

И. Ш. Абдуллин, Е. С. Нефедьев, Р. Г. Ибрагимов,
О. В. Зайцева, В. В. Вишнеvский, Н. В. Осипов

РЕГУЛИРОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИСУЛЬФОНОВЫХ МЕМБРАН ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Ключевые слова: плазменная модификация, мембрана, гидрофильность, краевой угол смачивания, разрывная нагрузка, шероховатость, микроскопия.

Рассмотрены современные способы модификации полисульфоновых мембран, обоснована возможность применения плазменной модификации с целью улучшения показателей поверхностных и физико-механических свойств. Экспериментально доказано, что в результате обработки в ННТП мембраны отличаются повышенными физическими, механическими свойствами и эксплуатационными свойствами.

Keywords: plasma modification, the membrane hydrophilicity, contact angle, breaking load, surface roughness, microscopy.

The modern methods of modifying the polysulfone membrane, proved the possibility of using plasma modification to improve the performance of surface and physico-mechanical properties. Experimentally proved that as a result of treating an NRTP membranes differ in increased physical, mechanical properties and performance characteristics.

Введение

Хозяйственная деятельность человека требует вовлечения большого количества природных ресурсов. При этом с каждым годом возрастает интенсивность воздействия на природу.

В начале 80-х годов ежегодно из недр природы извлекалось около 100 млрд. тонн различных руд, горючих веществ и стройматериалов, на полях рассеивалось более 500 млн. тонн минеральных удобрений и ядохимикатов, в атмосферу выбрасывалось: более 200 млн. тонн, 53 млн. тонн и, около 150 млн. тонн и др. химических соединений.

При функционировании предприятий в окружающую среду выбрасывают 32 млрд. м³ неочищенных сточных вод, 250 млн. тонн пыли, 70 млн. тонн опасных для здоровья людей ядовитых газов.

В тепловой энергетике более 60% теплоты, полученной при сжигании органического топлива, теряется в окружающую среду.

Это привело к нарушению природных экосистем и возникновению кризисных ситуаций в отдельных звеньях окружающей среды.

В настоящее время мембранные процессы широко применяются в различных отраслях народного хозяйства.

Специфичность конкретных технологических задач обуславливает структуру технологических схем, включающие наряду с мембранными методами традиционные методы разделения. Структура технологических схем зависит, как от состава исходного раствора, так и от требований, предъявляющих к очищенному раствору.

При этом очередность размещения в схеме очистки того или иного процесса определяется составом примесей в обрабатываемом на данной стадии растворе и физико-химическими аспектами, лежащими в основе данного метода разделения.

Так, например, негативный опыт применения мембранных процессов без соответствующей предварительной очистки показал, что мембраны

быстро теряют удельную производительность и селективность. Для продолжительной и эффективной эксплуатации мембранных процессов необходимо уделить существенное внимание предварительной очистке, затраты на которую нередко значительно превышают затраты на стадию мембранного разделения. Следует иметь в виду, что без качественной очистки мембранные процессы эксплуатироваться не могут [1].

Основной тенденцией в развитии мембранных технологий является модернизация существующих методов использования мембран. Реализации этой тенденции способствует разработка нового диапазона функциональных свойств мембран, которая ведется в двух направлениях: разработка новых полимерных материалов и изменение свойств, т.е. модификация уже существующих мембран. Последнее направление является более перспективным, т.к. не требует дополнительных капиталовложений на освоение производства новых полимеров и мембран. В значительной степени развитие этого направления обеспечивается возрастающим спросом на новые мембранные материалы, предназначенные для биотехнологии и медико-биологического использования [2].

Авторами представлены гетерогенные мембраны МК-40, МА-40 и МА-41 [3], используемые в электродиализных процессах, которые являются гидрофильными и обладают «рыхлой» структурой.

Авторы [4] формовали мембраны из смесей ацетата целлюлозы и сульфонированного полисульфона, соотношение которых изменяли 0-100% с добавлением 0-10% ПЭГ 600. Показано, что с увеличением доли сульфонированного полисульфона размер пор возрастает, однако более сильное влияние на размер пор оказывает добавление ПЭГ 600, с увеличением которого в смеси с 0 до 6% размер пор возрастает с 30-50 Å до 60-90 Å. С увеличением доли СПС производительность мембран возрастает при задержании декстрана на уровне 80-90%, а

добавление ПЭГ 600 при таком же уровне задержания повышает производительность мембран в 2-3 раза.

Наиболее распространенные типы нанофильтрационных и обратноосмотических мембран эффективно задерживают природные органические соединения, и картина молекулярно-массового распределения не позволяет обнаружить «пиков». Показано молекулярно-массовое распределение, проведенное для природной речной воды [5], и фильтра, полученного на мембранах NTR-7410 (сульфированный полиэфирсульфон) (фирма «Нитто-денко»).

В качестве материала для создания мембран использовался полисульфон [6]. Этот полимер обладает высокой радиационной стойкостью – не изменяет своих свойств (сопротивления к максимальной нагрузке и гибкость) при дозе облучения, по крайней мере, до 70-100 Мрад [6-8]. Это означает, что расчетный срок службы мембран из полисульфона при переработке растворов среднего уровня активности (до 1010 Бк/л) составляет несколько лет. Материал химически устойчив в широком диапазоне pH при температурах до 80°C и имеет высокую (достаточную для выполнения функции мембранного материала) механическую прочность [8].

Анализ полученных результатов показал, что при высокой концентрации соли (200-475 г/л) наблюдалось значительное влияние эффекта концентрационной поляризации. По предварительным данным эта величина не должна превышать 1,0 кг*м²/час.

При более высокой проницаемости мембраны контроль за концентрацией соли вблизи поверхности мембраны затрудняется: концентрация может превысить величину растворимости при данной температуре с последующим выпадением соли на поверхность мембраны, что приведет к резкому ухудшению производительности по очищенной воде [9].

Измерение фильтрационных характеристик мембран серии ПА происходит выше 65°C, для полисульфонамидной падение проницаемости наблюдается уже свыше 45°C [10]. Происходит увеличение производительности и уменьшение селективности мембран.

Авторы [11] представили различные характеристики полисульфоновых мембран. Исследовано влияние молекулярной массы полисульфонов марок Udel P-3500, Udel LCD, Ultrason-S и образца, полученного переосаждением Ultrason-S из растворов в ДМАА (Ultrason-R), на структуру и свойства капиллярных мембран (табл. 1). Установлено, что коммерческие образцы полисульфонов разных фирм-изготовителей различаются по молекулярной массе, что сказывается на свойствах их разбавленных и концентрированных растворов: вязкости, активационных параметрах вязкого течения, числах осаждения.

Таблица 1 – Сравнительные характеристики разных марок ПС

Марка полисульфона	[η] дл/г	K	M η	Число осаждения, мл
Udel P-3500	0,65	0,265	72000	4,24
Udel LCD	0,66	0,284	74000	4,20
Ultrason-S	0,68	0,426	77000	4,18
Ultrason-R	0,77	0,405	92000	4,16

Представлены результаты получения и оценки свойств различных типов кислотно-основных иономерных смесей [12]. В качестве кислотных компонентов смеси применяли сульфированный полиэфиркетон и сульфированный полисульфон, тогда как в качестве основных компонентов использовали аминированный полисульфон, поли-4-винилпиридин и полибензимидазол. Термостабильности исследованных мембран находились в интервале 270–350°. ТЭМ-микрофотографии обнаружили тонкую структуру в интервале ангстремного порядка, а в некоторых из мембран, кроме того, структуры нанопорядка (50–200 нм).

Сульфированный полиэфирсульфон получен по реакции свободной от растворителей H₂SO₄ с полимером [13]. Полимер может быть сульфирован до различных степеней регулированием температуры и продолжительности реакции. Показано, что распад его основной цепи имел место только при высокой температуре реакции или при очень большой ее продолжительности. Повышенное сульфирование, достигнутое за счет удлинения времени реакции, приводило к растворимым полиэлектролитам. Полимеры с ионообменной емкостью ≤1,75 экв/кг нерастворимы в воде, даже будучи гидрофильными.

Новые протонопроводящие мембраны на основе сульфированного полиэфирсульфона Cardo (СПЭС) получены с использованием концентрированной сульфокислоты при 25° [14]. При уровне сульфирования 70% протонопроводимость составляла 0,011 См/см при 80°, 0,0338 См/см при 110°, что приближается к протонопроводимости мембран типа Nafion. Проницаемость для метанола СПЭС-мембран была значительно ниже, чем проницаемость для метанола мембран типа Nafion в температурном интервале 25-80°.

Обзор и анализ современных методов модификации полисульфоновых мембран показал, что эффективным методом являются плазменные технологии. Модификация неравновесной низкотемпературной плазмой (ННТП) имеет следующие преимущества: экологичность, отсутствие значительной температурной нагрузки; отсутствие воздействия агрессивных химикатов на обрабатываемые материалы [15-27].

Целью работы является модификация полисульфоновых мембран путем обработки в

ННТП, позволяющей получать мембрану с повышенными показателями физических, механических и эксплуатационных свойств.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования выбраны полисульфоновые мембраны.

Для определения закономерностей влияния ННТП на показатели физико-механических свойств полисульфоновых мембран использовали современные стандартные методы: конфокальная лазерная сканирующая микроскопия, метод определения краевого угла смачивания, метод определения разрывной нагрузки, а также стандартные методики определения физических, механических и химических свойств полисульфоновых мембран.

Для установления закономерностей взаимодействия ННТП с объектами исследования проводилась обработка на экспериментальной установке при напряжении – 2 - 3,5 кВ, времени обработки 60-540 с и давлением в рабочей камере – 26,6 Па. В качестве плазмообразующего газа использовалась смесь газов аргон и воздух в соотношении 70% и 30%.

Результаты и обсуждение

Оценка свойств поверхности образцов проводилась по показателям угла смачивания и смачиваемости.

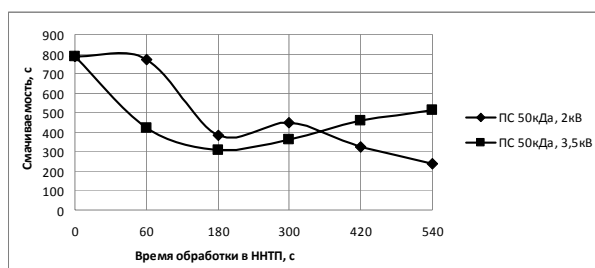


Рис. 1 – Изменение смачиваемости полисульфоновой мембраны в зависимости от параметров ННТП

После обработки ННТП смачиваемость полисульфоновой мембраны уменьшается на 70% в режиме U=2 кВ, t=540 с, газ: аргон-воздух (рис. 1). Значение краевого угла смачивания полисульфоновой мембраны уменьшается на 33% в режиме U=2 кВ, t=540 с, газ: аргон-воздух, на 67% в режиме U=2 кВ, t=180 с, газ: аргон-воздух.

Результаты изменения смачиваемости и угла смачивания по воде для полисульфоновой мембраны, обработанной в ННТП приведены в табл. 2.

Для исследования изменений, происходящих после плазменной обработки, образцы были проанализированы с помощью конфокальной сканирующей лазерной микроскопии.

На рисунке 2 представлены электронные микрофотографии образцов полисульфоновой (ПС) мембраны 50 кДа, обработанных в ННТП, проанализированные на конфокальном лазерном

сканирующем 3D микроскопе LEXT4000 (СЭМ), который позволяет выявлять особенности в структуре поверхности материалов разной природы и в зависимости от условий модификации. Толщина среза полисульфоновой (ПС) мембраны без ННТП обработки в среднем равна 132,2 мкм (рис.2 а,в). Образцы полисульфоновых мембран обладают неоднородной и шероховатой поверхностью, что влияет на их селективные и эксплуатационные свойства (табл. 3).

Таблица 2 – Значения смачиваемости и угла смачивания до и после обработки ННТП

Образец	Смачиваемость, с	Угол смачивания (θ), град.
Без модификации	786	62
U=2 кВ, t=60 с, газ: аргон-воздух	770	56
U=2 кВ, t=180 с, газ: аргон-воздух	384	27
U=2 кВ, t=300 с, газ: аргон-воздух	446	70
U=2 кВ, t=420 с, газ: аргон-воздух	324	48
U=2 кВ, t=540 с, газ: аргон-воздух	237	48
U=3,5 кВ, t=60 с, газ: аргон-воздух	420	47
U=3,5 кВ, t=180 с, газ: аргон-воздух	306	57
U=3,5 кВ, t=300 с, газ: аргон-воздух	360	36
U=3,5 кВ, t=420 с, газ: аргон-воздух	458	62
U=3,5 кВ, t=540 с, газ: аргон-воздух	510	61

Шероховатость поверхности, является причиной того, что истинная площадь поверхности выше, чем геометрическая (табл. 2). Шероховатость поверхности соответствовала 31,3 мкм, а средний масштаб шероховатости Ra характеризовался размерами 7,6 мкм. Образец имеет слабовыраженный рельеф и ровную поверхность.

Полисульфоновая мембрана, обработанная в режиме: U=2 кВ, t=540 с: аргон-воздух, имеет толщину среза равную 137,5 мкм (рис. 2 б,г). Толщина среза обработанного образца увеличилась на 4% по сравнению с контрольным образцом, толщина среза стала более равномерной.

После обработки полисульфоновой (ПС) мембраны ННТП, поверхность образца характеризовалась повышением шероховатости и рельефности (рис. 2 б), средний масштаб шероховатости увеличился на 8% и соответствовал 6,6 мкм при шероховатости поверхности Rz равной 33,7 мкм, увеличившейся на 7%. Увеличение шероховатости полисульфоновой (ПС) мембраны после воздействия разряда ННТП связано с природой материала. Модификация ННТП

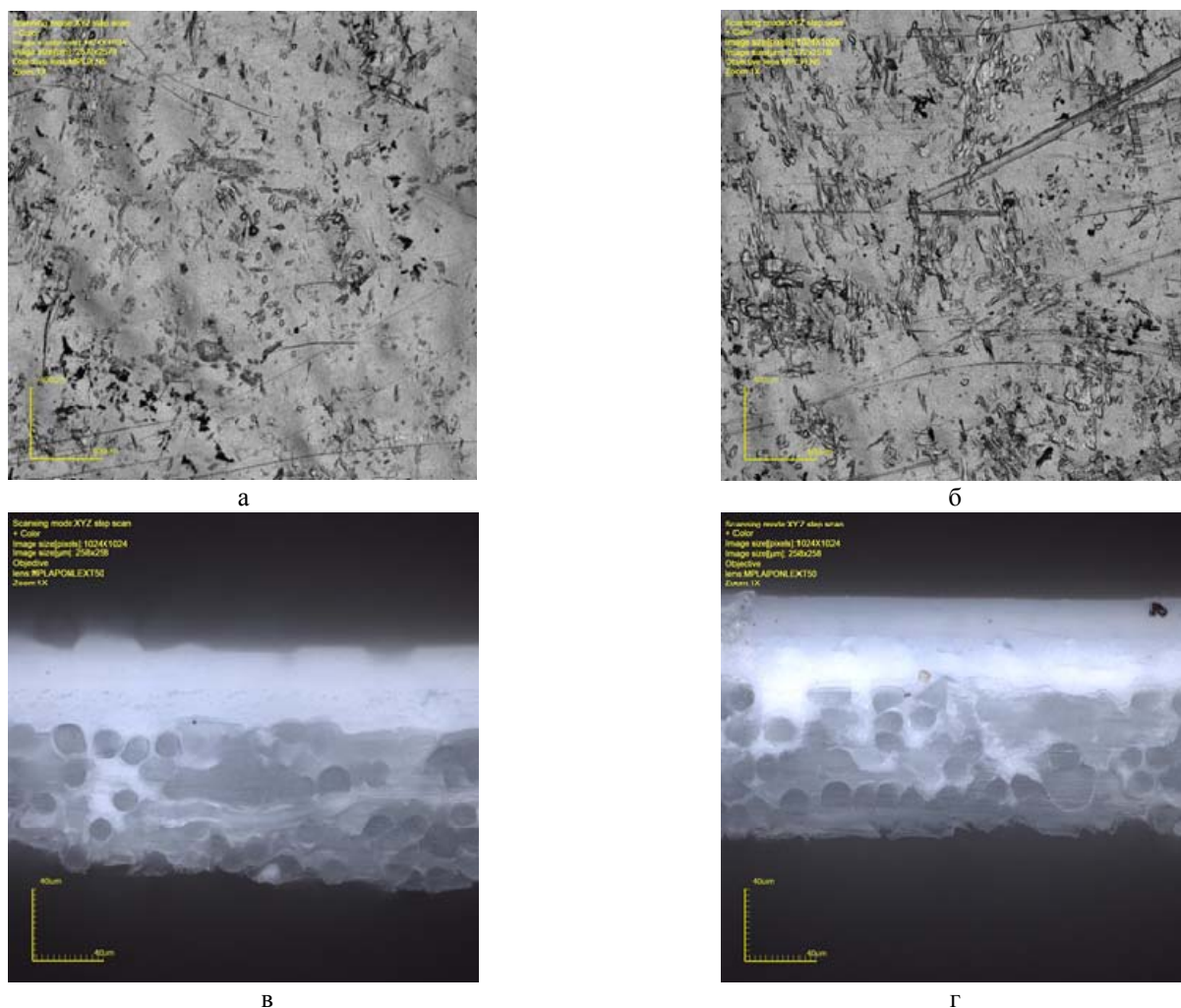


Рис. 2 – Воздействие ННТП на полисульфоновую мембрану: а) образец без обработки; б) срез полисульфоновой мембраны без обработки; в) модифицированный ННТП образец полисульфоновой мембраны (режим: $U=2$ кВ, $t=540$ с, газ: аргон-воздух (70:30)); г) срез модифицированной полисульфоновой мембраны

полисульфоновой (ПС) мембраны позволила удалить с поверхности нежелательные включения и увеличить прочностные характеристики материала.

Механические характеристики полисульфоновой мембраны 50 кДа и до и после плазменной обработки представлены на рисунках 3, 4.

Таблица 3 - Параметры шероховатости поверхности полисульфоновой (ПС) мембраны 50 кДа

Образец	R_z , МКМ	R_a , МКМ	R_q , МКМ
Без модификации	31,3	6,1	7,6
Образец в режиме: $U=2$ кВ, $t=540$ с, газ: аргон-воздух	33,7	6,6	8,2

После обработки ННТП относительное удлинение при разрыве полисульфоновой мембраны увеличилось на 60% в режиме $U=2$ кВ, $t=180$ с, газ: аргон-воздух (рис. 3). Значение разрывной нагрузки

полисульфоновой мембраны увеличивается на 37% в режиме $U=2$ кВ, $t=60$ с, газ: аргон-воздух (рис. 4).



Рис. 3 – Изменение относительного удлинения при разрыве полисульфоновой мембраны 50 кДа

Таким образом, обработка полисульфоновой мембраны 50 кДа ННТП происходит за счет ионной бомбардировки, возникновению условий для ионизации внутренних слоев материала, рекомбинации заряженных частиц в объеме мембраны.

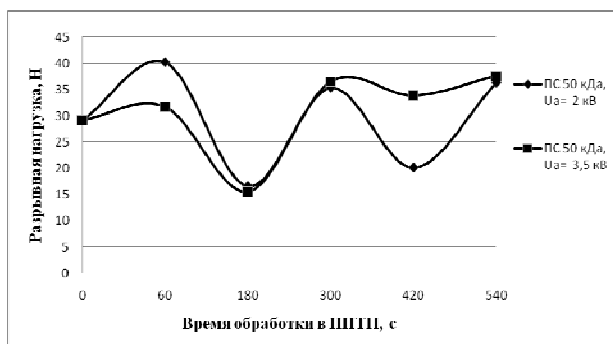


Рис. 4 - Изменение разрывной нагрузки полисульфоновой мембраны 50 кДа

Закключение

В результате изучения влияния ННТП на полисульфоновые мембраны были получены основные результаты экспериментального исследования, в ходе которых было выявлено, что плазменная модификация мембран позволяет получать материал с повышенными физическими, механическими и эксплуатационными свойствами.

Установлена возможность регулирования показателей физических и механических свойств полисульфоновых мембран с помощью ННТП. Обработка полисульфоновой мембраны ($U=2$ кВ, $P=26,6$ Па, $t=180$ с, $G=0,04$ г/с, плазмообразующий газ аргон-воздух) позволяет увеличить смачиваемость полисульфоновой мембраны до 2 раз; приводит к уменьшению угла смачивания стеклоткани на 67% и увеличение разрывной нагрузки на 37%.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Наноматериалы и нанотехнологии» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» по госконтракту 16.552.11.7060.

Литература

1. http://www.membrane.msk.ru/books/?id_b=9&id_bp=46
2. Никулина Е.П. Применение полимерных материалов в медицине за рубежом // М.: НИИТЭХИМ, 1984, № 9.
3. Балавадзе Э. М., Бобрешова О. В., Кулинцов П. И. Концентрационная поляризация в процессе электродиализа и поляризационные характеристики ионоселективных мембран/ Э. М. Балавадзе, О. В. Бобрешова, П. И. Кулинцов// Успехи химии.- 1988.- Т18.- №6.- с.1031-1041.
4. Cellulose acetate and sulfonated polysulfone blend ultrafiltration membranes. Malaisamy R., Mahendran R., Mohan D.. . II. Pore statistics, molecular weight cutoff, and morphological studies J. Appl. Polym. Sci.. 2002. 84, № 2, с. 430-444.
5. Bian R., Yamamoto K., Watanabe Y. The effect of shear rate on controlling the concentration polarization and membrane fouling. // Proc. of the Conf. on Membranes in Drinking and Industrial Water Production, Paris, France, 3-6 October 2000. V. 1, p.421-432

6. Крысинская Н.В., Варезкин А.В. Обработка жидких радиоактивных отходов методом перапарации/ Н.В. Крысинская, А.В. Варезкин// Серия. Критические технологии. Мембраны.- 2005.- № 4.- (28).- с. 16-20
7. Бюллер, К-У. Тепло- и термостойкие полимеры. М.: Химия, 1984, 1056 с.
8. Brown J.R., O'Donnel J.H. //J. Appl.Polym.Sci., 1975, V.19, P. 405.
9. Милицкова Е.А., Адрианова Н.В. Ароматические полисульфоны. М.: Науч-исслед. Инст-т техн-эконом. 1977. 78 с.
10. Бильдюкевич А.В. Релаксация пористой структуры полимерных Ультра и Микрофилтрационных мембран в органических растворителях/ А.В. Бильдюкевич // Серия. Критические технологии. Мембраны.- 2006.- № 2.- (30).- с. 3-10
11. Бильдюкевич А.В., Мовчанский М.А., Варслова Е.С. Влияние молекулярной массы полисульфонов на структуру и проницаемость капиллярных мембран/ А.В. Бильдюкевич, М.А. Мовчанский, Е.С. Варслова// Серия. Критические технологии. Мембраны.- 2007.- №3.-35.- с.19-27.
12. Preparation, characterization and fuel cell application of new acid-base blend membranes. Kerres J., Ullrich A., Haring Th., Baldauf M., Gebhardt U., Preidel W. J. New Mater. Electrochem. Syst. 2000. 3, № 3, с. 229-239.
13. Cardo Novel hydrophilic membrane materials: sulfonated polyethersulfone Cardo. Blanco J.F., Nguyen Q.T., Schaetzel P. J. Membr. Sci. 2001. 186, № 2, с. 267-279.
14. Sulfonated polyethersulfone Cardo membranes for direct methanol fuel cell. Li Lei, Wang Yuxin. J. Membr. Sci.. 2005. 246, № 2, с. 167-172.
15. Патент RU 2314148. Мембранный трубчатый модуль. М.П. Козлов, В.П. Дубяга, А.И. Бон.- опубл. 2008 г.
16. Абдуллин И.Ш. ВЧЕ-плазма в технологии изготовления трубчатых ультрафилтров/ И.Ш. Абдуллин [и др.] // Вестник Казанского технологического университета.- 2012.- №15.-С.63-66.
17. Абдуллин И.Ш. Композиционные мембраны/ И.Ш. Абдуллин [и др.] // Вестник Казанского технологического университета.- 2012.- №15.-С.67-75.
18. Абдуллин И.Ш. Воздействие ВЧЕ-воздух-аргоновой плазмы пониженного давления на ультрафилтр БТУ-0,5/2 // Сборник материалов научной школы с международным участием «Актуальные проблемы науки о полимерах». Казань. Изд-во КГТУ. 2011. - С. 90-93.
19. Абдуллин И.Ш. Применение низкотемпературной плазмы в технологии изготовления трубчатых ультрафилтров / И.Ш. Абдуллин [и др.] // Сборник Международной научной конференции «Плазменные технологии исследования, модификации и получения новых материалов различной физической природы».- Казань.- 2012.- С.80-86.
20. Абдуллин И.Ш. Определение режима обработки ВЧЕ-плазмой пониженного давления трубчатого ультрафилтра БТУ-0,5/2 / И.Ш. Абдуллин [и др.] // Сборник материалов VII Российской конференции «Современные средства диагностики плазмы и их применение».-Москва.- 2012.- С.128-130.
21. Абдуллин И.Ш. Высокочастотный емкостной разряд в технологии изготовления трубчатого ультрафилтра / И.Ш. Абдуллин [и др.] // Сборник тезисов Всероссийская молодежная научная школа «Химия и технология полимерных и композиционных материалов». Москва.- 2012.- С.186-188.
22. Абдуллин И.Ш. Регенерация модифицированных композиционных мембран ВЧЕ-плазмой пониженного давления/ И.Ш. Абдуллин [и др.] // Вестник Казанского технологического университета.- 2013.- №3.-С.35-40.

23. Абдуллин И.Ш. Морфология полимерных мембран, регенерированных высокочастотной емкостной плазмой пониженного давления / И.Ш. Абдуллин [и др.] // ВИП-2013 XXI Международная конференция «Взаимодействие ионов с поверхностью».- 2013.
24. Абдуллин И.Ш. Использование неравновесной низкотемпературной плазмы для очистки мембран / / И.Ш. Абдуллин [и др.]// Сборник тезисов Всероссийской научной конференции «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров». -Уфа. РИЦ БашГУ.- 2013.- С.40-41.
25. Абдуллин И.Ш. Исследование регенерированных в ННТП полиэфирсульфоновых мембран методом ИК-спектроскопии/ И.Ш. Абдуллин [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – № 21. – С. 168-170.
26. Abdullin I.S. Regeneration of polymeric membranes of high-frequency capacitive plasma of low pressure/ I.S. Abdullin, I.G. Gafarov, G. Paskalov, R.G. Ibragimov, V.V. Paroshin, O.V. Zaitseva // 5th CESPC, 25-29 August 2013, Balatonalmadi, Hungary.- 2013.
27. Abdullin I.S. Surface modification of different materials in RF plasma discharge / I.S. Abdullin, I.G. Gafarov, R.G. Ibragimov, V.V. Paroshin, O.V. Zaitseva // 5th CESPC, 25-29 August 2013, Balatonalmadi, Hungary.- 2013.

© **И. Ш. Абдуллин** – д.т.н., проф., зав. каф. плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов КНИТУ, abdullin_i@kstu.ru; **Е. С. Нефедьев** – д.т.н., проф., зав. каф. физики КНИТУ, nefediev@kstu.ru; **Р. Г. Ибрагимов** - к.т.н. доц. каф. ТОМЛП КНИТУ, modif@inbox.ru; **О. В. Зайцева** – асп. каф. плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов КНИТУ; **В. В. Вишневский** – студ. той же кафедры; **Н. В. Осипов** – студ. той же кафедры.