

STRJEVANJE POLIMERA V SISTEMU POLISULFON/N,N-DIMETILACETAMID/VODA IN NJEGOVA MORFOLOŠKA RAZNOLIKOST

SOLIDIFICATION OF POLYMER IN SYSTEM POLYSULFONE/N,N-DIMETHYLACETAMIDE/WATER AND ITS MORPHOLOGIC VARIETY

Vladimir Kaiser, Črtomir Stropnik

Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerze v Mariboru, Smetanova 17, 2000 Maribor, Slovenija

Prejem rokopisa - received: 1999-12-20; sprejem za objavo - accepted for publication: 2000-02-15

Preučevali smo mokro fazno inverzijo ternarnega sistema polisulfon/N,N-dimetilacetamid/voda (PSf/DMA/voda) z namenom poglobiti razumevanje mehanizma nastajanja polimernih asimetričnih poroznih membran. Morfologije presekov membran smo preučevali z vrstično elektronsko mikroskopijo, sam proces fazne inverzije pa smo opazovali z merjenjem motnosti membranotvornega sistema med procesom nastajanja membrane. Spreminjanje vsebnosti polimera v raztopini (PSf/DMA) in debeline njenega nanosa povzroči v procesu mokre fazne inverzije poleg nastanka polimernega lateksa formiranje morfološko različnih membran. Nastanejo membrane s celično, dvozvezno in krogljčasto zrnatno morfologijo. Njihov nastanek lahko predstavimo s "potmi sestave" v ternarnem faznem diagramu polimer/topilo/netopilo in pojasnimo z različnimi načini fazne inverzije.

Ključne besede: polisulfonske asimetrične porozne membrane, mokra fazna inverzija, načini fazne inverzije, morfologija

Wet phase inversion of a ternary system polysulfone/N,N-dimethylacetamide/water (PSf/DMA/water) was studied with intention to enhance the understanding of the mechanism of polymeric asymmetric porous membranes formation. Membranes cross-sections were investigated with scanning electron microscopy and the phase inversion process was observed by turbidity measurement of membrane forming system during the membrane formation process. Changing of polymer content in a PSf/DMA solution and thickness of cast layer cause the formation of a polymer latex and morphologically different membranes during the process of wet phase inversion. Membranes with cellular, bicontinuous and bead-like morphology are formed. Their formation can be presented in ternary phase diagram polymer/solvent/nonsolvent by "composition paths" and explained by different modes of phase inversion.

Key words: polysulfone asymmetric porous membranes, wet phase inversion, formation mechanism, modes of phase inversion, morphology

1 UVOD

Polimerne membrane se uporabljajo za vrsto separacijskih procesov. Uporabnost polisulfona (PSf) za izdelavo membran je že dolgo poznana¹⁻³, še posebej za pripravo mikrofiltracijskih in ultrafiltracijskih membran.

Običajen postopek priprave PSf membran je mokra fazna inverzija^{2,4-10}, ko tanko plast raztopine polimera potopimo v koagulacijsko kopel, v kateri je netopilo za polimer. Na lastnosti polimerne membrane tako poleg polimera (PSf) vpliva tudi topilo, kot na primer N,N-dimetilformamid (DMF), N,N-dimetilacetamid (DMA), dimetilsulfoksid (DMSO), morfolin (MP), N-metilpirolidinon (NMP) itd., ter netopilo za polimer, kot na primer voda, metanol, propanol itd.

Separacijske lastnosti membrane so v veliki meri odvisne od njene morfologije, ki je posledica mehanizma nastanka. Zato je mnogo študij posvečeno mehanizmu nastanka PSf membran v okviru različnih ternarnih sistemov polisulfon/topilo/netopilo. Tako študija Wijmansa in sodelavcev⁶ zajema ternarna sistema PSf/DMA/voda in PSf/NMP/voda. Podobno delo na sistemu PSf/DMF/voda so opravili tudi Broens in sodelavci⁷. Ti

dve deli opisujeta formiranje PSf membran s fazno inverzijo na način nukleacije in rasti s polimerom revne faze. Radovanovic in sodelavci⁸ so za ternarni sistem PSf/DMA/propanol izvedli izračun poti sestave z difuzijskim modelom prenosa snovi za zgodnje obdobje fazne inverzije. Raziskava sistema PSf/DMA/voda, ki jo je opravila skupina Raya in sodelavcev¹¹, pa je prispevala k oblikovanju teorije o nastanku makropraznin. Če povzamemo, so omenjene raziskave pokazale, da imajo polisulfonske membrane, pripravljene s postopkom mokre fazne inverzije, celično morfologijo, velikokrat pa ima celična morfologija vključene tudi makropraznine.

Pri našem delu smo nadaljevali¹² preučevanje ternarnega sistema PSf/DMA/voda. Spreminjali smo vsebnost polimera v izhodni raztopini PSf/DMA in debelino nanosa raztopine polimera. Delo je zajelo tudi koncentracijsko področje pod 10 mas.% PSf v DMA, ko nastajajo membrane, ki niso uporabne za separacijske procese. Opazovali smo morfološke značilnosti vseh nastalih membran. Nastanek membran z različno morfologijo in polimernega lateksa smo interpretirali v ternarnem faznem diagramu PSf/DMA/voda s potmi sestave in z različnimi načini fazne inverzije.

2 EKSPERIMENTALNI DEL

Uporabljali smo polisulfon (PSf) Aldrich (18,224-3) s povprečno relativno molekulsko maso 22 000. Kot topilo za polimer smo uporabili N,N-dimetilacetamid (DMA) (Riedel-de Haën (60145)), kot netopilo pa deionizirano vodo.

Raztopine PSf v DMA koncentracij 4, 5, 6, 7,5, 10, 12,5, 18 in 25 mas.% smo pripravili s tehtanjem polimera in topila ter naknadnim mešanjem (24 - 48 h) do nastanka bistre raztopine.

Različno koncentrirane raztopine PSf/DMA smo nanesli na brušeno stekleno ploščo z nožem z natančno dimenzionirano režo (80 μm , 150 μm , 250 μm , 300 μm)^{13,14}. Stekleno ploščo z raztopino polimera smo nato potopili v koagulacijsko kopel, napolnjeno z deionizirano vodo. Med formiranjem protomembrane smo s fotouporom merili začetek in rast intenzitete motnosti, ki smo jo opazovali kot funkcijo časa^{5,8}. Po 10 min smo protomembrano prenesli v kad z večjo količino vode in jo tam ob mešanju vode pustili od 24 do 48 h.

Vzorci membran smo sušili med filter papirji vsaj 48 h, jih nato v tekočem dušiku zlomili, fiksirali na nosilec in jih sušili naslednjih 24 ur; nato smo na njih neparili zlato in jih preiskali z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM; JEOL JSM-840A). Tako smo opazovali morfologijo preseka membran ter pripravili vrsto posnetkov.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Po potopitvi tanke plasti raztopine polisulfon/N,N-dimetilacetamid (PSF/DMA) v koagulacijsko kopel (voda) se začne na fazni meji med raztopino polimera in kopeljo prenos vode v plast raztopine polimera in topila v koagulacijsko kopel. Fronta sedaj trikomponentnega sistema PSf/DMA/voda se v tanki plasti pomika proti njenemu spodnjemu delu¹⁵. Prenos snovi tako poteka pravokotno glede na fazno mejo med raztopino in koagulacijsko kopeljo. Način spremembe sestave binarne raztopine v ternarni membranotvorni sistem imenujemo pot sestave in jo lahko shematsko prikažemo na ternarnem faznem diagramu polimer/topilo/netopilo. Ko doseže pot sestave termodinamsko metastabilno oziroma nestabilno področje znotraj vrzeli mešljivosti (vrzel v enofaznem področju, kjer ni mešljivosti in ga omejuje binodala; področje dveh faz), so izpolnjeni termodinamski pogoji za začetek fazne inverzije.

Med procesom fazne inverzije poteka prenos snovi v vseh smereh znotraj tanke plasti ternarnega membranotvornega sistema. Nastaneta dve fazi, s polimerom bogata faza in s polimerom revna faza, s čimer sistem zniža Gibbsovo prosto energijo. S strditvijo s polimerom bogate faze nastane protomembrana. Ko iz nje izperemo vso, s polimerom revno fazo, dobimo membrano. Iz raztopin, v katerih je delež PSf v DMA pod 10 mas.%, nastanejo membrane, ki niso uporabne za separacijske

processe zaradi njihove krhkosti in poškodb, ki nastanejo med pripravo. Vendar je preučevanje tudi takšnih membran potrebno zaradi popolnejšega poznavanja procesov mokre fazne inverzije v ternarnem sistemu PSf/DMA/voda.

3.1 Proces fazne inverzije

Fazno inverzijo v sistemu PSf/DMA/voda smo preučevali z merjenjem motnosti nastajajoče protomembrane; ta postaja motna zaradi sipanja svetlobe na fazni meji med nastajajočima fazama.

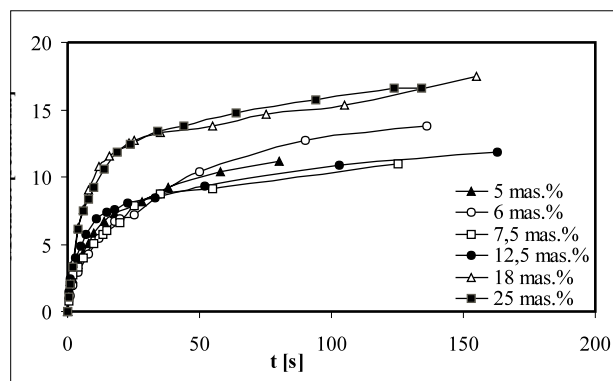
Na **sliki 1** je prikazan časovni potek motnosti med nastajanjem različnih protomembran. Značilen je takojšen nastop motnosti, ko pride do stika raztopine polimera s koagulacijsko kopeljo. To pomeni, da nastopi fazna inverzija skoraj trenutno po potopitvi tanke plasti raztopine polimera v koagulacijsko kopel. Druga značilnost krivulj na **sliki 1** je hitro naraščanje motnosti (naklon krivulje), kar pomeni, da fazna inverzija poteka z veliko hitrostjo.

Meritve motnosti pri nastajanju membran, pripravljenih iz raztopin pod 10 mas.% PSf v DMA, niso zanesljive v kvantitativnem smislu zaradi poškodb, ki nastanejo zaradi nekontroliranih in silovitih procesov fazne inverzije.

3.2 Morfologija presekov membran (SEM)

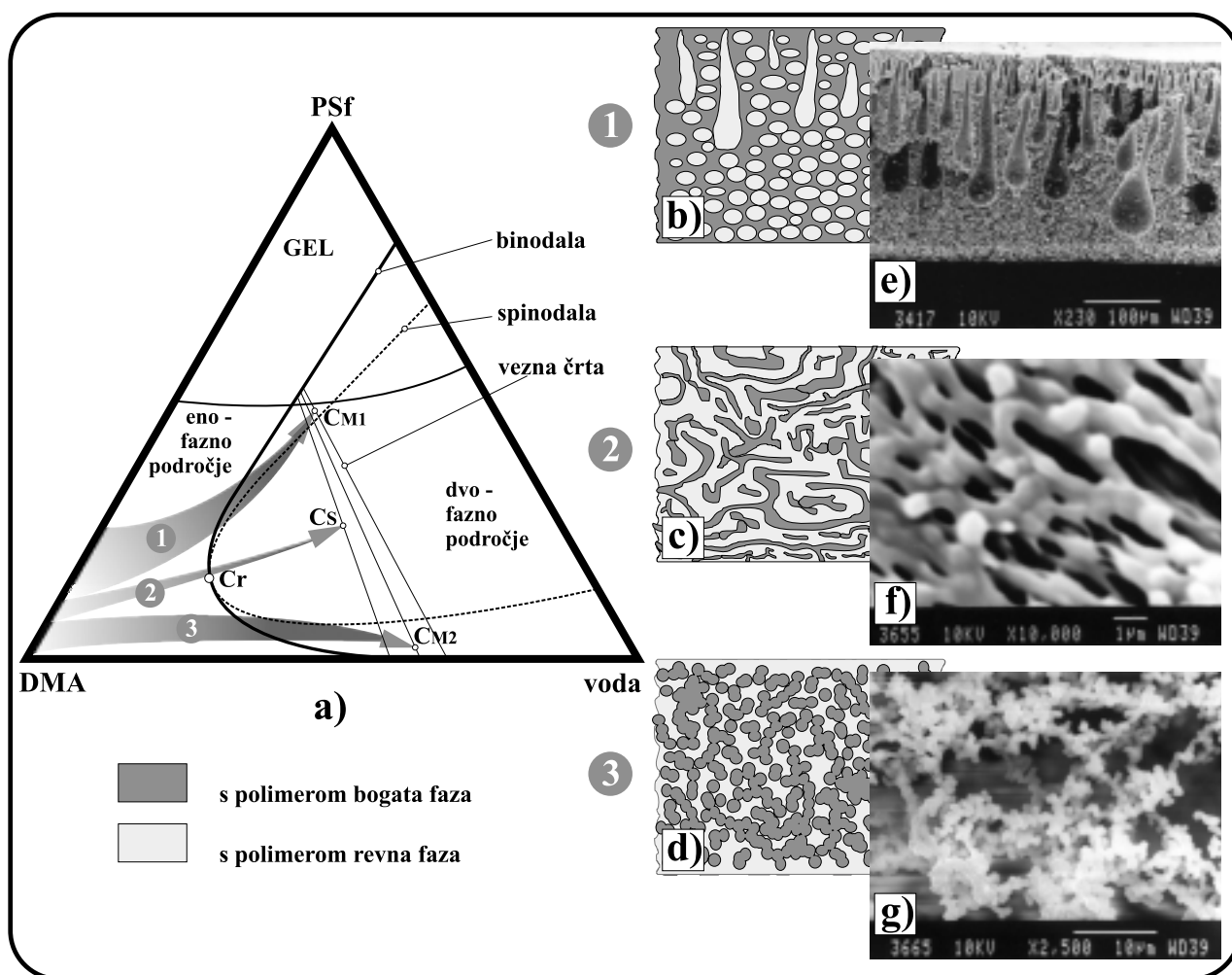
Slike presekov membran, narejene z vrstično elektronsko mikroskopijo (SEM), prikazujejo značilnosti njihove morfologije; na tej osnovi sklepamo o načinu fazne inverzije, ki poteka med nastankom membrane. Do sedaj je bila v ternarnem sistemu PSf/DMA/voda predstavljena večinoma le celična morfologija⁶⁻⁸. V našem delu pa smo preučevali tudi dosti manj poznano dvojezno in krogljčasto zrnato morfologijo, ki dajeta skupaj s celično celovitejšo sliko o ternarnem sistemu PSf/DMA/voda.

Membrane, pripravljene iz raztopin z vsebnostjo PSf v DMA med 7,5 mas.% in 30 mas.%, imajo celično



Slika 1: Časovna odvisnost motnosti za sistem PSf/DMA/voda; debelina nanosa je 300 μm

Figure 1: Time dependences of turbidity for PSf/DMA/water systems; nominal cast thickness is 300 μm



Slika 2: a) Shema različnih poti sestave v ternarnem faznem diagramu PSf/DMA/voda. Shematski slike različnih morfologij PSf membran: b) celična; c) dvovezna; d) krogljičasto zrnata. SEM različnih morfologij PSf membran: e) celična (25 mas.%/300 µm); f) dvovezna (6 mas.%/250 µm); g) krogljičasto zrnata (5 mas.%/250 µm)

Figure 2: a) A scheme of different "composition paths" in ternary phase diagram PSf/DMA/water. Schematic pictures of different PSf membranes: b) cellular; c) bicontinuous; d) bead-like. SEM of different PSf membrane morphologies: e) cellular (25 mas.%/300 µm); f) bicontinuous (6 mas.%/250 µm); g) bead-like (5 mas.%/250 µm)

morfologijo. Kaže se kot množica samostojnih in nepovezanih okroglastih praznin - celic v matrici strjenega polimera. Membrane imajo v celično morfologijo vključene makropraznine (slika 2b in e), ki pa niso predmet obravnave.

Pri nastanku membrane s celično morfologijo poteka pot sestave od osi polimer/topilo do sestave C_{M1} v metastabilnem področju, bogatejšem s polimerom glede na kritično točko (Cr) (slika 2a); pot sestave 1). Ternarne sestave metastabilnega področja med binodalo in spinodalo so stabilne glede na koncentracijske fluktuacije, ki ne dosegajo termodinamsko ravnotežne sestave s polimerom revne faze, predstavljene s presečiščem vezne črte skozi točko C_{M1} in binodale na nasprotni strani vrzeli mešljivosti. Koncentracijske fluktuacije, ki dosežejo to sestavo, pa so ireverzibilne in povzročijo nastanek stabilnih jeder s polimerom revne

faze. Nadaljnja rast teh jeder s konstantno sestavo pomeni prenos topila in netopila proti koncentracijskemu gradientu (z mesta z nižjo koncentracijo na mesto z višjo) v rastoče jedro ter prenos polimera stran od jedra, prav tako proti koncentracijskemu gradientu. Z rastjo jeder se tako delež polimera v okolici jeder zvišuje: nastaja druga faza, ki je bogatejša s polimerom, kot ternarna sestava C_{M1} , pri kateri se je začel opisani način fazne inverzije. Sprememba sestave te faze poteka v smeri termodinamsko stabilne in ravnotežne sestave, ki jo predstavlja presečišče vezne črte skozi točko C_{M1} in binodale na isti strani vrzeli mešljivosti, kot sestava C_{M1} . Ta način fazne inverzije imenujemo nukleacija in rast s polimerom revne faze. Proces se zaustavi, ko se s polimerom bogata faza strdi, kar občutno zmanjša mobilnost s polimerom bogate faze, in ustavi rast jeder s polimerom revne faze; ni pa nujno, da s polimerom

bogata faza doseže svojo termodinamsko stabilno sestavo. Nastala morfologija je mehansko trdna s polimerom bogata faza okoli kapljic s polimerom revne faze. To je celična morfologija.

Membrane, pripravljene iz raztopin s 6 in 7,5 mas.% PSf v DMA, kažejo drugačno morfologijo od celične (**slika 2c in f**). Takšno morfologijo imenujemo dvo-zvezna in zanjo je značilna tridimenzionalna povezanost strjenega polimera in tridimenzionalna povezanost praznega prostora. V primeru nastanka membrane z dvozvezno morfologijo poteka pot sestave od osi polimer/topilo do sestave C_S v nestabilnem področju znotraj spinodale (**slika 2a**; pot sestave 2). Vsaka koncentracijska fluktuacija znotraj tega nestabilnega področja je ireverzibilna. Sestava C_S se postopno spreminja v smeri nastanka dveh novih ravnotežnih faz, katerih sestavo določata presečišči vezne črte skozi točko C_S in binodale na obeh straneh vrzeli mešljivosti. Takšen način fazne inverzije imenujemo spinodalna fazna inverzija^{10,16}. Tudi v opisanem načinu fazne inverzije se snov prenaša proti koncentracijskemu gradientu. Fazna inverzija se konča s strditvijo s polimerom bogate faze; do tega lahko pride pred vzpostavitev termodinamskega ravnotežja med nastajajočima fazama. Nastali mehansko trdna s polimerom bogata faza kakor tudi s polimerom revna faza imata vsaka zase notranjo tridimenzionalno povezanost; to je dvozvezna morfologija.

Priprava membran iz raztopin z deležem PSf v DMA pod 6 mas.% rezultira v krogličasto zrnati morfologiji membrane ali pa v nastanku lateksa polimera. O krogličasto zrnati morfologiji govorimo, če so kroglice strjenega polimera povezane med seboj v tridimenzionalno strukturo (**slika 2d in g**). Lateks polimera so kroglice strjenega polimera dispergirane v tekočini. V obeh primerih vodi do nastanka navedenih struktur način fazne inverzije z nukleacijo in rastjo s polimerom bogate faze. Pri nastanku obeh struktur poteka pot sestave od osi polimer/topilo do sestave C_{M2} v metastabilnem področju, revnejšem s polimerom glede na kritično točko (C_r) (**slika 2a**; pot sestave 3). V tem primeru nukleira s polimerom bogata faza s sestavo, ki jo predstavlja presečišče vezne črte skozi točko C_{M2} in binodale na nasprotni strani vrzeli mešljivosti. Sestava s polimerom revne faze pa se postopno spreminja v smeri, ki jo ponazarja presečišče vezne črte skozi C_{M1} in binodale ter leži na isti strani vrzeli mešljivosti kot sestava C_{M1} . Fazna inverzija se ustavi zaradi strditve s polimerom bogate faze. V krogličasto zrnati morfologiji so tako kroglice s polimerom bogate faze "zlepljene" v tridimenzionalno strukturo. Lateks polimera pa nastane, ko so posamezne kroglice s polimerom bogate faze dispergirane v tekoči s polimerom revni fazi.

3.3 Kombinacija načinov fazne inverzije

V prejšnjem poglavju smo predstavili nastanek morfologije membran glede na en sam način fazne

inverzije. V primeru celične morfologije (**slika 2e**) je nukleacija in rast s polimerom revne faze edini proces fazne inverzije. Vendar morfologiji, predstavljeni na **sliki 2f in g** nedvomno kažeta, da lahko poteče fazna inverzija s kombinacijo njenih načinov.

Na **sliki 2f** je prikazana dvozvezna morfologija, v katero so vključene kroglice s polimerom bogate faze. Predpostavljamo, da dvozvezna morfologija nastane s spinodalnim razmešanjem. Ker ni dosežena termodinamsko stabilna sestava s polimerom revne faze, gre ta skozi sekundarni proces fazne inverzije, tokrat z nukleacijo in rastjo s polimerom bogate faze. Primarno nastala s polimerom bogata faza rabi kot nukleacijska površina sekundarnega procesa.

Podobno lahko razložimo trodimenzionalno povezanost kroglic v krogličasto zrnati morfologiji (**slika 2g**). Zaradi velike poroznosti morfologije ni verjetno, da bi kroglice med procesom strjevanja povezala tlačna sila (stisnjeni lateks). Verjetnejša je sekundarna heterogena nukleacija in rast s polimerom bogate faze na površini dvozvezne morfologije, ki je predhodno nastala s procesom spinodalne fazne inverzije. Velika gostota kroglic prekrije primarno nastalo dvozvezno morfologijo.

Nastanku morfologij s **slik 2f in g** botruje kombinacija primarnega spinodalnega načina fazne inverzije in sekundarne nukleacije in rasti s polimerom bogate faze. Kljub enakemu mehanizmu nastanka pa opazimo velike razlike obeh. To je posledica različnih poti sestave (**slika 2a**; pot sestave 2 in 3), ki povzročita različen obseg primarnega in sekundarnega načina fazne inverzije. Pri nastanku dvozvezne morfologije (**slika 2f**) je bistveno večji obseg spinodalne fazne inverzije in so zato kroglice, ki nastajajo s nukleacijo in rastjo s polimerom bogate faze, redke. Krogličasto zrnata morfologija (**slika 2g**) pa kaže bistveno večji obseg nukleacije in rasti s polimerom bogate faze, kot pa je obseg spinodalne fazne inverzije.

4 SKLEPI

V ternarnem sistemu polimer/topilo/netopilo predvideva teorija tri načine fazne inverzije. V literaturi^{6-8,11} je bilo najti v okviru ternarnega sistema PSf/DMA/voda večinoma le celično morfologijo, ki je posledica načina fazne inverzije z nukleacijo in rastjo s polimerom revne faze ter nadaljnje strditve matrice s polimerom bogate faze. V našem delu smo pokazali tudi obstoj dvozvezne morfologije, ki je posledica spinodalnega načina fazne inverzije, in krogličasto zrnate morfologije, ki je posledica nukleacije in rasti s polimerom bogate faze. Poseben primer zadnjega procesa nastaja lateks polimera.

Pokazali smo tudi, da je lahko morfologija polisulfonske membrane kombinacija dveh načinov fazne inverzije. Prisotnost kroglic na dvozvezni morfologiji in tridimenzionalno povezanost krogličasto zrnate morfo-

logije lahko razložimo s kombinacijo primarne spinodalne fazne inverzije ter sekundarne heterogene nukleacije in rasti s polimerom bogate faze.

5 LITERATURA

- ¹ S. Sourijajan, T. Matsuura, *Reverse Osmosis and Ultrafiltration*, American Chemical Society, Washington, D.C.; **1985**
- ² M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1992**
- ³ P. M. Bungay, H. K. Lonsdale, M. N. de Pinho, *Synthetic Membranes: Science, Engineering and Application*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, **1986**
- ⁴ H. Strathmann, K. Kock, P. Amar, *Desalination*, **16** (1975) 179
- ⁵ A. J. Reuvers, *Membrane formation diffusion induced demixing processes in ternary polymeric systems*, Ph. D. Thesis, Twente University of Technology, The Netherlands, **1987**
- ⁶ J. G. Wijmans, J. P. B. Baaij, C. A. Smolders, *J. Memb. Sci.*, **14** (1983) 263
- ⁷ L. Broens, F. W. Altena, C. A. Smolders, *Desalination*, **32** (1980) 33
- ⁸ P. Radovanovic, S. W. Thiel and S.-T. Hwang, *J. Memb. Sci.*, **65** (1992) 213
- ⁹ I. M. Wienk, R. M. Boom, M. A. M. Beerlage, A. M. W. Bulte, C. A. Smolners, H. Strathmann, *J. Memb. Sci.*, **113** (1996) 361
- ¹⁰ S. A. McKelvey, W. J. Koros, *J. Memb. Sci.*, **112** (1996) 29
- ¹¹ J. Ray, W. B. Krantz, R. L. Sani, *J. Memb. Sci.*, **23** (1985) 155
- ¹² V. Kaiser, Č. Stropnik, *Kovine, zlit. tehnol.*, **33** (1999) 215
- ¹³ C. Stropnik, L. Germic, B. Zerjal, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61** (1996) 1821
- ¹⁴ Č. Stropnik, L. Germič, *Polimeri*, **17** (1996) 137
- ¹⁵ A. J. McHugh, D. C. Miller, *J. Memb. Sci.*, **105** (1995) 121
- ¹⁶ T. S. Chung, S. K. Teoh, *J. Memb. Sci.*, **130** (1997) 141