

TERNARNI SISTEM POLISULFON-DIMETILACETAMID:VODA; FORMIRANJE MEMBRANE PO MOKREM POSTOPKU FAZNE INVERZIJE

TERNARY SYSTEM POLY(SULPHONE)DIMETHYLACETAMIDE:WATER; FORMATION OF MEMBRANE BY WET PHASE INVERSION

Vladimir Kaiser, Črtomir Stropnik

Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Smetanova 17, 2000 Maribor

Prejem rokopisa – received: 1999-04-01; sprejem za objavo – accepted for publications: 1999-05-24

Polisulfon je pomemben material za pripravo polimernih asimetričnih poroznih membran. Najširše uporabljen način njihove priprave je mokri postopek fazne inverzije ternarnega sistema polisulfon/dimetilacetamid:voda (PSf/DMA:H₂O). Sistem PSf/DMA:H₂O smo opazovali pri formiranju polisulfonske membrane v koagulacijski kopeli. Podobna opazovanja smo izvedli tudi v epruvetah tako, da smo dodajali netopilo (H₂O) v izhodno raztopino in obratno. Pridobljena spoznanja smo poskušali uporabiti pri pojasnjevanju mehanizma nastanka polisulfonskih membran, ki jih razlagamo s "potmi sestave" v ternarnem faznem diagramu polimer/topilo:netopilo.

Ključne besede: polimerne asimetrične porozne membrane, polisulfon, mokra fazna inverzija, mehanizem nastanka

Polysulphone is an important material for polymeric asymmetric porous membranes preparation. Commonly used mode of their preparation is the wet phase inversion of ternary system polysulphone/dimethylacetamide:water (PSf/DMA:H₂O). We have studied characteristics of the system PSf/DMA:H₂O by formation of polysulphone membrane in the coagulation bath. In test-tubes we have made similar studies also by adding nonsolvent (H₂O) in initial PSf/DMA solution and vice-versa. By recognition that we attained we have tried to clear up PSf membrane formation mechanism, that we explained with "composition paths" in ternary phase diagram polymer/solvent:nonsolvent.

Key words: polymeric asymmetric porous membranes, polysulphone, wet phase inversion, formation mechanism

1 UVOD

Polimerne asimetrične porozne membrane se v največji meri pripravljajo po mokrem postopku fazne inverzije¹. V tanki plasti raztopine polimera pride po njeni potopitvi v netopilo, ki povzroči vrsto procesov prenosa snovi, ter razmešanje enofaznega sistema v dvofaznega (fazna inverzija). S strditvijo s polimerom bogate faze nastane čvrsta struktura membrane, ki je največkrat asimetrična in porozna.

Polisulfon (PSf) je polimer, ki se velikokrat uporablja za pripravo polimernih membran. Tanek sloj raztopine PSf v N,N-dimetilacetamidu (DMA), potopljen v vodo, se pretvori v asimetrično porozno membrano s celično strukturo^{2,3,4}, ki vključuje različno oblikovane makropraznine (macrovoids).

Z našim delom bi radi poglobili razumevanje zelo kompleksnega mehanizma nastanka polisulfonske membrane. Nastajanje membrane po mokrem postopku fazne inverzije sestavlja vrsta procesov, ki potekajo v okviru ternarnega sistema polimer(PSf)/topilo (DMA) : netopilo (voda). Da bi dobili popolnejšo sliko o ternarnem sistemu, smo poleg pojavov, ki potekajo med samim formiranjem membrane, opazovali tudi pojave v razmerah, ki ne pripeljejo do formiranja uporabne membrane. To se dogaja v primerih, ko je delež PSf v izhodni

binarni raztopini (PSf/DMA) relativno nizek (pod 8 mas.% PSf).

2 EKSPERIMENTALNI DEL

Pripravili smo raztopine s 25,0, 12,5, 8,0, 4,0, 1,0 in 0,1 mas.% PSf v DMA s 24 urnim raztapljanjem trdnega polimera ob mešanju oziroma z redčenjem bolj koncentriranih raztopin.

Iz raztopin koncentracij 25, 12,5, 8 in 4 mas.% PSf smo s posebnim nožem ulili 250 μm plast raztopine na fino brušeno stekleno površino ter nato vse skupaj potopili v koagulacijsko kopel, ki je bila v vseh primerih čista deionizirana voda. Med formiranjem membrane smo opazovali naslednje pojave: spreminjanje motnosti med njenim nastankom; nastanek lateksa (disperzni sistem, v katerem je diskontinuirna faza iz drobnih delcev trdega polimera, kontinuirna faza pa je tekočina; najprej ga opazimo pod robom nastajajoče (proto)membrane, večja količina pa odteče s spodnje površine membrane v koagulacijsko kopel, ko membrano dvignemo iz nje); "srage" (pojav snovi z drugačnim lomnim količnikom, kot je tisti pri koagulacijski kopeli v obliki "srag" tik nad površino nastajajoče membrane); temperaturne efekte (termosonda) tik nad nastajajočo (proto)membrano ob stiku plasti raztopine polimera z

vodo v koagulacijski kopeli. Po 10 min smo nastalo (proto)membrano prenesli v drugo kopel z deionizirano vodo, kjer se je stabilizirala naslednjih 24 h. Nato smo izmerili debelino membran z elektronskim merilnikom (Minimer HD1). Morfologijo preseka membran smo opazovali z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM, JEOL JSM-840A).

Druga vrsta poskusov je zajela vse sestave pripravljenih raztopin PSf v DMA; v epruveto (15100 mm) smo 70 mm visoko nalili vodo ter nato počasi dodali do 10 kapelj posamezne raztopine PSf. Poskus smo izvedli tudi tako, da smo napolnili epruveto (70 mm) z raztopino polimera ter nato dodali 10 kapelj vode. Opazovali smo strjevanje polimera. Prav tako smo s termosondo merili temperaturo na stiku obeh tekočin.

Tudi pri poskusih v epruветah z raztopinami med 12,5 in 1 mas.% PSf je nastajal lateks, ki pa smo ga s pipeto prenesli na objektno steklo, osušili tekočo fazo ter nato drobne delce trdnega polimera (diskontinuirna faza lateksa) opazovali z optičnim mikroskopom (ZEISS Axiotech 25 HD(+pol)), ki je bil nadgrajen s kamero (CCD SONY DXC-151AP) ter računalnikom (PC + Kontron KS 300 software). Določevali smo krožnost ter površino preseka delcev.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Membrane smo pripravljali iz raztopin, ki so imele vsebnost PSf med 25 in 4 mas.%. Membrana, narejena iz raztopine s 25 mas.% PSf, je bila kompaktna. Z nižanjem koncentracije se je kompaktnost nastalih membran zmanjševala. Membrane iz raztopin pod 8 mas.% PSf so

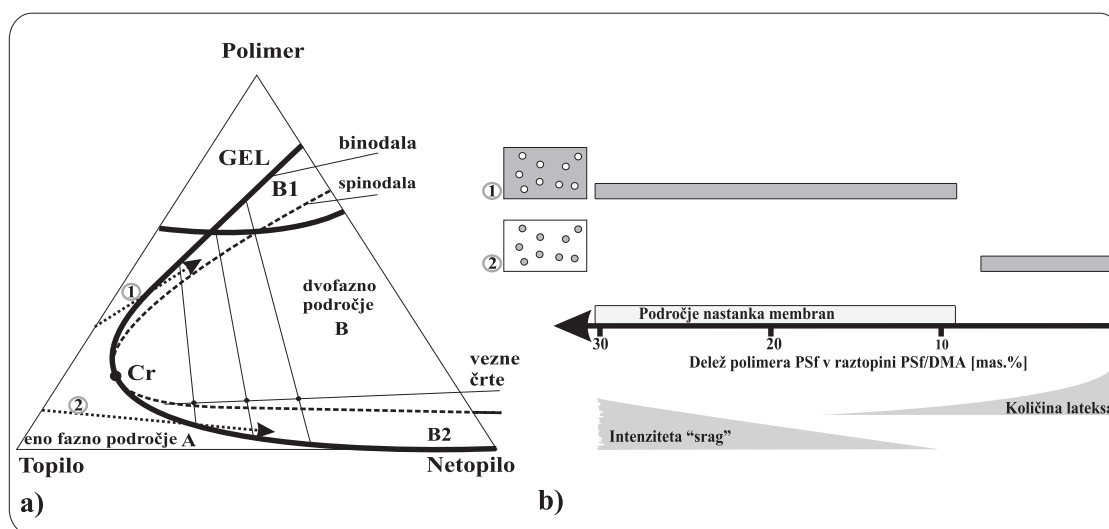
imele nekompaktno, raztrgano in nehomogeno strukturo, zato to koncentracijo smatramo mejno za nastanek membrane (**slika 1**). Plast nizko viskozne raztopine s 4 mas.% PSf se je do potopitve sicer obdržala na stekleni plošči, a se je zaradi tečenja verjetno stanjšala pod 250 μm ; nastala je raztrgana in tanka struktura, še najbolj podobna mreži ali čipki.

Vzporedno z zmanjševanjem kompaktnosti membran pa se je povečevala količina lateksa, ki smo jo ocenjevali subjektivno z opazovanjem diskontinuirne faze in se je pokazala kot bela mlečna tekočina (bela "megla"). Pri membranah iz 25 mas.% PSf nismo opazili lateksa. Majhna količina lateksa, kot spremljevalni pojav pri nastanku membrane iz raztopine z 12,5 mas.% PSf, se je povečala pri membrani iz raztopine z 8 mas.% PSf in dosegla maksimum pri membrani iz raztopine s 4 mas. % PSf.

Primerjava med zniževanjem kompaktnosti membran in zviševanjem količine nastalega lateksa, ko znižujemo koncentracijo PSf v raztopini, kaže na povezanost obeh pojavov (**slika 1**).

Po potopitvi tanke plasti raztopine polimera v koagulacijsko kopel nastopi trenutno povečanje motnosti^{2,5}, ki je opazno pri vseh opazovanih koncentracijah PSf. Vendar je končna motnost večja pri membranah iz bolj koncentriranih raztopin PSf. To je skladno z večjo kompaktnostjo membran iz višje koncentriranih raztopin PSf. Motnost je posledica celične strukture membran in vključenih makropraznin (macrovoids) (**slika 2**), ki tvorijo fazne meje za sipanje svetlobe.

Pojave pri formiranju membrane, kot sta nastanek kompaktne celične strukture z vključenimi makroprazni-

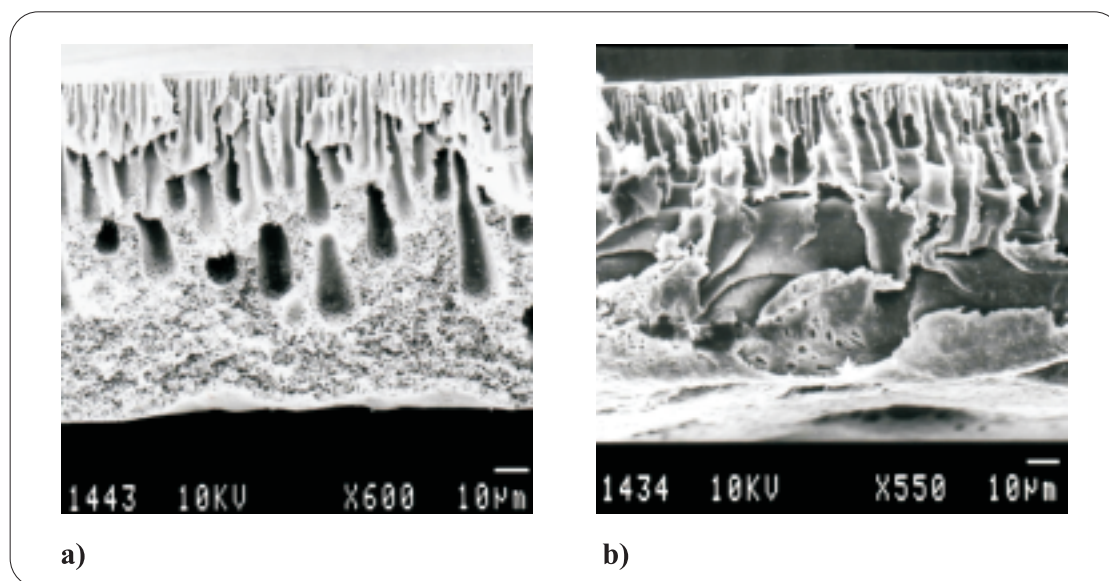


Slika 1: Shema različnih "poti sestave" v ternarnem faznem diagramu PSf/DMA:voda in odvisnost načinov formiranja membrane in spremljevalnih pojavov ("srage" in lateks) od sestave raztopine PSf/DMA. Načini strjevanja ternarnega sistema PSf/DMA:voda:

1. Nukleacija in rast s polimerom revne faze
2. Nukleacija in rast s polimerom bogate faze

Figure 1: A scheme of different "composition paths" in the ternary phase diagram PSf/DMA:water and dependence of a membrane forming modes and parallel phenomena on a composition of a PSf/DMA solution. Modes of the coagulation of ternary system PSf/DMA:water:

1. Nucleation and growth of polymer lean phase
2. Nucleation and growth of polymer rich phase



Slika 2: SEM presekov PSf membran z nominalno debelino nanosa plasti raztopine 250 μm : a) 25 mas.% PSf v DMA; b) 12,5 mas.% PSf v DMA

Figure 2: SEM of cross-sections of PSf membranes with nominal thickness of the casting solution 250 μm : a) 25 mas.% PSf v DMA; b) 12,5 mas.% PSf v DMA

nami ter nastanek lateksa, lahko predstavimo v ternarnem faznem diagramu PSf/DMA:voda^{1,2,6} (**slika 1**). Znotraj diagrama razlikujemo tri termodinamsko ekvivalentna področja: termodinamsko stabilno področje A, termodinamsko metastabilni področji B1 in B2 ter termodinamsko nestabilno področje B. Osnova pojavov je spreminjanje binarne raztopine PSf v DMA v ternarni sistem PSf/DMA:voda zaradi prenosa snovi v ulito plast raztopine oziroma (proto)membrano in iz nje; v ternarnem faznem diagramu je ta proces prenosa snovi predstavljen s potjo sestave^{1,2,3,4}. Ko doseže sprememba sestave področje znotraj binodale (B, B1 ali B2), ki je termodinamsko nestabilno oziroma metastabilno, pride do termodinamskega uravnovešenja sistema z nastankom dveh faz. To je fazna inverzija^{1,6,7}.

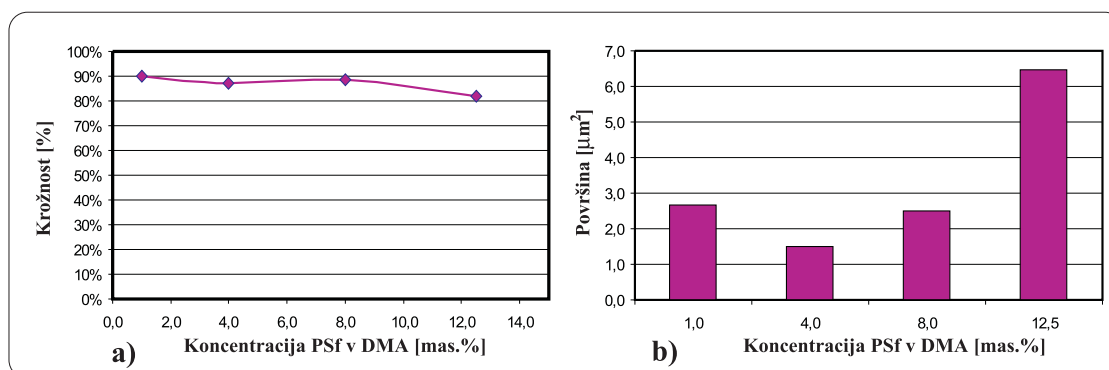
Ko doseže ternarna sestava metastabilno področje B1, nastopi fazna inverzija z nukleacijo in rastjo s polimerom revne faze ("pot sestave" 1, **slika 1**). Okoli rastočih jeder s polimerom revne faze nastaja trodimenzionalno povezana matrica s polimerom bogate faze, ki se strjuje. Hkrati se zaradi krčenja⁸ nastajajoče (proto)membrane rastoča jedra s polimerom revne faze zlivajo v makropraznine. Posledica je za PSf značilna celična struktura membrane z makroprazninami (**slika 2**), znotraj katerih je ujeta tekoča, s polimerom revna faza, ki je termodinamsko uravnovešena z obdajajočo trdo matrico s polimerom bogate faze. Če postane s polimerom revna faza termodinamsko nestabilna, to privede do "sekundarne" fazne inverzije z nukleacijo in rastjo s polimerom bogate faze (**slika 1**) in z nastankom lateksa. Vzroki nestabilnosti so lahko v mešanju s polimerom revne faze in vode iz koagulacijske kopeli in nastanek ternarne sestave znotraj metastabilnega

področja B2 ("pot sestave" 2, **slika 1**). Tlak kot posledica krčenja membrane lahko potisne s polimerom revno fazo skozi spodnji del (proto)membrane v koagulacijsko kopel ali pa voda s "spodnje strani" prodre v (proto)membrano.

Z nižanjem koncentracije PSf v raztopini, iz katere pripravljamo membrano, postaja delež s polimerom revne faze večji v primerjavi z deležem s polimerom bogate faze. Na to kaže večanje količine lateksa in večje makropraznine (**slika 2**).

Nastajanje "srag" je najočitnejše nad membranami iz raztopine s 25 mas.% PSf. Pojav je slabše opazen pri membranah iz raztopine z 12,5 mas.% PSf. Nad membranami, pripravljenimi iz raztopin pod to koncentracijo, "srag" ne opazimo več. "Srage" nastopijo z zamudo nekaj sekund glede na potopitev membrane v kopel. Intenziteta pojava s časom najprej narašča, nato se zmanjšuje in končno popolnoma izgine. Merjenje termičnih učinkov tik nad nastajajočo (proto)membrano in na njej je vedno pokazalo povišanje temperature, največ za 0,5 – 1,0 K v primerjavi s temperaturo vode koagulacijske kopeli. Nastanek "srag" lahko razložimo s prehajanjem DMA iz nastajajoče (proto)membrane v koagulacijsko kopel (voda), saj imata snovi različen lomni količnik⁹. Dvig temperature nad (proto)membrano je premajhen, da bi bil lahko vzrok za vidne razlike lomnih količnikov med hladno in toplo tekočino koagulacijske kopeli.

Poskusi v epruvetah so prav tako pokazali dva različna načina fazne inverzije v okviru ternarnega sistema PSf/DMA:H₂O, ki jima sledi strjevanje s polimerom bogate faze. Prvem načinu sledi strjevanje v kompakten skupek ali kapljo polimera, drugemu pa



Slika 3: Krožnost (a) in površina (b) prereza delca diskontinuirne faze lateksa

Figure 3: Form factor (a) and an area (b) of a discontinuous phase latex particle cross-section

formiranje diskontinuirne faze lateksa. Ob dodajanju raztopine z 0,1 mas.% PSf v vodo je sistem ostajal tekoč enofazen. Nastajanje lateksa opazimo pri stiku raztopine z 1 mas.% PSf in vode. Stik vode ter raztopin s 4 mas.% PSf in z 8 mas.% PSf povzroči nastanek lateksa in večjih skupkov trdega polimera. Pri 12,5 mas.% PSf in višjih koncentracijah PSf lateks ne nastaja več ampak samo skupki trdega polimera. Dodajanje vode v raztopino polimera kaže podobno usmerjenost prehajanja lateksa v skupke polimera z višanjem koncentracije polimera v raztopini.

Lateks, ki ga opazimo pri nastajanju (proto)membrane, prav tako nastaja iz sestav z nizko vsebnostjo PSf; to je s polimerom revna faza znotraj celic in makropraznin membrane.

V epruveh opazimo "srage" ob dodajanju raztopine polimera z 0,1 in 25 mas.% PSf v vodo. Dodajanju vode v raztopino polimera pa sledi pojav "srag" pri raztopinah z 12,5, 8 in 4 mas.% PSf. Merjenje temperaturnih učinkov pokaže višanje temperature s padanjem koncentracije polimera. Tako naraste povišanje temperature od 1,5 K pri 25 mas.% PSf na 15,0 K pri 1 mas.% PSf.

Analiza posnetkov trdih delcev diskontinuirne faze lateksa je pokazala veliko krožnost (podaja skladnost opazovanega objekta z obliko kroga) (slika 3a). To kaže na tridimenzionalno rast delcev. Primerjava površin presekov delcev pokaže, da velikost delcev z nižanjem koncentracije PSf v raztopini pada (slika 3b).

4 SKLEPI

V okviru ternarnega sistema PSf/DMA:voda spremljata nastanek polimerne asimetrične porozne membrane dva morfološko različna načina strjevanja

polimera kot posledica dveh različnih načinov fazne inverzije. Prvi je nastanek celične strukture, ki daje morfologiji polisulfonske membrane njene značilnosti. Drugi pa je nastanek diskontinuirne faze lateksa. Celična struktura nastaja iz raztopin z nad 8 mas.% PSf. Samostojno nastaja lateks iz nižje koncentriranih raztopin PSf (pod 4 mas.%). Celična struktura je posledica nukleacije in rasti s polimerom revne faze, lateks pa bogate faze.

Nastanek membran iz raztopin z 8 in 12,5 mas.% PSf spremljata oba pojava. Najprej nastaja celična struktura membrane, ki ima znotraj celic in makropraznin ujeto s polimerom revno fazo, v kateri je koncentracija PSf v območju nastanka lateksa. Ko zaradi krčenja⁸ (proto)membrane prodre s polimerom revna faza v koagulacijsko kopel, nastopi "sekundarna" fazna inverzija z nastankom lateksa, ki se v koagulacijski kopeli manifestira kot disperzni sistem bele barve.

5 LITERATURA

- M. H. V. Mulder; *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, **1996**
- P. Radovanovic, S. W. Thiel, S.-T. Hwang, *J. Membrane Sci.*, **65** (1992) 213-229
- Č. Stropnik, L. Germič, B. Žerjal, *J. App. Polym. Sci.*, **61** (1996) 1821
- Č. Stropnik, L. Germič, *Polimeri*, **17** (1996) 137
- Č. Stropnik, L. Hausvald, V. Nežmah, Kovine, zlitine, tehnologije, **31** (1997) 73
- P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Coronell University Press, Ithaca and London, **1969**
- A. Tager, *Physical Chemistry of Polymers*, Mir Publisher, Moscow, **1978**
- Č. Stropnik, L. Germič, Kovine, zlitine, tehnologije, **29** (1995) 263
- Aldrich Catalogue Handbook of Fine Chemicals 1996 – 1997*, 520, Sigma – Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, **1996**