

Mehanizem nastajanja polimerne asimetrične porozne membrane z mokrim postopkom fazne inverzije

Mechanism of the Polymer Asymmetric Porous Membrane Formation by Wet Phase Inversion

Č. Stropnik¹, L. Hausvald, V. Nežmah, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Univerza v Mariboru, Maribor

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-11-22

Kvalitativno je predstavljen mehanizem nastajanja polimerne asimetrične porozne membrane po mokrem postopku fazne inverzije. Nastanek morfoloških značilnosti membran iz celuloznega acetata, polisulfona, polimetilmetakrilata, termoplastičnega poliuretana in poliamida 4,6 je interpretiran s "potmi sestave" v ternarnem faznem diagramu polimer/topilo:netopilo ter podprt z evidencami pojavov motnosti med nastajanjem membrane, skrčitev ulite raztopine polimera v (proto)membrano in s permeabilnostjo nastalih membran za vodo.

Ključne besede: nastanek membran, morfolologija, motnost, skrčitev, pretok

Mechanism of polymeric asymmetric porous membranes prepared by wet phase inversion process is qualitatively presented. Formation of the morphological characteristic features of membranes from cellulose acetate, polysulfone, poly(methylmetacrylate), thermoplastic polyurethane and polyamide 4,6 is interpreted in terms of "composition path" in ternary phase diagram polymer/solvent:nonsolvent and supported by evidences from turbidity phenomena, taking place during membrane formation, from shrinkage of the casted solution of polymer to the (proto)membrane and from water permeability of membranes.

Key words: membrane formation, morphology, turbidity, shrinkage, permeability

1 Uvod

Polimerne membrane so po pionirskih začetkih Loeb-a in Sourirajan-a¹ doživele velik razvoj na področju uporabe v separacijski tehniki. Vrsta knjig²⁻⁵ iz zadnjega obdobja, posebni znanstveni reviji s področja tehnologije in znanosti membran (Desalination, Journal of Membrane Science) ter tudi članki v drugih najkvalitetnejših revijah s področja polimerov dokazujejo, da so raziskave še vedno v najširšem razmahu. Mehanizem nastajanja polimernih membran po mokrem postopku fazne inverzije (po tem postopku se izdelata daleč največ tehnološko uporabnih membran) je še vedno poln neznank in zato predmet živahne razprave.

Morfolologija presekov membran, velikost skrčitev ulite plasti raztopine polimera v (proto)membrano, pojavi spreminjanja motnosti med nastajanjem (proto)membrane ter permeabilnost membran za vodo, odražajo mehanizem nastajanja membran po mokrem postopku fazne inverzije.

2 Eksperimentalni del

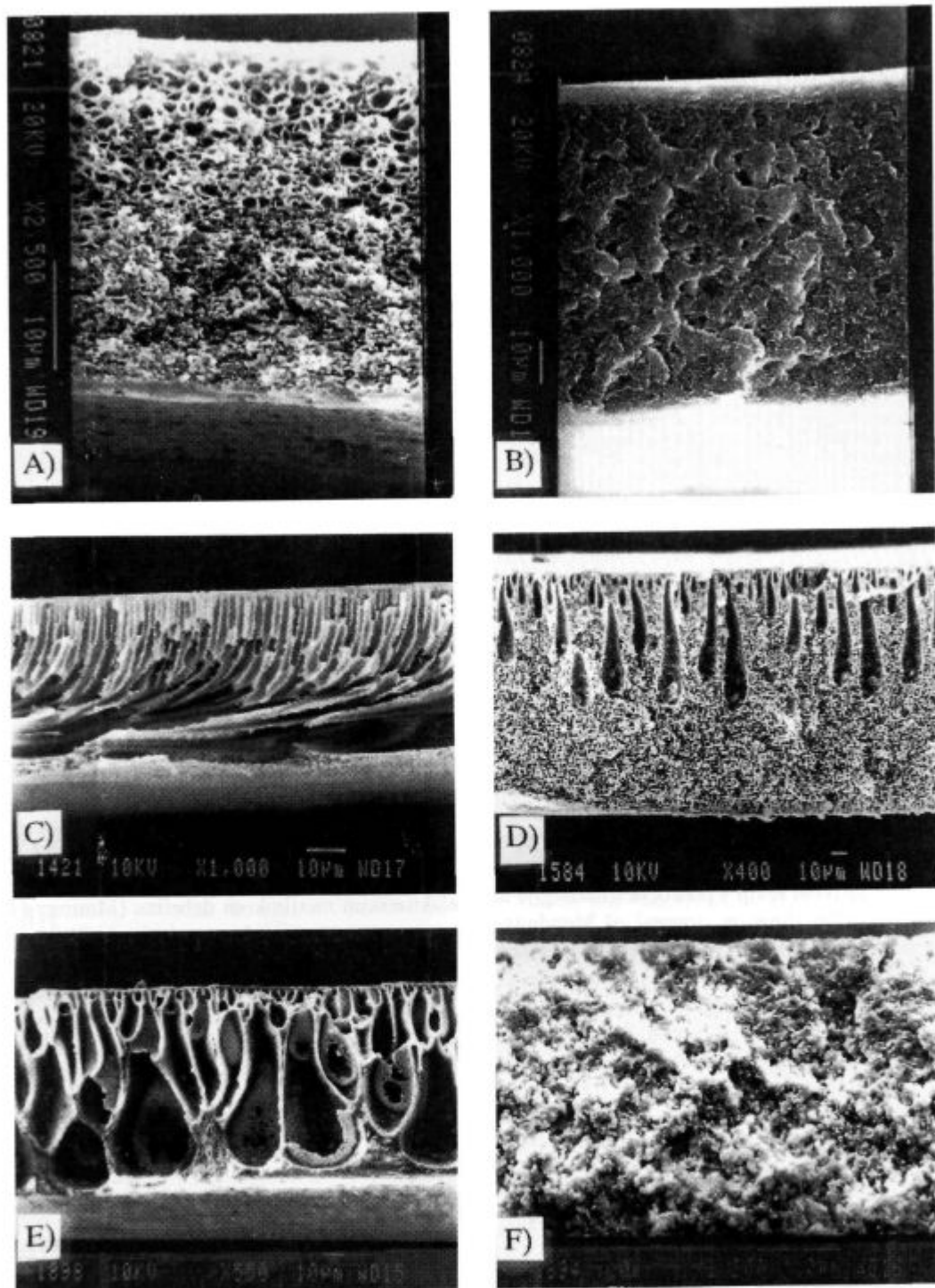
Polimerne membrane smo pripravili po že opisanem postopku⁶ mokre fazne inverzije iz naslednjih sistemov polimer/topilo: celulozni acetat(CA)/aceton, polisulfon (PSf)/N,N-dimetilacetamid(DMA), poli(metilmetakrilat)

(PMMA)/N,N-dimetilformamid (DMF), termo-plastični poliuretan (TPU)/(DMF) in poliamid-4,6(PA46)/mravljična kislina (m.k.). Morfolologijo membran smo opazovali z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM, JEOL JSM-840A), debelino membran smo izmerili z elektronskim merilnikom debeline (Minimer HD1), spreminjanje motnosti ob nastajanju (proto)membrane pa smo opazovali tako, da smo stekleno ploščo z naneseo plastjo raztopine polimera-(proto)membrano postavili skupaj s koagulacijsko kopeljo med izvir svetlobe in fotopor; permeabilnost za vodo smo določali v ultrafiltracijski celici AMICON 8400⁷.

3 Morfolologija membran in termodinamske razmere⁸⁻¹⁶

S slike 1 je razvidna pestrost morfolologije polimernih membran, pripravljenih po mokrem postopku fazne inverzije. Morfološke značilnosti so povrhnjica (koža; A, B in F), celularna struktura (A, C, D in E) in kroglice (globule; F). V ternarnem faznem diagramu (slika 2), ki ponazarja termodinamske razmere pri mokrem postopku fazne inverzije, so s puščicami, označenimi s številkami od 1 do 4, shematsko predstavljene "poti sestave" (spreminjanje sestave najprej binarne, nato pa ternarne raztopine v času in/ali prostoru med mokrim postopkom fazne inverzije oziroma pri spreminjanju raztopine polimera v (proto) membrano) oziroma elementarni procesi; z enakimi številkami so pod ternarnim diagramom prav tako shematsko predstavljene (morfološke)

¹ Doc. Dr. Čromir STROPNIK
Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo
2000 Maribor, Smetanova 17

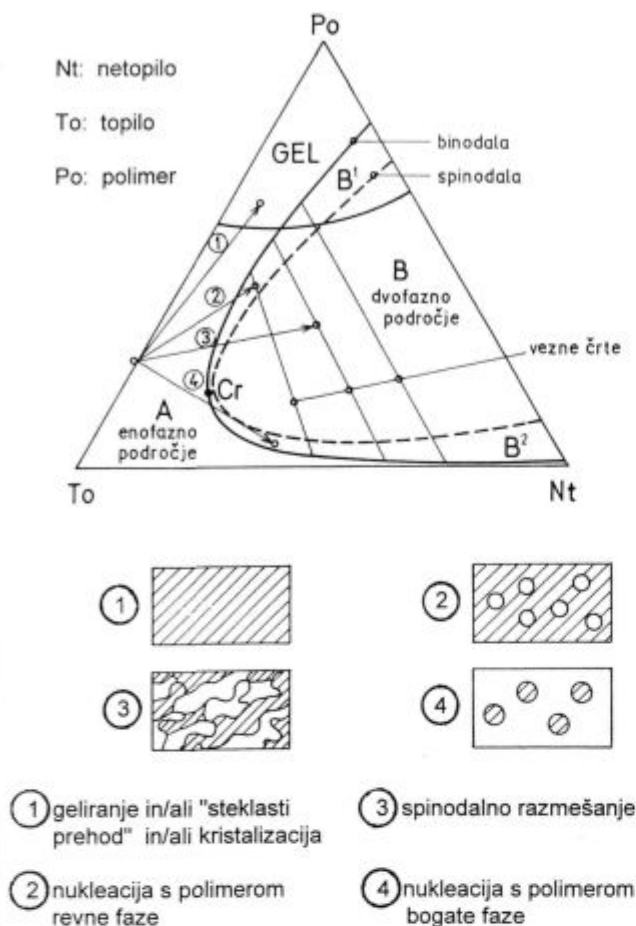


Slika 1: Morfologija membran: A) celulozni acetat, B) poli(metilmetakrilat), C) in D) polisulfon, E) termoplastični poliuretan, F) poliamid 4,6
Figure 1: Membrane morphology: A) cellulose acetate, B) poly(methylmetacrylate), C) and D) polysulfone, E) thermoplastic polyurethane, F) polyamide 4,6

strukture, ki nastanejo kot posledica navedenih "poti sestave".

"Pot sestave" št. 1 pomeni spreminjanje sestave ternarne raztopine po potopitvi raztopine polimera v koagulacijsko kopel; pot ne seka binodale (ne pride do fazne inverzije), vodi pa v strditev sistema, ki ima zelo gosto

strukturo. Zelo verjetno je, da na tak način nastane povrhnjica (koža). Med procesom se ne pojavi motnost. "Pot sestave" št. 2 vodi ternarni sistem preko binodale v metastabilno dvofazno področje, kjer ob koncentracijskih fluktuacijah, katerih amplituda mora "segati" po vezni črti do sestave na nasprotni binodali (s polimerom



Slika 2: Ternarni fazni diagram Polimer/Topilo:Netopilo z vrisanimi "potmi sestave"; shematski prikaz nastalih struktur pri mokrem postopku fazne inverzije

Figure 2: Ternary phase diagram Polymer/Solvent:Nonsolvent with "composition paths"; schematized pictures of structures formed by wet phase inversion process

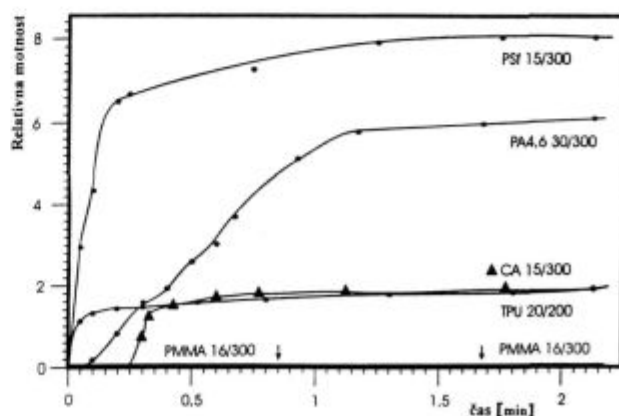
revna faza), pride do nukleacije in rasti s polimerom revne faze; zaradi prenosa topila in netopila k rastočim jedrom, postaja okoliška, s polimerom bogata faza (zvezna faza) tako koncentrirana, da se strdi v gosto strukturo. Na tak način nastane celularna struktura ob intenzivnem pojavu motnosti. Po "poti sestave" št. 3 "prispe" ternarni sistem preko binodale in spinodale v nestabilno področje, kjer že najmanjše koncentracijske fluktuacije vodijo v spinodalno razmešanje in v nastanek dvozvezne strukture: obe, s fazno inverzijo nastali s polimerom bogata faza in s polimerom revna faza, imata zvezno, tridimenzionalno strukturo skozi ves presek membrane. Zaradi majhnih razlik v sestavi faz na faznih mejah je sipanje svetlobe nizko in pojavljanje motnosti zanemarljivo. Seveda se tudi v tem primeru s polimerom bogata faza strdi v gosto strukturo. "Pot sestave" št. 4 se tako kot "pot sestave" št. 2 konča v metastabilnem področju, vendar na drugi strani kritične koncentracije, kjer dovolj velike koncentracijske fluktuacije povzročijo nu-

kleacijo in rast s polimerom bogate faze; s strjevanjem s polimerom bogate faze nastanejo kroglice polimera, in, če ni kakšnega pojava, ki bi držal kroglice skupaj, tvorijo po strditvi dispergirano fazo v nastalem lateksu. Tudi v tem primeru je fazna inverzija spremljana z intenzivnim pojavom motnosti zaradi sipanja svetlobe na kroglicah s polimerom bogate faze.

Na sliki 3 so predstavljene (relativne) spremembe motnosti med mokrim postopkom fazne inverzije, ko se pri pripravi membrane iz CA, PMMA, PSf, TPU in PA46 ulita raztopina polimera spreminja v (proto)membrano.

4 Nastanek membran iz različnih ternarnih sistemov⁸⁻¹⁶

Pri nastanku polimernih membran z mokrim postopkom fazne inverzije pride do "mešanja" predstavljenih elementarnih procesov. Pri membrani iz celuloznega acetata (A na sliki 1) nastane povrhnjica po poti št. 1 v prvih petnajstih sekundah po potopitvi v koagulacijsko kopel, ko se ne pojavi motnost (slika 3); le ta se pojavi, ko se začne tvoriti celularna struktura z nukleacijo in rastjo s polimerom revne faze (pot št.2). Navedeni mehanizem nastajanja membrane iz sistema CA/acetona: voda potrjujejo tudi meritve skrčitve ulite raztopine polimera v (proto)membrano (tabela 1), kjer je razvidna velika skrčitev v primerjavi s skrčitvijo membran iz PSf in PMMA; tudi ničelna permeabilnost za vodo (tabela 2) je evidenca za gosto strukturo polimera v povrhnjici membrane. Membrana iz PSf (D na sliki 1) nastane po poti št.2; trenuten pojav motnosti in njegova velika intenziteta (slika 3) je v soglasju z zelo razvito celularno strukturo, saj nastane mnogo jeder, na katerih se siplje



Slika 3: Spremembe motnosti med nastajanjem membrane
Figure 3: Turbidity phenomena during membrane formation

svetloba. Tudi skrčitev raztopine polimera v (proto)membrano je najmanjša od predstavljenih, saj je poroznost membrane zaradi razvite celularne strukture zelo velika. Nastanek makropraznin (C, D, in E na sliki 1) je še vedno nejasen; predstavitev naših pogledov na ta problem presega obseg tega dela. Tudi pri membrani, ki nastane iz TPU, trenutni pojav motnosti kaže na to, da je za njen nastanek odločilna pot št.2; relativno nizka intenziteta motnosti je posledica majhne količine porozne, celularne strukture, saj večino preseka membrane predstavljajo makropraznine. Permeabilnost za vodo (tabela 2) pa je pri membranah iz PSf in TPU odvisna od notranje povezanosti oz. nepovezanosti celic celularne strukture in makropraznin. Membrana iz PMMA (B na sliki 1) nastane s spinodalnim razmešanjem ternarnega sistema (pot št.3 na sliki 2); membrana je prozorna (slika 3) saj v času njenega nastajanja ne nastajajo objekti, ki bi sipali svetlobo, fazne meje dvozvezne strukture pa tudi niso izostrene. Permeabilnost membrane za vodo je relativno velika (tabela 2), kar je tudi dokaz za nepretrganost s polimerom revne faze v procesu nastajanja (proto)membrane; ta faza namreč pusti za sabo po izpiranju povezanost por skozi celoten presek membrane. Na poroznost membrane kaže tudi skrčitev ulite raztopine v (proto)membrano, ki je precej manjša kot pri membrani iz CA; nepojav motnosti pri formiranju membrane bi namreč lahko razlagali s potjo št. 1, ki pa bi vodila v nastanek mnogo tanjše, torej precej manj porozne in zato goste membrane. Visoko poroznost (mala skrčitev¹⁶) in visoka permeabilnost za vodo (tabela 2) sta značilni tudi za membrano iz PA 4,6 (F na sliki 1), ki nastane po poti št.4, ko nastanejo sprijete kroglice polimera. Nukleacijo in rast s polimerom bogate faze spremlja veliko sipanje svetlobe (velika končna intenziteta motnosti), ki pa počasneje narašča, kot v primeru nukleacije in rasti s polimerom revne faze; v tem primeru se namreč pri prenosu snovi prenašajo male molekule topila ter netopila.

Tabela 1: Debeline nanosa raztopine polimera in debeline membran
Table 1: Thicknesses of cast solution and membrane thicknesses

CA			PSf			PMMA		
konc. (mas. %)	debelina nanosa (μm)	debelina membran (μm)	konc. (mas. %)	debelina nanosa (μm)	debelina membran (μm)	konc. (mas. %)	debelina nanosa (μm)	debelina membran (μm)
15	60	5,5	15	60	11,5	13	100	23,8
	100	12,8		100	20,0		150	46,6
	150	19,8		150	49,5		200	58,4
	200	34,0		200	51,8		250	65,2
	300	43,5		300	123,3		300	75,9
20	60	/	20	60	15,5	15	100	43,1
	100	17,3		100	47,3		150	56,8
	150	/		150	63,0		200	72,5
	200	26,5		200	64,4		250	75,3
	300	50,5		300	131,0		300	106,1
25	60	/	25	60	18,8	17	100	43,5
	100	23,5		100	39,3		150	61,4
	150	/		150	72,0		200	78,6
	200	38,0		200	75,5		250	80,9
	300	59,8		300	138,0		300	109,7

Tabela 2: Motnost in pretoki vode

Table 2: Turbidity and water permeability

raztopina polimera mas%/debelina	motnost			pretok vode (l/m ² h) (bar)
	pričetek	hitrost naraščanja	maksimalna vrednost	
CA/acetone 20/200	zakasnel	visoka	nizka	ni pretoka
PSf/DMA 12,5/200	trenuten	visoka	srednja	730(2) 1080(4)
PSf/DMA 21/200	trenuten	visoka	visoka	ni pretoka
PSf/DMA 30/300	trenuten	visoka	visoka	ni pretoka
TPU1/DMF 20/200	trenuten	visoka	nizka	1,6 (4)
TPU2/DMF 20/200	trenuten	visoka	nizka	2,2 (4)
PMMA/DMF 20/300	brez motnosti			22 (2)
PA4,6/HCOOH 30/300	zelo majhna zakasnitev	počasna	srednja	95 (0,5)

5 Sklep

Nastanek membran po mokrem postopku fazne inverzije z zelo različno morfologijo je prikazan na osnovi kombiniranja štirih elementarnih procesov, predstavljenih v ternarnem faznem diagramu kot "poti sestave". Morfološke značilnosti so kvalitativno korelirane s pojavi motnosti pri nastajanju membrane, z velikostjo skrčitve raztopine polimera v (proto)membrano in s permeabilnostjo membran za vodo.

6 Literatura

- S. Loeb and S. Sourirajan, *Adv. Chem. Ser.*, 38, 1962, 117
- L. J. Zeman, *Microfiltration and Ultrafiltration*, Principles and Applications, Marcel Dekker, Inc., 1996
- M. H. V. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992
- Y. Osada and T. Nakagawa, Eds., *Membrane Science and Technology*, Marcel Dekker, New York, 1992
- R. Rautenbach and R. Albrecht, *Membrane Processes*, John Wiley and Sons, Chichester, 1985
- L. Germič, L. Hausvald, V. Nežmah, Č. Stropnik, *Kovine, zlitine, tehnologije*, 29, 1995, 266
- Č. Stropnik, *Kovine, zlitine, tehnologije*, 28, 1994, 327
- Č. Stropnik, L. Germič and B. Žerjal, *J. App. Polym. Sci.*, 61, 1996, 1821
- P. van de Witte, P. J. Dijkstra, J. W. A. van den Berg, J. Feijen, *J. Membr. Sci.*, 117, 1996, 1
- S. W. Song, J. M. Torkelson, *J. Membr. Sci.*, 98, 1995, 209
- S. W. Song, J. M. Torkelson, *Macromolecules*, 27, 1994, 6389
- S. W. Song, *Transport Phenomena*, 10, 1996, 8
- F. G. Paulsen, S. S. Shojai, W. B. Krantz, *J. Membr. Sci.*, 91, 1994, 265
- C. A. Smolders, A. J. Reuvers, R. M. Boom, I. M. Wienk, *J. Membr. Sci.*, 73, 1992, 259
- P. Radovanović, S. W. Thiel, S. T. Hwang, *J. Membr. Sci.*, 65, 1992, 213
- A. M. W. Bulte, Ph. D. Thesis, *University Twente*, Enschede, Netherlands, 1994