

ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ В СПЛОШНЫХ МЕМБРАНАХ ИЗ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Е.И. Школьников, О.И. Бузин, П.В. Гвасалия, Н.К. Гладкова, В.В. Волков

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Разработана методика формирования регулярной пористой структуры в сплошных мембранах на основе силан-силоксановых блок-сополимеров. Процесс состоит из обработки мембраны в растворителе, в котором полидиметилсилоксан хорошо набухает. Изучено влияние на пористую структуру мембран состава блок-сополимера, среды набухания и режима обработки (времени, температуры). Мембраны опробованы для концентрирования этанола из водных растворов в режиме мембранной дистилляции.

Ключевые слова: блок-сополимеры, мембраны, пористость, мембранная дистилляция, поливинилтриметилсилан, полидиметилсилоксан.

A method of regular porous structure formation in dense membranes of silane-siloxane block copolymers was developed. The operation consists in treating the membrane in a solvent which is a good swelling agent for poly(dimethylsiloxane). The influence of block copolymer composition, swelling agent and conditions of treatment (time, temperature) on a porous structure formation was studied. The porous membranes were tested for removal of ethanol from aqueous solutions by membrane distillation.

Keywords: block copolymers, membranes, porosity, membrane distillation, poly(vinyltrimethylsilane), poly(dimethylsiloxane).

1. Введение

Блок-сополимеры (БС) винилтриметилсилана и гексаметилциклотрисилоксана сочетают в себе высокие параметры селективной газопроницаемости высокоэластического полидиметилсилоксана (ПДМС) и стеклообразного поливинилтриметилсилана (ПВТМС). Разработанный метод синтеза [1] силан-силоксановых БС позволяет получать высокомолекулярные образцы регулируемого состава, молекулярных масс и контролируемой последовательности расположения блоков.

Эти БС состоят из термодинамически несовместимых блоков ПВТМС и ПДМС, параметры растворимости которых заметно различаются. Параметр растворимости ПВТМС составляет $8,2 \text{ (кал/см}^3)^{0,5}$, а ПДМС – $7,32 \text{ (кал/см}^3)^{0,5}$ [2]. Взаимная несовместимость компонентов БС обуславливает сегрегацию каждого из них в отдельную фазу и возникновение двухфазной морфологии в пленках БС, отлитых из общего растворителя. Одно из характерных свойств силан-силоксановых БС, вытекающее из разделения их на отдельные микрофазы, – наличие двух

температур стеклования, отражающих индивидуальные свойства каждого из блоков [2].

В настоящей работе предложена методика формирования регулярной пористой структуры в сплошных мембранах на основе силан-силоксановых БС.

2. Экспериментальная часть

Синтез БС. Силан-силоксановые БС типа А-Б получали полимеризацией гексаметилциклотрисилоксана «живущим» Li-поливинилтриметилсиланом [3, 4] с раскрытием цикла и образованием блока ПДМС. Изученные БС имели практически постоянную для всех образцов молекулярную массу (ММ) силанового блока и различную ММ силоксанового блока для БС разного состава. Силан-силоксановый БС типа АВ, состава ПВТМС/ПДМС = 60/40% масс. имеет мономодальное распределение по ММ, достаточно узкое молекулярно-массовое распределение, соответствующее величине 1,62, что свидетельствует об отсутствии в составе БС примесей гомополимеров. При этом для него характерна высокая молекулярная масса: $M_n =$

287888, $M_w = 465665$. Молекулярная масса БС измерялась методом гель-проникающей хроматографии (Bruker LC 21). В качестве стандарта использовался монодисперсный полистирол. Пленки получали поливом на целлофановую подложку из раствора БС в хорошем для обоих блоков растворителе. В работе были использованы БС с содержанием блока ПДМС 60 и 50% масс.

Формирование пористой структуры. Для создания пористой структуры сплошные пленки БС помещались в среду органического растворителя, в котором происходит преимущественное набухание эластичного блока ПДМС. Затем образец высушивался на воздухе. В дальнейшем эта методика будет называться одностадийным режимом формирования пористой структуры в отличие от двухстадийного режима, когда перед сушкой образец дополнительно помещался в ванну с метанолом.

В качестве растворителей, в которых происходит набухание образца, были использованы ацетон, метилэтилкетон (МЭК), бутанол и изоамиловый спирт. Набухание проводили погружением образцов пленок БС в форме дисков в соответствующий растворитель на определенное время. Далее измеряли изменение диаметра и толщины образца и рассчитывали набухание (изменение объема $\Delta V/V$, %). Диаметр измерялся катетометром ($\pm 0,01$ мм), а толщина – микрометром ИЧ 10 МН ($\pm 0,5$ мкм).

Порометрия. Пористость и распределение пор по размерам характеризовались методом эталонной порометрии [5]. При измерении использовался модифицированный метод эталонной порометрии, в котором для предотвращения неконтролируемого механического выдавливания рабочей жидкости (метанола) из образцов при их сжатии с эталонами применялось специальное устройство [6].

Мембранные свойства. Проницаемость мембран по индивидуальным газам измерялась на стандартной установке по времени натекания газа в калиброванный объем. Эффективная площадь мембраны составляла 3 и 15 см². Для измерения натекания газа через мембрану в калиброванный объем использовались датчик давления и таймер. Величина давления газа, подаваемого на мембрану, варьировалась от 0,5 до 5 атм. Начальное остаточное давление газа под

мембраной не превышало 0,1 мм рт. ст. Верхняя и нижняя границы давлений пермеата в ходе измерения скорости проницаемости составляли 10 и 30 мм рт. ст., соответственно.

Мембранная дистилляция водно-этанольной смеси проводилась на лабораторной установке. Эффективная площадь мембраны составляла 31,2 см². Подмембранное давление поддерживалось на уровне 1–2 мм рт. ст., пары пермеата собирались в ловушке, охлаждаемой жидким азотом. Объем и скорость прокачки питающего раствора над мембраной составляли 1 л и 0,3 л/мин, соответственно. Концентрация этанола в питающем растворе составляла 7% масс. Содержание этанола в пермеате измерялось рефрактометрически. Селективности и потоки рассчитывались по стандартной методике.

3. Результаты и их обсуждение

Известно, что с возрастанием содержания ПДМС в силан-силоксановых БС наблюдается переход от свойств стеклообразного полимера (ПВТМС) к свойствам чистого ПДМС [2]. При содержании блока ПДМС менее 35% он образует дискретную фазу, а ПВТМС непрерывную. С возрастанием содержания ПДМС в БС происходит обращение фаз, в результате чего образуется структура с дискретной фазой ПВТМС и непрерывной фазой ПДМС. В области содержания ПДМС 35–70% двухфазная морфология представлена в основном слоистыми структурами, ориентированными перпендикулярно поверхности мембраны [7, 8]. При повышении содержания ПДМС свыше 70% морфология представлена только дисперсиями ПВТМС в ПДМС и свойства таких образцов близки к свойствам чистого ПДМС.

Основываясь на этих данных, была выбрана область составов, оптимальных для создания пористой структуры. При содержании ПДМС менее 30% свойства БС близки свойствам ПВТМС и при формировании мембраны следует ожидать низких значений пористости. Причем сформированные в мембране поры могут оказаться закрытыми и тупиковыми и слабо влиять на разделительные характеристики мембраны. Блок-сополимеры с содержанием ПДМС свыше 70% не содержат организованных слоев ПВТМС и, соответственно, не пригодны для

Таблица 1. Формирование пористости в пленках ПВТМС/ПДМС (40/60), отлитых из различных растворителей и подвергнутых набуханию в различных средах в течение 3-х часов

Растворитель	Среда набухания	Пористость, %
Циклогексан	Ацетон	5
Циклогексан	МЭК	38
Бензол	МЭК	19
Циклогексан/МЭК (50/50)	МЭК	14

создания пористой структуры. Таким образом, наиболее подходящими, на наш взгляд, являются составы БС с содержанием 40–60% ПДМС, характеризующиеся наличием слоистой структуры.

Измерения пористости образцов, отлитых из различных растворителей, показали (табл. 1), что наибольшая пористость достигается в случае использования циклогексана в качестве растворителя для получения исходных пленок (сплошных мембран) из БС. Поэтому все последующие результаты получены для пленок, отлитых из циклогексана.

Было исследовано образование пористости в зависимости от выбора растворителя, в котором осуществляется набухание пленок БС. Из рис. 1 и табл. 1 видно, что образование пористости коррелирует с величиной набухания образца в растворителе. Образование максимальной пористости наблюдается в случае селективного для ПДМС растворителя – метилэтилкетона.

Для выбора оптимального времени обработки были сняты кинетики набухания образцов пленок БС толщиной 60, 100 и 200 мкм. Из рис. 2 видно, что более тонкие образцы набухают значительно быстрее, однако даже для пленки толщиной 200 мкм набухание в целом завершается через 10 мин после погружения образца в растворитель.

Анализ рис. 3 позволяет отметить ряд закономерностей, сопровождающих процессы структурообразования при формировании пористости в изученных мембранах. Один из результатов по оптимизации состава БС иллюстрирует сопоставление кривых 1 и 2. Уменьшение доли эла-

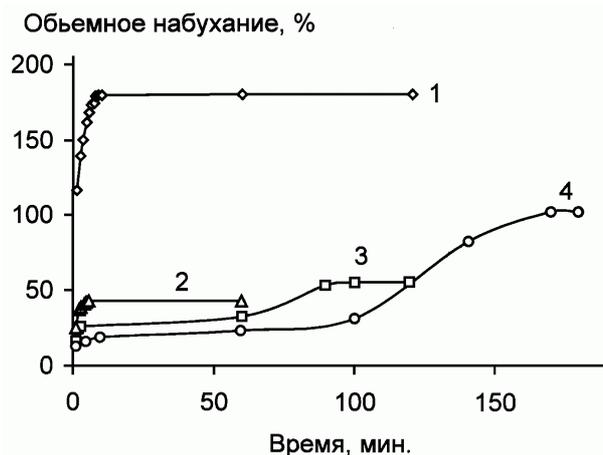


Рис. 1. Кинетика набухания блок-сополимера ПВТМС/ПДМС 40/60 в различных растворителях: 1 – МЭК; 2 – Ацетон; 3 – н-Бутиловый спирт; 4 – Изоамиловый спирт

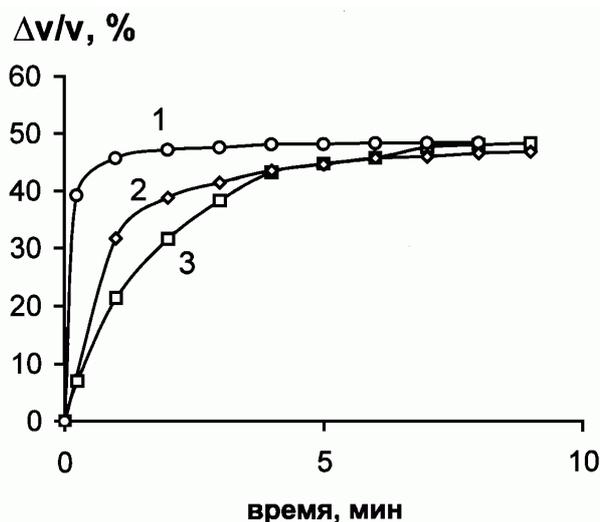


Рис. 2. Кинетики набухания пленок блок-сополимера ПВТМС/ПДМС 40/60 в МЭК при 20°C. Толщина пленок: 1 – 60 мкм, 2 – 100 мкм, 3 – 200 мкм

стичного блока ПДМС при переходе от БС состава 40/60 к составу 50/50 закономерно приводит к уменьшению общей пористости (удельного объема пор) образца и увеличению среднеинтегрального размера пор от ~100 нм до ~140 нм. В этой связи в качестве основного объекта исследования был выбран БС состава 40/60.

Влияние температуры, при которой происходит набухание исходных пленок БС, иллюстрирует сопоставление кривых 3 и 1 на рис. 3. Как видно из рисунка, чем выше температура, при которой происходит набухание, тем выше объем образующихся пор и больше их размер.

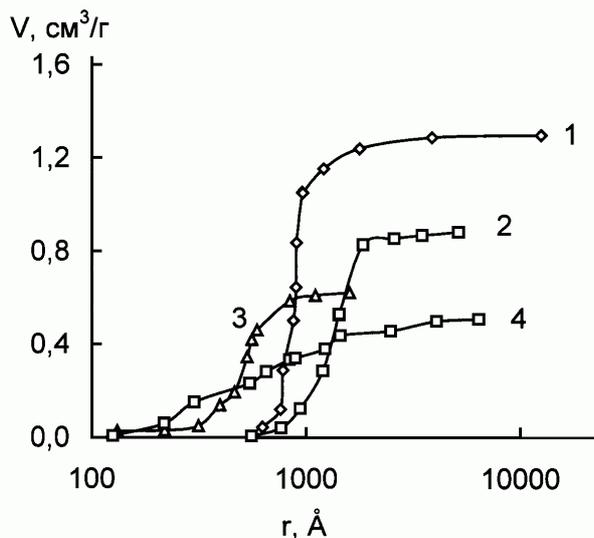


Рис. 3. Влияние параметров обработки на распределение пор по размерам в образцах блок-сополимеров ПВТМС/ПДМС: 1 – 40/60, МЭЖ, 10 мин, 40°C; 2 – 50/50, МЭЖ, 10 мин, 40°C; 3 – 40/60, МЭЖ, 10 мин, 20°C; 4 – 40/60, МЭЖ, 3 ч, 20°C

Как следует из кривых 3 и 1 рис. 3, за 10 мин обработки образуются существенно однородно-пористые структуры. Избыточная выдержка мембран в МЭЖ (3 ч обработки) превращает пористую структуру мембраны из монодисперсной в полидисперсную. При этом, как следует

из рис. 3, образуются поры такого большого размера, что часть из них оказывается, по-видимому, выше верхнего предела диапазона пор, измеряемых эталонной порометрией.

Проведенный анализ порометрических данных позволяет сделать заключение о существенном влиянии технологического режима изготовления на пористую текстуру получаемых мембран. Следует отметить, что данные, полученные из кинетики набухания образцов, хорошо коррелируют с результатами измерения пористости. Так, из рис. 2 видно, что наибольшее набухание составляет примерно 50% об. и рассчитанное на основе этой величины значение удельного объема пор близко к экспериментально полученному значению.

Правильный подбор режима формования пористых мембран позволяет осуществлять контроль не только морфологических свойств (в частности, пористой структуры получаемых мембран), но также и их функциональных параметров. В табл. 2 представлены данные по газопроницаемости мембран из БС состава 40/60. Видно, что замена одностадийного режима получения мембраны М1 на двухстадийный для мембраны М2 приводит к возрастанию газопроницаемости приблизительно в три раза и образованию мембран с

открытой пористостью, о чем свидетельствует равенство величин газопроницаемости кислорода и азота.

В то же время для мембраны М1 идеальная селективность по паре кислород/азот равна 1,3. Так как аналогичная селективность для исходных пленок БС 40/60 равна 2,2 [9], то в случае мембраны М1 можно говорить о том, что в общий процесс массопереноса заметный вклад вносит фиковский

Таблица 2. Газопроницаемость* пористых мембран из блок-сополимера ПВТМС/ПДМС состава 40/60

Образец	Время обработки, мин		Газопроницаемость $P/l \cdot 10^5$, $\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{c} \cdot \text{cmHg}$		Идеальная селективность $P_{\text{O}_2}/P_{\text{N}_2}$
	МЭЖ	метанол	O_2	N_2	
М3	10	0	9,8	7	1,4
М2	10	10	28,8	30,1	1,0
М1	0,5	10	0,9	0,7	1,3

* Р – коэффициент проницаемости, l – толщина мембраны

Таблица 3. Концентрирование этанола из 7%-ного водного раствора мембранной дистилляцией через пористые мембраны

Состав ПВТМС/ПДМС	Пористость, %	Поток, $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{час}$	Селективность этанол/вода
40/60	40	0,25	4,8
40/60	60	0,40	4,7
40/60	70	0,46	4,9
50/50	55	0,34	4,5

поток по материалу мембраны. Кроме того, к аналогичным результатам по селективности приводит также и сокращение времени набухания в МЭК до 0,5 мин при двухстадийном режиме обработки. В работах [10, 11] методами ИК-, НПВО ИК-спектроскопии и ЭСХА (электронной спектроскопии для химического анализа) было показано, что при формировании мембран отливкой из раствора поверхность мембран значительно обогащается фазой ПДМС. Обогащение поверхности происходит уже при содержании 17% ПДМС в БС. Поэтому можно ожидать, что в области составов с содержанием ПДМС 40–60% при формировании пористой структуры в одностадийном процессе обработки часть пор на поверхности оказывается закрыта тонкой сплошной пленкой ПДМС.

Полученные в двухстадийном режиме обработки гидрофобные мембраны с открытой пористостью были опробованы в процессе вакуумной мембранной дистилляции для концентрирования этанола из водных растворов. Как видно из табл. 3, чем выше пористость мембран, тем выше поток разделяемых компонентов. При этом селективность по паре этанол/вода для всех представленных мембран оказалась близка к 5, что согласуется с данными по летучести компонентов разделяемой смеси.

Литература

1. *Наметкин Н.С., Дургарьян С.Г., Новицкий Э.Г. и др.* Блок-сополимеры винилтриорганосиланов с гексаорганосилоксанами и способ их получения // Неакцептированная заявка ФРГ № 2905939, 1979.
2. *Дургарьян С.Г., Филипова В.Г.* Синтез и свойства блок-сополимеров полидиметилсилоксан-поливинилтриметилсилан-полидиметилсилоксан // Высокомолекул. соед. Сер. А. 1986. Т. 28, № 2, с. 329.
3. *Дургарьян С.Г., Гладкова Н.К., Наметкин Н.С., Николаева Т.Ю.* Полимеризация гексаметилциклотрисилоксана под действием «живущего» литийполивинилтриметилсилана // Высокомолекул. соед. Сер. Б. 1982. Т. 24, с. 116.
4. *Гладкова Н.К., Дургарьян С.Г.* Синтез блок-сополимеров типа АБ (поливинилтриметилсилан-полидиметилсилоксан) // Высокомолекул. соед. Сер. А. 1984. Т. 24, № 7, с. 1466.
5. *Вольфович Ю.М., Багоцкий В.С., Сосенкин В.Е., Школьников Е.И.* Методы эталонной порометрии и возможные области их использования в электрохимии (обзор) // Электрохимия. 1980. Т. 16, № 11, с. 1620.
6. *Школьников Е.И., Чижов О.В., Центер Б.И., Никольский В.А., Хотяинцев А.Г.* Способ определения распределения пор по радиусам и по капиллярным давлениям. А. с. 1485072 СССР. Б.И. 1989. № 21, с. 26.
7. *Ямпольский Ю.П., Калюжный Н.Э., Гладкова Н.К., Дургарьян С.Г.* Проницаемость и диффузия SO₂ в полидиметилсилоксане, поливинилтриметилсилане и силан-силоксановых блок-сополимерах // Высокомолекул. соед. Сер. А. 1985. Т. 28, № 2, с. 329.
8. *Волков В.В., Бокарев А.К., Дургарьян С.Г.* Сорбция двуокиси серы силан-силоксановыми блок-сополимерами // Высокомолекул. соед. Сер. Б. 1985. Т. 27, с. 107.
9. *Иевлев А.Л., Тепляков В.В., Дургарьян С.Г., Наметкин Н.С.* Селективная проницаемость силан-силоксановых блок-сополимеров // Докл. АН СССР. 1982. Т. 264, № 6, с. 1421.
10. *Zelei B., Szekely T., Gladkova N.K., Durgaryan S.G.* Bulk and surface composition of poly(vinyltrimethylsilane-*B*-dimethylsiloxane) copolymer membranes as studied by i.r. and ATR-i.r. spectroscopy // Spectrochim. acta. Pt A. 1988. V. 44, No. 11, p. 1117.
11. *Toth A., Gladkova N.K., Bertoti I., Durgaryan S.G., Szekely T., Filipova V.B.* ESCA study on organosilicon block copolymeric membranes // "Synth. Polym. Membr., Proc. 29th Microsymp. Macromol., Prague, Jul 7–10", 1986. Berlin; New York. 1987, p. 622–635.