

УДК 541.18.045

Босак В. З., Бурбан А. Ф., Вакулук П. В., Стадний І. А., Сіжук О. В.

ФОРМУВАННЯ УЛЬТРАФІЛЬТРАЦІЙНИХ ПОЛІСУЛЬФОНОВИХ МЕМБРАН ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХНІХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Розроблено метод формування ультрафільтраційних полісульфонових (ПС) мембран із розчину в диметилацетаміді методом інверсії фаз. Показано, що розділювальні характеристики сформованих мембран залежать від концентрації розчину полімеру та пороутворювача (поліетиленгліколь (ПЕГ) 400), тривалості витримування формувального розчину на повітрі. Встановлено, що зменшення концентрації ПС у формувальному розчині призводить до утворення високопродуктивних мікрофільтраційних мембран, натомість високі концентрації ПС у формувальних розчинах зумовлюють утворення дрібнопористих ультрафільтраційних мембран. Досліджено вплив умов формування мембран на водопроникність та селективність отриманих мембран за нейоногенними речовинами (ПЕГ).

Вступ

Основною проблемою при реалізації будь-якого мембранного процесу є вибір мембран, які максимально відповідають завданням та умовам методу розділення. Кожна група технологічних завдань потребує для свого вирішення спеціально «сконструйованої» мембрани, тому прогрес використання мембранного розділення тісно пов'язаний із розробкою та виробництвом мембран із різноманітними характеристиками пористої структури та властивостями поверхні [1].

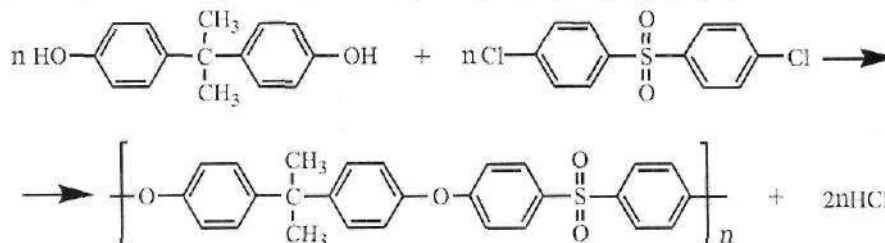
Видається ймовірним, що саме формування пористих полімерних мембран дасть змогу створити таке різноманіття спеціалізованих мембран, що значно розширить і поглибить сфери засто-

сування мембранних технологій [2,9]. Питання формування мембран тісно пов'язане з дослідженням закономірностей та особливостей масопереносу крізь пористі полімерні мембрани,

Серед методів формування полімерних мембран найпоширенішим та широко вживаним є спосіб формування мембран із розчинів полімерів методом інверсії фаз, який дає змогу отримати мембрани з широким діапазоном макропористої структури та розділювальних характеристик [3,8].

Важливим класом полімерів, добре відомим у галузі мембран, є полісульфони (ПСФ) і полієфірсульфони (ПЕС) [1]. Останні мають високу хімічну і термічну стабільність, що виявляється

в їх температурі склування (ПСФ: $T_{\text{скл.}} = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$; ПЕС: $T_{\text{скл.}} = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$) [8]. Ці полімери широко використовуються як базові матеріали для ультрафільтраційних мембран, а також як підкладки для композиційних мембран. Високі плівкоутворювальні властивості, хімічна та термічна стійкість, аморфний склоподібний стан, стабільність при



Водночас для полісульфонів характерна низька гідрофільність, що зумовлює значно нижчу водопроникність мембран на їхній основі та підвищену схильність до забруднення природними й синтетичними високомолекулярними речовинами. Серед серійних полісульфонових мембран найчастіше трапляються мембрани з високими значеннями *cut-off* ($\sim 100000\text{ Da}$). Однак для багатьох практичних та дослідних завдань необхідні мембрани зі значно нижчими значеннями молекулярно-масової затримки.

Отже, метою цього дослідження є розробка методів формування вузькопористих полісульфонових ультрафільтраційних мембран із високою водопроникністю та селективністю. Крім цього, завдання включало визначення оптимальних параметрів концентрації полімеру і пороутворювача в розчині, тривалість випаровування розчинника з верхнього шару полімерного розчину, температури повітря і коагуляційної ванни тощо.

1. Матеріали і методи

1.1. Формування мембран

Для формування мембран використовували полісульфон марки UDEL-3500 (Solvay Advanced Polymers) без додаткового очищення. Як пороутворювач використовували поліетиленгліколь із молекулярною масою 400 («LOBA FEIN-CHEMIE», Австрія), а як розчинник - N,N-димілацетамід (DMAA). Для приготування розчинів розчинник переганяли при $169\text{ }^{\circ}\text{C}$ [12].

Послідовність формування мембран була такою: 1) вводили у розчинник необхідну кількість ПЕГ; 2) розчиняли полімер (приготовлений розчин ПС і ПЕГ у DMAA ставили у водяну баню при $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ на 1 годину. Розігрітий розчин залишали у теплій сушильній шафі на ніч. Наступного дня розчин ретельно розмішували магнітною мішалкою з підігрівом до одержання однорідного за густиною розчину); 3) фільтрували розчин

низьких та високих значеннях рН зумовлюють перспективність використання ароматичного полісульфону для одержання функціональних полімерів та мембран на їхній основі [2, 4]. Полісульфон є продуктом реакції поліконденсації двонатрієвої солі бісфенолу А та 4,4-дихлордифенілсульфону [2, 4]:

полімеру у вакуумі; 4) виливали охолоджений розчин полімеру на скло за допомогою формувального ножа (товщина шару розчину полімеру на склі $0,2\text{ mm}$); 5) частково випаровували розчинник із поверхні полімерного розчину протягом $0\text{--}90\text{ сек.}$; 6) після цього плівку разом зі склом занурювали у воду з температурою $t = 22 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ (коагуляційна ванна), де нерозчинний у воді ПС осаджувався з утворенням мембрани.

1.2. Методика визначення коефіцієнта затримки мембран

Для визначення коефіцієнта затримки мембран використовували поліетиленгліколь (ПЕГ) із молекулярною масою $35\ 000$ (фірма «Fluka») з його водного розчину концентрацією $2,5\text{ kg/m}^3$. Концентрацію ПЕГ у початковому розчині та фільтраті визначали на інтерферометрі ІТР-2.

1.3. Дослідження водопроникності та селективності

Для дослідження водопроникності і селективності сформованих мембран використовували стандартну циліндричну комірку непроточного типу Amicon 8200 (виробництво Millipore Corporation, USA). Всі елементи комірки, що контактують із розчинами, виготовлено з некорозійних матеріалів. Внутрішній об'єм комірки складав $0,18\text{ m}^3$, площа робочої поверхні мембрани - $2,64 \cdot 10^{-3}\text{ m}^2$, максимальний робочий тиск $0,3\text{ MPa}$. Для зниження впливу концентраційної поляризації на процеси розділення комірку обладнано магнітною мішалкою. Швидкість обертання мішалки, що становила $500 \pm 10\text{ об./хв.}$, контролювали за допомогою строботометра типу TC-100. Досліди з фільтрації проводили при $20 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Робочий тиск у комірці задавали за допомогою стисненого азоту.

Схематично установку непроточного типу зображено на рис. 1.

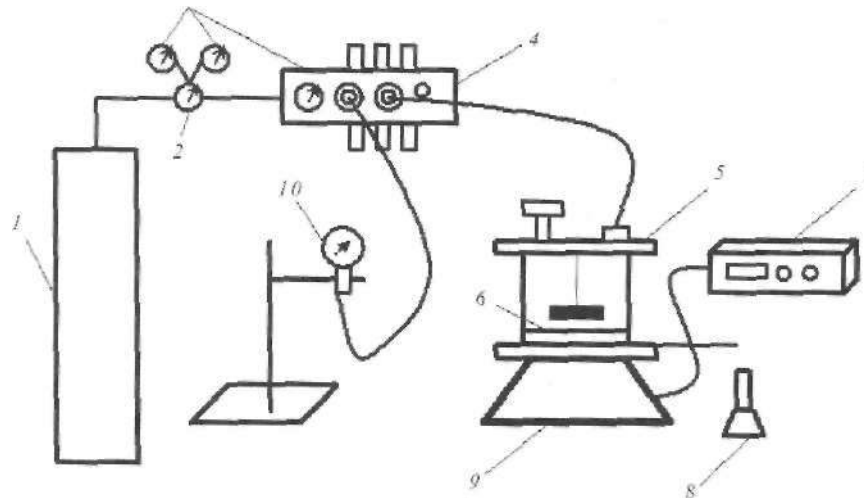


Рис. 1. Схема фільтраційної установки непроточного типу: 1 - балон зі стисненим азотом; 2 - газовий редуктор; 3 - манометри; 4 - розподільвач газу; 5 - мембранна комірка; 6 - мембрана; 7 - індикатор швидкості обертання пристрою для перемішування (строботометр); 8 - збірник фільтрату; 9 - магнітна мішалка; 10 - манометр.

Формули для розрахунків

Коефіцієнт затримки речовин мембраною (R, %) розраховували за формулою:

$$R, \% = (1 - C_f/C_0) \cdot 100 \%,$$

де C_f – концентрація речовин у фільтраті, $г/м^3$; C_0 – концентрація речовини у початковому розчині, $г/м^3$.

Об’ємний потік крізь мембрану (питому продуктивність мембрани, J_v $л \cdot м^2 \cdot год^{-1}$) розраховували за формулою:

$$J_v = \Delta V / (S \cdot \Delta t),$$

де ΔV – об’єм фільтрату ($м^3$), що пройшов крізь мембрану з площею S ($м^2$) за час Δt (годин).

2. Експериментальна частина

Більшість мембран, які використовуються сьогодні, – це мембрани, отримані методом інверсії фаз, а саме, осадженням шляхом занурення [3]. Для цього зазвичай застосовують роз-

чини ПС концентрацій у межах 12-25 % [3,4, 6]. У процесі формування мембран із ПС як пороутворювачі часто використовують водорозчинні полімери: низькомолекулярний поліетиленгліколь (200-400 Da) та полівінілпіролідон. Даних щодо їх концентрацій у формувальних розчинах як пороутворювача в літературі не знайдено. Очевидно, що досить низькі концентрації, зокрема ПЕГ, спричиняють утворення мембран із надто малою пористістю, а великі – до мембран із високим значенням cut-off (утворення великих пор). Крім того, відомо [3], що ПЕГ погіршує термодинамічну якість ДМАА як розчинника щодо ПС.

З огляду на наведене вище нами було досліджено вплив співвідношення компонентів у поливальному розчині ПС (18, 20, 22 %), ПЕГ (14, 16, 18%) на водопроникність та коефіцієнт затримки ПЕГ₃₅₀₀₀ сформованих мембран.

Результати дослідження властивостей сформованих мембран наведено у табл. 1.

Таблиця 1. Залежність водопроникності (J_v , $л \cdot м^2 \cdot год^{-1}$) та коефіцієнта затримки ПЕГ₃₅₀₀₀ (R, %) мембран від співвідношення компонентів формувальної суміші (ДР = 100 КПа, температура коагуляційної ванни $t = 22 \pm 2$ °С, тривалість витримування поливального розчину на повітрі – 60 с)

Вміст ПС у поливальному розчині, %	Вміст ПЕГ у поливальному розчині, %	J_v , $л \cdot м^2 \cdot год^{-1}$	R, %
18	14	346,1	18,6
	16	393,5	21,2
	18	442,4	27,6
20	14	262,1	29,7
	16	268,1	38,4
	18	275,5	52,6
22	14	245,3	35,7
	16	254,5	42,2
	18	262,9	63,6

Як видно з табл. 1, збільшення концентрації ПС та ПЕГ призводить до зменшення об'ємного потоку води крізь мембрану та зростання коефіцієнта затримки ПЕГ₃₅₀₀₀ сформованих мембран. Найвищим коефіцієнтом затримки ПЕГ характеризується мембрана, отримана з розчину ПС із співвідношенням компонентів ПС:ПЕГ:ДМАА – 22:18:60. Тому подальші дослідження проводили на мембранах із такими параметрами:

$$J_v = 262,9 \text{ л} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}, R_{\text{ПЕГ}_{35000}} = 63,6\%.$$

Вивчення залежності об'ємного потоку води та коефіцієнта затримки ПЕГ₃₅₀₀₀ сформованої полісульфонової мембрани від робочого тиску свідчить (рис. 2), що зі зростанням тиску водопроникність отриманої мембрани збільшується прямо пропорційно. При цьому коефіцієнт затримки ПЕГ₃₅₀₀₀ знижується. Зважаючи на те, що ПЕГ – це водорозчинні нейоногенні речовини, які

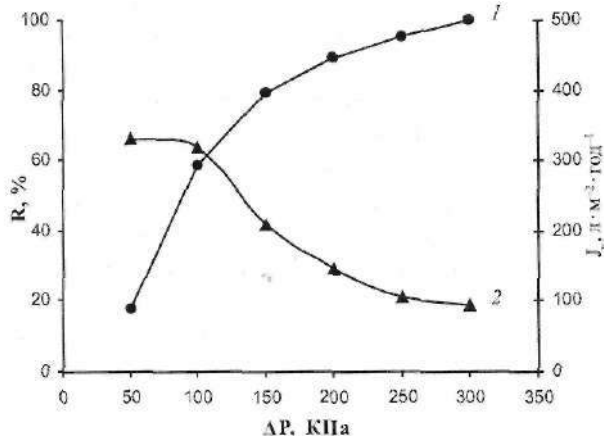


Рис. 2. Залежність величини об'ємного потоку води (J_v , л·м⁻²·год⁻¹) крізь полісульфонову мембрану (крива 1) та коефіцієнта затримки ПЕГ₃₅₀₀₀ (R, %) (крива 2) від робочого тиску. (Співвідношення компонентів формульовального розчину ПС:ПЕГ:ДМАА – 22:18:60, час витримування на повітрі 60 с)

слабко адсорбуються на мембранах, у процесі їх фільтрації не спостерігаються електрохімічні взаємодії, а при малих концентраціях практично не проявляються ефекти гелеутворення, деформації та орієнтації макромолекулярних клубків [8]; падіння селективності можна пояснити тим, що при збільшенні робочого тиску і, відповідно, трансмембранного потоку, молекули ПЕГ розгортаються та випрямляються. Це, в свою чергу, зумовлює проникнення ПЕГ крізь пори мембрани та, відповідно, знижує коефіцієнт затримки.

Вивчення впливу тривалості витримування на повітрі поливального розчину, в результаті чого відбувається часткове випаровування розчинника з поверхні полімерного розчину, на коефіцієнт затримки сформованих мембран свідчить (рис. 3),

що витримування розчину протягом 60 с є достатнім для досягнення мембраною максимального коефіцієнта затримки ПЕГ₃₀₀₀₀–

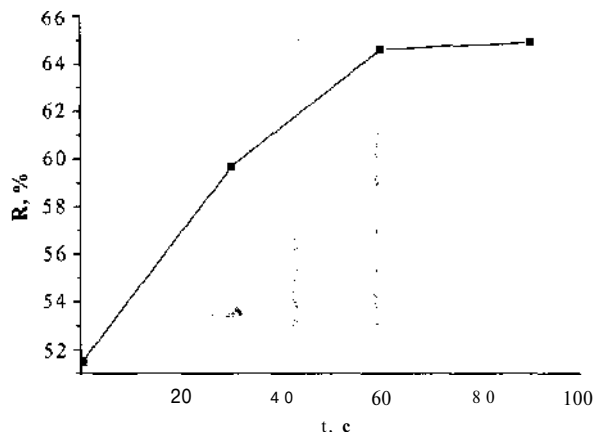


Рис. 3. Залежність коефіцієнта затримки ПЕГ₃₅₀₀₀ (R, %) мембрани від тривалості витримування на повітрі поливального розчину. (Співвідношення компонентів формульовального розчину ПС:ПЕГ:ДМАА – 22:18:60, $\Delta P = 100$ кПа, $t = 22 \pm 2$ °С)

Відомо [3], що в процесі експлуатації мембран під впливом тиску відбувається ущільнення (осідання) пористої структури, що призводить до зменшення її водопроникності. У зв'язку з цим було досліджено залежність водопроникності мембрани від тривалості її експлуатації при постійному тиску (рис. 4). Як видно із рис. 5, пропускання води крізь досліджувану мембрану зумовлює поступове зниження водопроникності мембрани. Найінтенсивніше продуктивність мембрани зменшується протягом перших 10–15 хв її роботи. Повністю водопроникність мембрани стабілізується після 30 хв її експлуатації. Відносне зменшення водопроникності мембрани в цьому випадку становить 11,3%, що свідчить про досить високі механічну стійкість

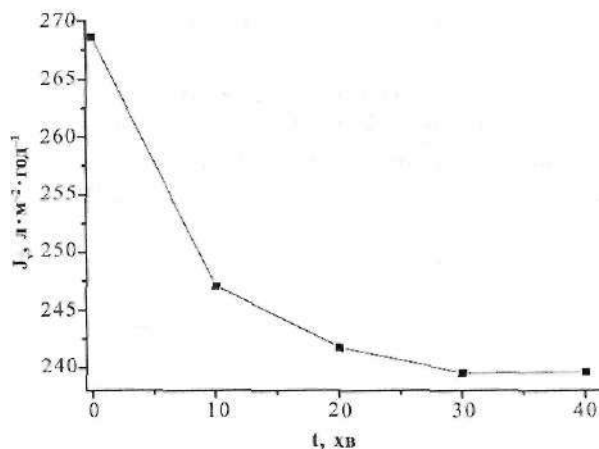


Рис. 4. Залежність водопроникності мембрани від тривалості її роботи. (Співвідношення компонентів формульовального розчину ПС:ПЕГ:ДМАА – 22:18:60, $\Delta P = 100$ кПа, час їх витримування на повітрі – 60 с)

досліджуваних мембран та їхні експлуатаційні характеристики.

Висновки

Розроблено метод формування ультрафільтраційних ПФ мембран із розчину в диметилацетаміді методом інверсії фаз. Показано, що розділювальні характеристики сформованих мембран залежать від концентрації розчину полімеру та пороутворювача (поліетиленгліколь (ПЕГ) 400), тривалості витримання формувального розчину на повітрі. Встановлено, що зменшення концентрації ПС у формувальному розчині призводить

до утворення високопродуктивних мікрофільтраційних мембран, натомість високі концентрації ПС у формувальних розчинах зумовлюють утворення дрібнопористих ультрафільтраційних мембран. Досліджено вплив умов формування мембран на водопроникність та селективність отриманих мембран за нейоногенними речовинами (ПЕГ). Розроблено метод формування ультрафільтраційних ПС мембран та сформовано ультрафільтраційні мембрани з cut-off 65000, які за своїми властивостями не поступаються кращим серійним аналогам.

Роботу виконано за підтримки проекту УНТЦ № 2476.

1. *Barth C. et al* Asymmetric polysulfone and polyethersulfone membranes: effects of thermodynamic conditions during formation on their performance *II J. Membr. Science.*- 2000.- V. 169.- P. 287-299.
2. *Кестинг П. Е.* Синтетические полимерные мембраны.- Москва: Химия, 1991.- 336 с.
3. *Мулдер М.* Введение в мембранную технологию.- М.: Мир, 1999.
4. A New Polyethersulfone Microporous Membrane for Critical Filtrations and Diagnostics *I Report by James S. Johnson II Normal Flow Research and Development.*- Osmotics, Inc., 2002.
5. *Kaiser V., Stropnik C.* Membranes from polysulphone *I N,N-dimethylacetamide I Water system; structure and water flux II Acta Chim. Slov.*- 2000.- V. 4.- P. 7.
6. *Kaiser V., Stropnik C.* Polymeric membranes preparation by wet phase separation: mechanisms and elementary processes *II Desalination.*- 2002.- V. 145.
7. *Кестинг П. Е.* Синтетические полимерные мембраны.- Москва: Химия, 1991.- 336 с.
8. *Брик М. Т.* Енциклопедія мембран: У 2 т.- К.: Видавничий дім «Києво-Могилянська академія», 2005.- Т. 1.
9. *Брык М. Т., Цапюк Е. А., Твердый А. А.* Мембранная технология в промышленности. Техника: К., 1991.- 279 с.
10. *Young Tai-Horng, Huang Jhi-Hsien, Chuang Wen-Yuan.* Effect of evaporation temperature on the formation of particulate membranes from crystalline polymers by dry-cast process *II Eur. Polym. J.*- 2002.- V. 38.- № 1.- P. 63-72.
11. *Luo Feng, Zhang Jun, Wang Xiaolin, Chen Jianfei, Xu Zhongzi.* Gaofenzi xuebao *II Acta polym. sin.*- 2002.- № 5.- P. 566-571.
12. *Рабинович В. А., Кавин З. Я.* Краткий химический справочник.-Ленинград: Химия.- 1977.-С. 189.

V. Bosak, A. Burban, P. Vakuliuk, I. Stadny, O. Sizhuk

FORMING OF ULTRAFILTRATION POLYSULFONE MEMBRANES AND RESEARCH OF ITS PROPERTIES

A method ultrafiltration polysulfone membranes (PS) formation from dimethylacetamide (DMAC) solution by phase inversion method has been developed. The separation characteristics of the formed membranes were shown to depend on the concentrations of the polymer and the pore agent (polyethyleneglycol (PEG) 400) and the time of forming solution s exposure to air.

It was also determined, that the reduction of PS concentration informing solution leads to formation of highly productive microfiltrative membranes, on the other hand, high concentrations of PS informing 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).