості пороутворювача.

Показано, що зі збільшенням концентрації полімеру продуктивність мембран зменшується, зі зростанням вмісту ПВП у вихідному розчині значно збільшується гідрофільність мембрани і, відповідно, її водопроникність.

Отримано високопродуктивні мікрофільтраційні мембрани (водопроникність – 1500–2000 л/м<sup>2</sup>·год).

1. Кестинг П. Е. Синтетические полимерные мембраны. Структурный аспект: Пер. с англ. – М.: Химия, 1991.
2. Lin D.-J., Chang C.-L., Chen T.-C., Cheng L.-P. Microporous PVDF membrane formation by immersion precipitation from water/TEP/PVDF system // Desalination 145 (2002) 25–29.
3. Benzinger W. Porous vinylidene fluoride polymer membrane and process for its preparation, United States Patent 4, 384, 047, 1982.
4. Grandine, Processes of making a porous membrane material from polyvinylidene fluoride, and products United States Patent 4, 203, 848, 1980.
5. Mano, Process for producing porous materials, United States Patent 4, 238, 571, 1980.
6. Tomaszewska M. Concentration of the extraction fluid from sulfuric acid treatment of phosphogypsum by membrane distillation // J. of Membr. Sci. 78 (1993) 277.
7. Chlubek N., Tomaszewska M. Some properties of hydrophobic membranes for membrane distillation, Environ Protein Eng. 15 (1989) 95.
8. Castro A. J. Methods for making microporous products, US Pat. 4, 247, 498 (1981).
9. Jianfeng Kong, K. Li. Preparation of PVDF hollow-fiber membranes via immersion precipitation // J. Appl. Polym. Sci. 2001. 81, № 7, p. 1643–1653.
10. Cheng L.-P., Chang C.-L., Lin D.-J., Huang F.-M. Effect of salt additive on the formation of microporous poly(vinylidene fluoride) membranes by phase inversion from LiClO<sub>4</sub>/water/DMF/PVDF system Polymer. 2003. 44, № 2, p. 413–422.
11. Nunes S. P., Peinemann K. V. Ultrafiltration membranes from PVDF/PMMA blends, J. Membr. Sci. 73 (1992) 25–35.
12. Kristeva N., Harms U., Albrecht W., Seifert B., Hopp M., Altankov G., Groth T. Membranes for biohybrid liver support system – Investigations on hepatocyte attachment, morphology and growth.– Biomaterials 23 (2002) 2467–2478.
13. Marois Y., Guidoin R., King M. W., Martin L., How T., Douville Y. Polyvinylidene fluoride (PVDF) as a biomaterial: from polymeric raw material to monofilament vascular suture // J. Biomed. Mater. Res. Part A29 (1995) 1525–1536.
14. Bouaziz A., Richert A., Caprani A. Vascular endothelial cell responses to different electrically charged poly(vinylidene fluoride) supports under static and oscillating flow conditions.– Biomaterials 18 (1997) 107–112.
15. Yang M.-C. and Liu T.-Y. The permeation performance of polyacrylonitrile/polyvinylidene fluoride blend membranes // J. of Membr. Sci. – 226 (2003), (1–2) 119–130.
16. Chlubek N., Tomaszewska M. Some properties of hydrophobic membranes for membranes distillation, Environ. Prot. Eng. 15 (1989) 95.
17. Feng C., Shi B., Li G., Wu Y. Preparation and properties of microporous membrane from poly(vinylidene fluoride-co-tetrafluoroethylene) (F2.4) for membrane distillation // J. of Membr. Sci. – 237 (2004) 15–24.

A. Gorobets, P. Vakuliuk, K. Butenko, A. Burban

### FORMING OF MEMBRANES FROM FLUORINE-CONTAINING POLYMERS

*The method of membranes formation from fluorine-containing polymers from dimethyl formamide solution and acetone by phase inversion method has been developed. The separation characteristics of formed membranes were shown to depend on concentration of solution of polymer and the pore agent (glycerol, polyvinylpyrrolidone), and the time of forming solution's exposure to/on air. It was also determined, that reduction of PVDF concentration in forming solution leads to formation of highly productive microfiltrative membranes, on the other hand, high concentrations of PVDF in forming solutions lead to formation of ultrafiltrative membranes with smaller pores. The influence of formation conditions on the characteristics of membranes was determined through the pore water flux and rejection of non-ionogenic substances (PEG).*