

ПРИМЕНЕНИЕ МЕМБРАН ДЛЯ ОБРАБОТКИ ФЛУИДОВ (ПОТОКОВ)

2. МОРФОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ

Ключевые слова: полимерные мембраны, классификация, структура.

Рассмотрены классификация и морфология полимерных мембран, применяемых для процессов разделения жидких сред. Отражены особенности химического строения полимерных соединений, применяемых для изготовления мембран и области их практического применения.

Keywords: polymer membranes, classification, structure.

We consider the classification and morphology of the polymer membranes used for separation processes of liquid media. The features of the chemical structure of the polymer compounds used for the manufacture of membranes and their practical application.

В продолжение [1] в настоящей работе представлен краткий обзор различных характеристик полимерных материалов, а так же их влияние на структуру и свойства полимерных мембран.

Свойства и рабочие характеристики мембран в большей степени зависят от структуры и свойств материала, из которого они выполнены. В большинстве случаев для производства ультрафильтров применяются различные полимеры. Приведено описание химического состава и пространственного распределения органических макромолекул, необходимых для их характеристик:

- строение полимерной цепи;
- конфигурации;
- структура.

Тип цепи дает информацию о химическом строении макромолекул, мономерных звеньев, функциональных групп, атомов и связей, а также порядок их соединения в полимерной цепи (рис. 1).

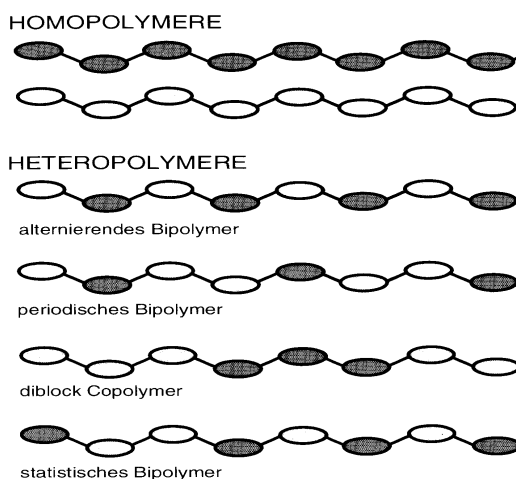


Рис. 1 - Некоторые примеры линейной цепочки полимерных соединений

Информация о полимерной цепи позволяет с большой точностью определить последовательность соединения и пространственное расположение элементов в макромолекулах.

Выделяются два основных типа полимеров:

- гомополимеры, полимерная цепь которых состоит из соответствующих мономеров;
- гетерополимеры, полимерная цепь которых состоит из двух или более типов мономерных звеньев.

Неправильные цепи, состоящие из различных мономеров, образуют полимеры, соответственно, с различным типом конфигурации (рис. 2).

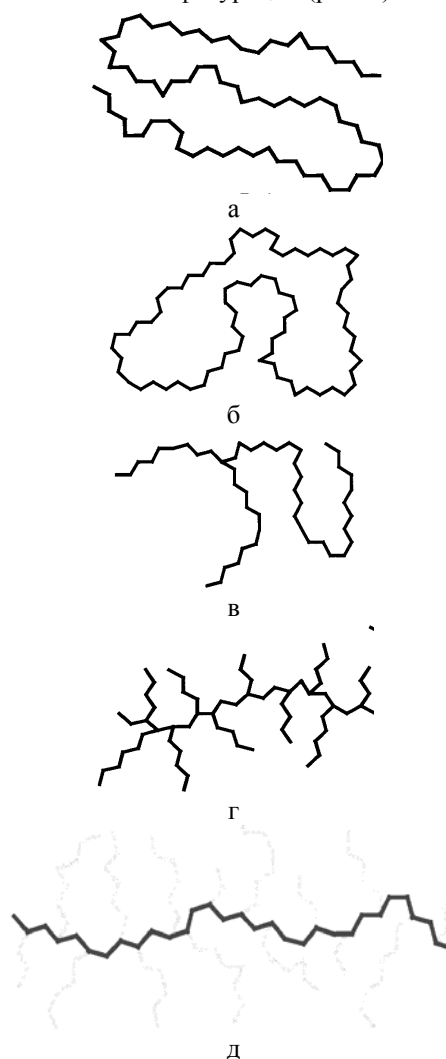


Рис. 2 - Виды полимерных цепей: а) линейная; б) циклическая; в) «звезда»; г) однородная; д) неоднородная

Если две полимерные цепи отличаются только расположением своих мономеров, они являются изомерами. Последние имеют тот же состав, но различные свойства. В дополнение к линейным полимерам имеются полимеры с более разветвленной цепью или циклической. Когда главные и боковые цепи состоят из идентичных мономеров, полимеры являются однородными, если они состоят из различных мономеров, речь идет о гетерогенных полимерах.

Конфигурация макромолекулы показывает пространственное расположение заместителей по отношению к основной полимерной цепи и присоединение компонентов мономеров. Высокомолекулярные соединения, которые имеют ту же последовательность взаимосвязанных, но различных позиций заместителей, называются стереоизомерами. Молекулярная структура дает информацию о возможных конформациях макромолекулы. Различают микроконформации (в расчете на молекулу) и макроконформации (полимолекулярные). Микроконформации зависят, в основном, от типа цепи, температуры и влияния соседних молекул.

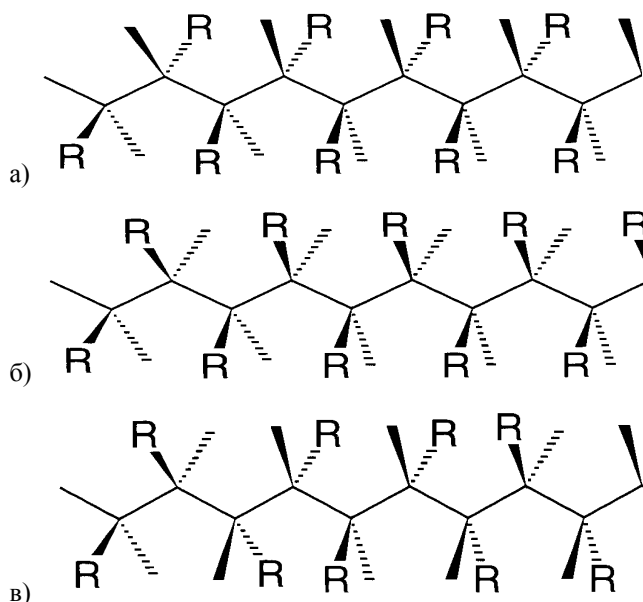


Рис. 3 - Конфигурация полимерных соединений (идеализированных): а) изополимеры; б) симметричные полимеры; в) асимметричные полимеры

Структурные свойства полимеров зависят не только от свойств отдельных молекул, но и от взаимодействия между отдельными макромолекулами. Между полимерными цепями существуют первичные силы взаимодействия, выражающиеся ковалентной связью (с трехмерным разветвленном сетей, таких как природный пептидогликан) или вторичных сил взаимодействия. Числом ковалентных связей можно управлять в процессе производства полимеров. Например, цифры 3-5 показывают влияние двух различных концентраций инициаторов в процессе образования структурной сети полимеров, из которой состоит пористая мембрана, полученная при разложении полиакриловой кислоты (5 масс. %). Данный

процесс называется радикальной полимеризацией. Когда инициатор более концентрированный, степень фибриллизация выше, что приводит к образованию большего числа молекул, связанных ковалентными связями (рис. 4). В некоторых случаях вышеназванный эффект может быть достигнут за счет увеличения температуры.

Вторичные силы взаимодействия относятся к более слабым химическим связям (с энергией менее 35 КДж/моль), таким как:

- водородные связи;
- электростатические силы взаимодействия (дипольные силы);
- Ван-дер-Ваальсовы силы взаимодействия (дисперсионные силы).

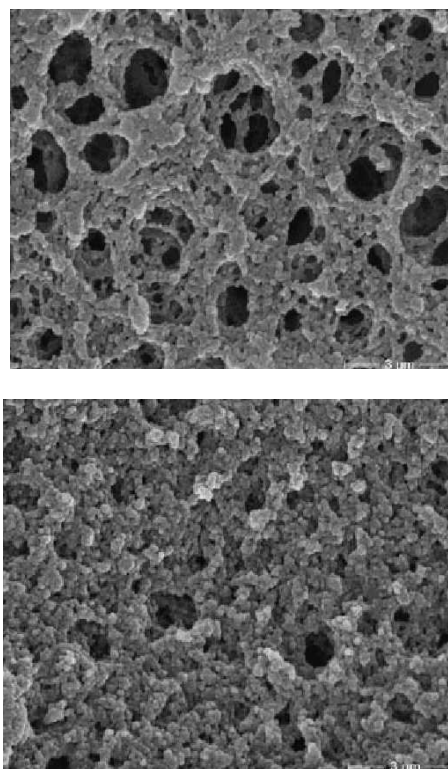


Рис. 4 - REM изображения мембран, приготовленных с различным количеством инициатора [2]

Фибриллизация молекул полимера достигается за счет протекания химических реакций или путем добавления вспомогательных веществ, молекулы которые связаны ковалентно. Ковалентность связанных молекул может быть достигнута путем облучения с высокой энергией излучения (плазмомодификация). Степень фибриллизации является важным параметром, характеризующим поведение полимеров. Данный показатель свидетельствует о плотности полимерных сеток. Более плотные полимерные сетки менее восприимчивы к тепловым, химическим и механическим воздействиям. Структурное поведение менее плотных полимерных сеток, однако, определяется вторичными силами взаимодействия. Последние являются более многочисленными и, следовательно, сильнее. Например, прочность водородных связей сопоставима с ковалентной, что приводит к очень сильному сшиванию мак-

ромолекул полимеров. Данное обстоятельство обеспечивает нерастворимость некоторых полимеров в определенных растворителях (например, целлюлоза и полиамиды нерастворимы в воде).

Два других важных структурных свойства полимеров - температура отверждения или температура «стеклования» и кристаллизации, которые определяются свойствами отдельных микроскопических образований полимера. По определению, температурой отверждения или «стеклования» является температура, выше которой аморфные или частично кристаллизованные или жидкие гомополимеры переходят в упругие твердые или стеклянные формы. Причина названного явления заключается в изменении броуновского молекулярного движения и, как следствие, в замораживании или плавлении полимера. При расплаве несвязанные элементы полимерной цепи находятся в постоянном движении. Кроме конвекции и диффузии цепь полимера выполняет и круговые движения. Когда температура снижается, способность сегментов для перемещения снижается и полимер становится более хрупким. Температура отверждения или «стеклования» зависит не только от типа полимера, но и от скорости охлаждения (кинетический эффект), следовательно, для одного и того же полимера, она может принимать различные значения. В расплавленном состоянии молекулы цепи не занимают определенного порядка, но в процессе стеклования они располагаются в определенной конфигурации (кристаллической решетке). Однако даже при самых благоприятных условиях невозможно добиться полной группировки молекул в кристаллической решетке, остается небольшое количество аморфных кристаллов, т. е. решетка кристаллизуется частично (см. рис 5). Количество кристаллической фазы полимерной цепи определяет степень кристаллизации [3].

Температура отверждения или «стеклования» и степень кристаллизации зависит не только от молекулярной структуры полимера, но также от типа и способа расположения полимера. Нефибрилизованные молекулы вступают во многие побочные реакции, которые разрушают их молекулярную структуру и приводят к кристаллизации аморфного полимера, как структуры, а не к виду кристаллической решетки.

Наиболее часто производятся аморфные полимеры, потому что последние имеют стабильную структуру и легко изготавливаются, быстро понижая их температуру до их замораживания. Но аморфная масса при стекловании является термодинамически неустойчивой. Изготовленные из этих полимеров мембраны изменяются при сезонных воздействиях. При любом снижении или повышении температуры в мембране молекулы перестраиваются, что ведет к изменениям свойств мембран (в данном случае, изменяется проницаемость и селективность мембран).

Степень кристаллизации полимера сильно влияет на проницаемость и селективность плотных мембран. Как правило, с увеличением степени кристаллизации селективность увеличивается, а проницаемость уменьшается. По сравнению с полимерами с кристаллическими решетками, в полимерах с аморфной структурой остается много пробелов меж-

ду полимерными цепями, что приводит к повышению проницаемости полимера. По данным рис. 5 очевидно, что плотность различных полимеров зависит от степени кристаллизации. С увеличением последней и, соответственно, плотности полимера, проницаемость снижается, потому что кристаллическая структура понижает растворимость и проницаемость аморфных полимеров.

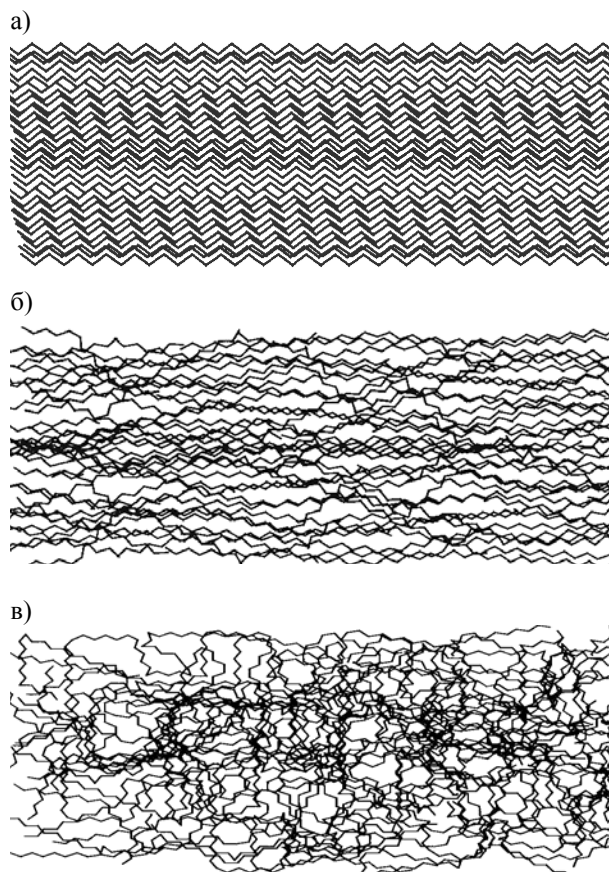


Рис. 5 - Схематическое изображение: а) кристаллических; б) полукристаллических и в) аморфных структур полимеров, состоящих из примерно равного количества полимерных цепей. Формирование кристаллических структур может быть как внутри, так и снаружи молекул

Расположение полимерных цепей в аморфных кристаллах также определяется пространственной ориентацией полимеров. Как видно, в полукристаллических структурах наибольшее количество полимерных цепей расположено горизонтально и очень небольшое количество - перпендикулярно по отношению к основной полимерной цепи. Когда полимеры подвергаются воздействию температур выше точки затвердевания, происходит переход полимерных цепей от перпендикулярного к горизонтальному направлению и формирование микрополостей, увеличивающих проницаемость полимерных мембран.

Было установлено, что температура кристаллизации и затвердевания определяется химической и термодинамической стабильностью мембран. Показано, что при повышении температуры выше температуры кристаллизации и затвердевания, проницаемость мембран уменьшается. Следовательно, необходимо идти на компромиссы стабильности и прони-

цаемости мембран. Другой важной особенностью является «разбухание» полимеров. Когда мембрана достаточно время контактирует с разделяемыми смесями, она может поглотить часть из них. Когда пропускаемые компоненты содержат такие же фазы, как и фазы полимера или имеют те же свойства, что и полимерные компоненты, например, неполярные (полипропилен и этан) или полярные (ацетат целлюлозы и вода), значительное количество компонентов поглощается и мембрана набухает.

Вследствие поглощения компонентов свойства полимера изменяются, температура кристаллизации и затвердевания увеличивается, что делает полимер еще более нестабильным. Коэффициент диффузии экспоненциально возрастает с увеличением объема поглощенных веществ.

Коэффициент диффузии веществ в полимере с различным диапазоном температур отверждения может изменяться в очень широких интервалах (например, коэффициент диффузии бензола в полидиметилсилоксане составляет около 10^{-9} м²/с, а в поливинилацетате - 10^{-19} м²/с).

Органические асимметричные мембраны

Требование для прохождения максимально возможного количества потока через мембрану, определяет толщину селективного слоя последней. Плотные гомогенные полимерные пленки могут очень эффективно разделять различные смеси газов и жидкостей. Однако, из-за большой толщины (20 – 200 мкм) они имеют очень низкую проницаемость. В то же время, такие мембраны нельзя изготавливать в виде достаточно тонких (~ 0,1–1 мкм) гомогенных пленок с повышенной проницаемостью из-за потери в столь тонких пленках механической прочности. Чем тоньше мембрана, тем выше ее пропускная способность и наоборот, чем толще селективный слой, тем меньше пропускная способность. Названное соотношение определяет эффективность мембраны, которая могут быть как органического, так и неорганического происхождения [4].

В настоящее время чрезвычайно тонкие мембраны, в основном, состоят из нерегулярных структур. Такие мембраны включают тонкий слой, под которым находится пористый слой для поддержки. Поддерживающий материал служит в качестве носителя для активного (рабочего) слоя и дает механическую стабильность и на свойства мембранного разделения практически не влияет (рис. 6).

Комплексные фазы инверсии асимметричных мембран производятся из смеси однородных полимеров, т.е. оба слоя мембраны сделаны из одного и того же материала полимера, но с разными размерами пор. К уже собранной асимметричной мембране добавляется однородный тонкий микропористый слой полимера.

Так называемые «комплексы» мембран позволяют селективное комбинирование различных слоев и пористых носителей. Цель этой комбинации заключается в достижении большей селективности и прохождении больших количеств разделяемого вещества. Оба типа мембран могут быть выполнены в виде пористой или плотной мембраны. В дополнение

к этим двум классическим типам мембран, вырабатываются другие типы последних, такие как многослойные сложные мембраны или неорганические мембраны, наполненные полимером и применяемые в технике.



Рис. 6 - Структура асимметричных органических мембран

Гетерогенные мембраны как сочетание органических и неорганических материалов (смешанные мембранные матрицы)

Активный слой полимерной пленки включает в себя частицы цеолита или ультра- и микропористых частиц (пористые углеродные сита) в качестве наполнителя. Такие мембраны также называются смешанными мембранами. Частицы наполнителя диспергируются в полимерном расплаве во время его производства, поэтому они входят в состав матрицы полимера с активным разделительным слоем.

Цеолитные мембраны и мембраны со смешанными матрицами можно отнести к плотным мембранам. Как и в случае полимерных мембран, здесь так же имеются подходы. Чтобы предсказать и определить проницаемость мембран использовали "вычислительную химию" и "молекулярное моделирование". Избирательность и размер проходящего потока через смешанные мембранные матрицы определяется неоднородностью материала-наполнителя, что приводит к появлению трещин между частицами неорганического компонента и полимером, способствующее формированию селективного слоя и взаимодействию различных кристаллов цеолита.

Асимметричные керамические мембраны

Асимметричные керамические мембраны являются основными представителями неорганических мембран. Они имеют анизотропную слоистую структуру. Старые мембраны состоят из двух, трех - до пяти слоев, в зависимости от их применения. Основное различие между старой и новой асимметричной мембраной состоит в обеспечении условий для легкого прохождения жидкости через поры мембран, которые, позволяют выработке более тонкого активного слое при том же размере пор.

Маленький поддерживающий слой имеет несколько миллиметров толщину и размер поры 1-10 мкм. Над ним есть промежуточный слой, толщиной от 10 до 100 мкм, а размер пор - от 50 до 100 нм. Эти

мембраны могут быть использованы для микро- и ультрафильтрации. Промежуточный слой предотвращает беспорядок в порах слоя-носителя, которые закупориваются. Реальные размеры поддерживающего слоя по линии слоя очень малы – толщина менее 1 мкм и имеют размер пор 2-50 нм.

При новых активных слоях для нанофильтрации и первапорации размеры пор достигают размеров до 0,4-0,9 нм. Разделительные свойства этих микропористых мембран можно сравнить с беспористой диффузионной мембраной.

Наиболее распространенные мембраны производятся из коллоидной соли, как правило, щелочных металлов, которые гидролизуются в избытке воды и формирование нанодиспергированных частиц достигается путем добавления соответствующего электролита. Эти водные суспензии смешивают с соответствующими растворами, которые используются непосредственно для покрытия грубой пористой подложки. В зависимости от используемых материалов и условий, концентрации и температуры формируются поры различных размеров.

Так как этот метод оказался непригодным для подготовки микропор размером менее 2 нм, в производстве мембран для нанофильтрации вводятся соли полимера [5]. Это приводит к частичному гидролизу щелочных металлов и поликонденсации. При разведении образуются олигомеры, которые растворяются и превращают раствор в гель, который при нанесении фиксируется путем капиллярного всасывания.

Слои современных неорганических мембран состоят из различных материалов определенного состава. Для грубой пористой подложки обычно используется Al_2O_3 (α - и γ -модификации), TiO_2 и ZrO_2 , для формирования молекулярных слоев могут быть использованы: TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 и SiC . Дополнительные слои хотя и служат для лучшего управления мембранного разделения и повышения селективно-

сти мембран, но увеличивают затраты на их производство.

Хороший обзор основ производства и технологии керамических мембран предлагают Bhave [6] и Burggraf и Cot [7].

В дополнение к производству поризованных керамических слоев соль-гель методом на керамический слой ламинированной подложки наносится слой металлической фольги, состоящий из двух металлов, таких как палладий, вольфрам, серебро и другие, который сильно влияет на проницаемость мембраны.

Дальнейшим совершенствованием керамических мембранных структур является включение катализаторов (например, V_2O_5) в поры мембраны. Керамические мембраны могут быть использованы для многих целей исследования, в частности, и для иммобилизации ферментов и функциональной биопленки.

Литература

1. Bonev B.S., Шайхиев И.Г., Дряхлов В.О. *Вестник Казанского технологического университета*, 16, 8, 181-185 (2013).
2. Ulrich Mähr, *Herstellung von Porenmembranen aus Polyacrylsäure-Dispersionen mit einstellbaren Stofftransporteigenschaften*. Dissertation 2001, TU Berlin
3. Hans-Werner Rösler, *Membrantechnologie in der Prozessindustrie – polymere Membranwerkstoffe*. CIT 2005, Nr. 5.
4. <http://www.efanrw.de/?sid=155>, (aufgerufen 01.06.2005), Effizienz-Agentur NRW.
5. Ralph Weber, *Charakterisierung, Stofftransport und Einsatz keramischer Nanofiltrationsmembranen*. Dissertation 2001, Universität des Saarlandes
6. Bhave R.R. *Inorganic membranes-Synthesis, characteristics and applications*. Van Nostrand Reinhold, New York, 1991.
7. Burggraf A.J., Cot L. *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*. Elsevier, Amsterdam, 1996.