

Структура фазоинверсионных мембран по данным малоуглового рассеяния нейтронов

© Ю.В. Кульвелис^{1,2}, С.В. Кононова³, К.А. Ромашкова³, В.Т. Лебедев¹

¹ Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова, НИЦ „Курчатовский институт“, Гатчина, Россия

² Лаборатория Леона Бриллюэна, Сакле, Франция

³ Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kulvelis@npi.spb.ru

Методом малоуглового рассеяния нейтронов исследована структура градиентно-пористых (асимметричных) мембран на основе полиамидоимида в зависимости от условий их формирования. Показано, что мембраны представляют собой пористые жесткие каркасы с четкими границами между полимерной массой и пора́ми. Обнаружены различия в организации упаковки элементов структуры пористых мембран — сферических пор (радиусы от 4 до 100 нм) — в зависимости от времени предформования мембран, режимов высушивания, наличия фуллера C_{60} для модификации механических и селективных свойств мембран. В мембранах присутствуют и более крупные поры микронных размеров. Выявлены различия в скорости насыщения мембран водой и предельной степени их набухания, что может объясняться строением плотных слоев мембран (скин-слой) и разной степенью их гидрофильности (в зависимости от содержания фуллера).

Работа поддержана РФФИ (грант № 12-03-12020-офи_м).

1. Введение

Фазоинверсионный метод мокрого формования Лозеба и Соурираджана широко распространен в мембранной технологии для получения высокопроницаемых мембран из различных полимерных материалов [1,2]. В частности, таким способом формируют полимерные мембраны сложной морфологии с открытой поровой структурой, применимые в различных баромембранных процессах [3]. В [4] были проанализированы закономерности формирования асимметричных мембран из полидифенилоксидамидо-N-фенилфталимида (ПАИ-ДФФИ) в различных условиях образования первичного и вторичного гелей. Было показано, каким образом изменяется морфология мембран в зависимости от составов формовочного раствора и осадительной ванны, времени предформования и условий постобработки. В результате анализа перечисленных факторов влияния на морфологию и, как следствие, на транспортные свойства мембран было высказано предположение, что использование умеренно концентрированных формовочных растворов полимера в сочетании с водными осадительными ваннами дает возможность формирования мембран с размером пор в скин-слое менее 20 нм.

Задача получения асимметричных мембран из термо- и химически стойких полимеров, таких как ПАИ-ДФФИ, с названным размером пор тесно смыкается с проблемой разработки новых ультра- и нанофильтрационных мембран, эксплуатация которых происходит в условиях повышенного давления на мембране и в ряде случаев при повышенных температурах. Получение мембран

данного типа оказалось возможным из полиамидоимидов, синтезированных из дихлорангидрида дикарбокси-фенилфталимида и диаминов различного химического строения [5,6], в том числе из ПАИ-ДФФИ. Среди разделительных процессов практического значения следует выделить также процесс перапорации, для использования в котором на основе ПАИ-ДФФИ были разработаны асимметричные микропористые мембраны с диффузионным непористым слоем [7]. Для лучшего понимания транспортных свойств мембран необходимо установить особенности их структуры, а также характер ее возможного изменения в условиях эксплуатации. В настоящей работе предпринята попытка исследования структурно-морфологических характеристик асимметричных микропористых мембран из ПАИ-ДФФИ, а также композитов на основе ПАИ-ДФФИ, содержащих фуллерен C_{60} , в зависимости от степени набухания в воде.

2. Экспериментальная часть

Исследованы три образца перапорационных мембран, синтезированных по методу [7] в виде асимметричных микропористых пленок на основе полиамидоимида ПАИ-ДФФИ и различающихся содержанием фуллера C_{60} и временем предформования (табл. 1). Мембраны готовились в условиях фазоинверсионного процесса (метод мокрого формования) с использованием водной осадительной ванны. После погружения в осадительную ванну пористые пленки сушились на воздухе при температуре 20–22 °С.

Таблица 1. Параметры исследованных образцов пленок ПАИ-ДФФИ

Номер образца	$C_{\text{fullerene, mass\%}}$	Время предформования, min	Плотность $\rho, \text{g/cm}^3$
1	2	10	0.253
2	2	5	0.260
3	0	10	0.271

Водосодержание и степень насыщения образцов водой определялись по изменению массы образца, помещенного в воду, по сравнению с массой сухого образца. Наблюдение проводили в течение двух месяцев до достижения каждым образцом предельной степени насыщения водой.

Для выявления особенностей строения мембран проводились эксперименты по малоугловому рассеянию нейтронов на образцах в сухом состоянии (серия dry) и при разных степенях насыщения легкой (серия H, выдерживались в H_2O в течение 20 h) и тяжелой водой (серия D, выдерживались в D_2O в течение 38 h). Измерения проведены на дифрактометре PAXE (Лаборатория Леона Бриллюэна, Сакле, Франция) при длине волны нейтронов $\lambda = 6 \text{ \AA}$ ($\Delta\lambda/\lambda \sim 0.1$) в диапазоне переданных импульсов $q = \frac{4\pi \sin \theta/2}{\lambda} = 0.008\text{--}0.12 \text{ \AA}^{-1}$ при комнатной температуре. Сечения рассеяния $d\Sigma/d\Omega(q)$ в единичный телесный угол детектора и на единицу объема в зависимости от переданного импульса q находили, используя нормировку интенсивностей рассеяния на образцах на интенсивности рассеяния, измеренные в тех же условиях для метилметакрилата (пластина толщиной 1 mm, откалиброванная по стандарту известного сечения — слой H_2O той же толщины). Для измерений пленки малой толщины (0.12–0.14 mm) были упакованы в стопки (5–20 слоев), чтобы увеличить скорость набора данных (трансмиссия образцов при этом составляла $\sim 70\%$, т.е. когерентное рассеяние можно было считать однократным).

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показана динамика насыщения образцов водой. Водосодержание относительно сухого образца рассчитывалось по формуле $C = (m_w - m_d)/m_d$, где m_w — масса влажного образца, m_d — масса сухого образца. Также использовалась степень набухания $S = (m_w - m_d)/m_w$.

Предельного водосодержания образцы достигают в течение двух месяцев, набирая основную часть воды за первые 5–10 дней. При набухании толщина и другие линейные размеры образцов практически не менялись; следовательно, воду набирали лишь имеющиеся в полимере полости (полимер практически не набухал).

Плотность сухих пористых образцов по данным измерений их размеров и массы приблизительно одинаковая

и составляет 0.26 g/cm^3 , что в 5.5 раза ниже плотности аналогичного сплошного образца ПАИ 1.425 g/cm^3 . Отсюда следует, что в мембранах более 80% объема занимают поры, и расчет предельной степени массового водосодержания при заполнении всех пор водой дает величину 75%. В действительности образцы № 1 и № 3 достигают водосодержания 60–70%, т.е. в них значительная часть пор занята водой. Однако в образце № 2 водосодержание не превышает 35%, т.е. в нем большой объем полостей остается не занятым водой.

Пример зависимости сечений рассеяния нейтронов $d\Sigma/d\Omega(q)$ от переданного импульса q для образца № 1 в различных состояниях приведен на рис. 2. Кривые рассеяния на образцах № 2 и 3 выглядят аналогично. Из рис. 2 следует, что сечение рассеяния $d\Sigma/d\Omega \sim 1/q^D$ связано с импульсом степенной зависимостью с показателем $D \sim 4$ (закон Порода для объектов с четкими границами, в данном случае между порами и массой полимера). В области высоких q заметно также наличие постоянного некогерентного фона, для исключения которого строились зависимости $d\Sigma/d\Omega \cdot q^4(q^4)$, по линейной ча-

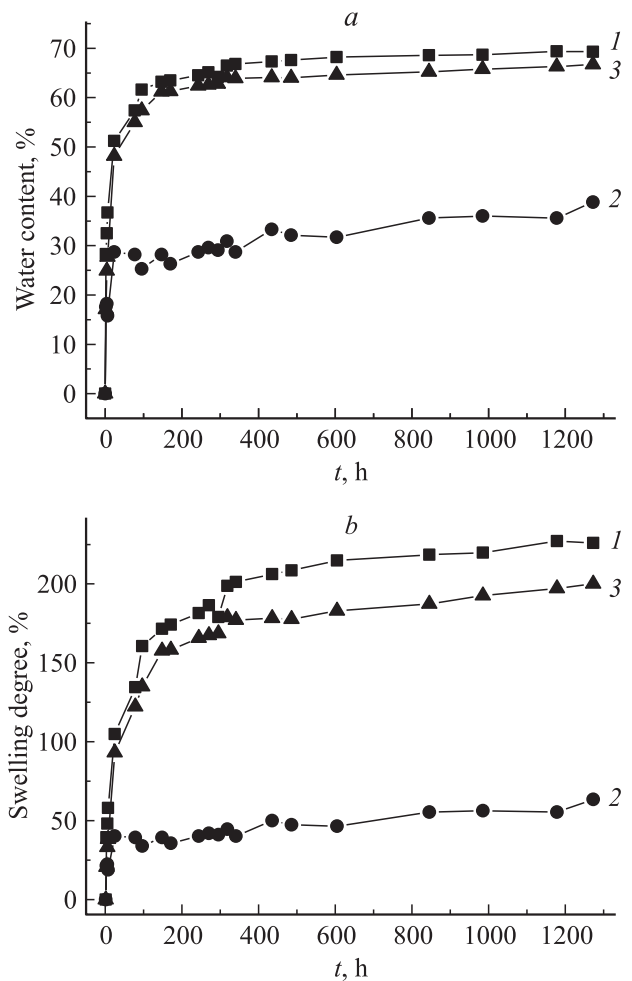


Рис. 1. Параметры насыщения образцов водой. *a* — водосодержание, *b* — степень набухания. Номера кривых соответствуют номерам образцов.

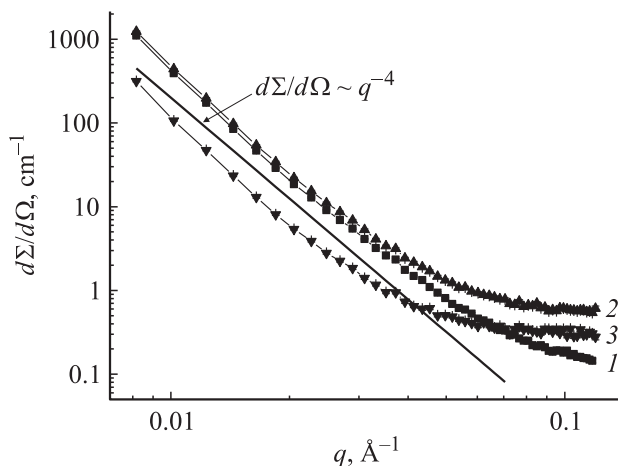


Рис. 2. Сечение рассеяния на образце № 1 в различных состояниях (1 — сухой, 2 — насыщенный H_2O , 3 — насыщенный D_2O) как функция переданного импульса q . Прямая линия показывает общий наклон линейных участков кривых ($\sim q^{-4}$).

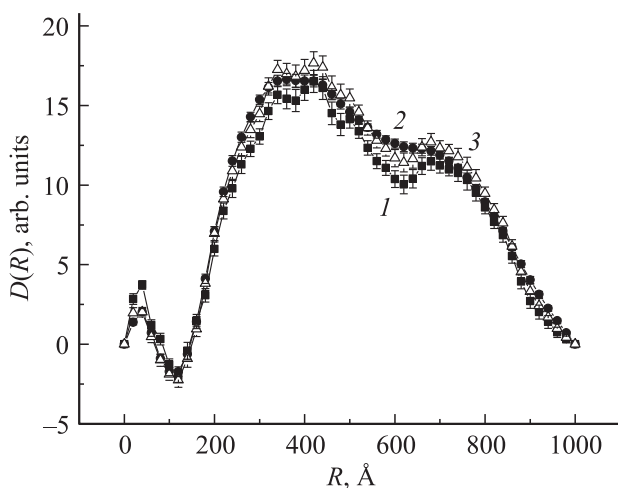


Рис. 3. Распределение сферических пор по размерам в сухих образцах. Номера кривых соответствуют номерам образцов.

сти которых $d\Sigma/d\Omega \cdot q^4 = A + Bq^4$ находилась величина некогерентного фона B (наклон прямой). Параметр A (величина, отсекаемая на оси $d\Sigma/d\Omega \cdot q^4$) пропорционален площади поверхности границы фаз в единице объема: $A = 2\pi S_{\text{surf}}(\Delta K)^2$, где $\Delta K = 3.246 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ — фактор ядерного контраста для сухих мембран (рассчитан по данным [8]). Результаты для сухих образцов приведены в табл. 2. Для образцов, содержащих воду, контраст рассчитать затруднительно, так как часть внутренних пор остается заполненной воздухом.

Детальный анализ данных рассеяния был выполнен с помощью пакета ATSAS [9]. Установлено, что в первом приближении наиболее подходящей моделью для описания структуры образца на масштабе до 1000 \AA является полидисперсная система твердых сфер. Объемная доля частиц определенного размера задана функцией

$D(R) = 4\pi/3 \cdot R^3 N(R)$, где R — радиус сфер, а $N(R)$ — относительное число частиц в системе с данным радиусом (рис. 3).

Из рис. 3 видно, что образцы характеризуются однотипным распределением структурных элементов по размерам, в котором выделяются три максимума: $R_1 = 40 \text{ \AA}$, $R_2 = 400\text{--}420 \text{ \AA}$, $R_3 = 680\text{--}700 \text{ \AA}$. При этом есть „запрещенная“ область $80\text{--}150 \text{ \AA}$, объекты с размерами в этом диапазоне в мембранах отсутствуют. Таким образом, в мембранах существуют поры малых размеров (до 80 \AA), и более крупные (от 150 до 1000 \AA).

Однако в 1 cm^3 любого из трех образцов все поры с общей площадью поверхности $S_{\text{surf}} = 4\pi R^2 = 6.4 \text{ m}^2$, рассчитанной по параметру A из зависимости Порода, занимают объем $V = 4/3\pi R^3 = 0.82 \text{ cm}^3$, вычисленный из соотношения плотностей пористых и сплошного образцов. Отсюда средний радиус пор (если считать поры сферами одинакового радиуса) $R = 3V/S_{\text{surf}} = 4000 \text{ \AA}$, что находится за пределами экспериментального разрешения нейтронного дифрактометра. Рассеяние нейтронов в использованном диапазоне импульсов показывает наличие только наноразмерных пор радиусом $R \leq 1000 \text{ \AA}$. Поэтому наряду с малыми наноразмерными порами в мембранах присутствуют также и большие поры микронных размеров.

По объемной доле (пропорциональной площади под кривой $D(R)$) доминируют объекты с радиусами $\sim 150\text{--}600 \text{ \AA}$ ($\sim 2/3$ объема), поры размером $600\text{--}1000 \text{ \AA}$ занимают $\sim 1/3$ объема, а на малые поры ($R \sim 40 \text{ \AA}$) приходится лишь доля общего объема $\leq 1\%$, и лучше всего они проявляются в образце № 1.

Полученные распределения позволили вычислить объем V_{small} , занимаемый всеми порами малых размеров (табл. 2), а также площади поверхностей S и объемы V отдельно для каждого из трех диапазонов размеров малых пор (до 1000 \AA) и больших пор (табл. 3). Значения $R_1 \dots R_3$ являются средними радиусами малых пор в каждом из трех диапазонов по данным ATSAS, а R — средний радиус больших пор, если считать их сферическими.

Объем полостей микронных размеров для всех образцов варьируется в небольших пределах ($0.72\text{--}0.74 \text{ cm}^3$ в 1 cm^3), как и суммарные площади их поверхности ($0.70\text{--}0.89 \text{ m}^2$ на 1 cm^3), вычисленные как разность общей площади и площади нанометровых пор (табл. 3). В сферическом приближении радиус таких пор оценивается $R \sim 2.5\text{--}3.1 \text{ \mu m}$.

Таблица 2. Структурные параметры сухих образцов в расчете на 1 cm^3

Номер образца	$S_{\text{surf}}, \text{ m}^2$	$V_{\text{small}}, \text{ cm}^3$	$S_{\text{small}}, \text{ m}^2$
1 dry	6.36	0.079	5.47
2 dry	6.40	0.086	5.70
3 dry	6.39	0.086	5.53

Таблица 3. Параметры больших и малых пор в сухих образцах

Номер образца	Малые поры (на 1 см ³)			Большие поры (на 1 см ³)
	1	2	3	
1 dry	$R_1 = 40 \text{ \AA}$ $V_1 = 0.0008 \text{ cm}^3$ $S_1 = 0.59 \text{ m}^2$	$R_2 = 420 \text{ \AA}$ $V_2 = 0.052 \text{ cm}^3$ $S_2 = 3.72 \text{ m}^2$	$R_3 = 680 \text{ \AA}$ $V_3 = 0.026 \text{ cm}^3$ $S_3 = 1.15 \text{ m}^2$	$R = 2.5 \text{ \mu m}$ $V = 0.74 \text{ cm}^3$ $S = 0.89 \text{ m}^2$
2 dry	$R_1 = 40 \text{ \AA}$ $V_1 = 0.00026 \text{ cm}^3$ $S_1 = 0.195 \text{ m}^2$	$R_2 = 400 \text{ \AA}$ $V_2 = 0.057 \text{ cm}^3$ $S_2 = 4.28 \text{ m}^2$	$R_3 = 700 \text{ \AA}$ $V_3 = 0.029 \text{ cm}^3$ $S_3 = 1.23 \text{ m}^2$	$R = 3.1 \text{ \mu m}$ $V = 0.73 \text{ cm}^3$ $S = 0.70 \text{ m}^2$
3 dry	$R_1 = 40 \text{ \AA}$ $V_1 = 0.00026 \text{ cm}^3$ $S_1 = 0.195 \text{ m}^2$	$R_2 = 420 \text{ \AA}$ $V_2 = 0.057 \text{ cm}^3$ $S_2 = 4.08 \text{ m}^2$	$R_3 = 680 \text{ \AA}$ $V_3 = 0.029 \text{ cm}^3$ $S_3 = 1.26 \text{ m}^2$	$R = 2.5 \text{ \mu m}$ $V = 0.72 \text{ cm}^3$ $S = 0.86 \text{ m}^2$

В качественном отношении распределения $D(R)$ для образцов, насыщенных легкой и тяжелой водой, не отличаются от данных для сухих образцов, что подтверждает жесткость полимерного каркаса при заполнении водой: вода не проникает в массу полимера, заполняя только существующие пустоты.

4. Заключение

В результате нейтронных экспериментов установлено, что пористые первапорационные мембраны представляют собой жесткие полимерные каркасы, включающие сферические поры, имеющие радиусы до 1000 Å, и четкую полимерную границу. В мембранах присутствуют также поры микронных размеров.

Изученные мембраны имеют подобное строение, в котором поры занимают ~ 80% объема. На полимерную фазу приходится ~ 20% объема, причем вода заполняет только поры, не проникая в массу полимера.

Увеличение времени предформования пленки от 5 до 10 min приводит к увеличению скорости набухания и существенному повышению предельного водосодержания. При одинаковой доле пустот в образцах это означает, что в мембране с малым временем формования (образец № 2) многие поры недоступны для воды, т.е. закрыты, не связаны с общей сетью. Это может быть связано со строением поверхностного скин-слоя, в котором при меньшем времени формования не образовалось достаточно каналов для проникновения воды внутрь.

Введение 2 mass% фуллерена C₆₀ в формовочный раствор при синтезе полимера ведет к росту водопоглощающей способности до 5–10% (ср. образцы № 1 и 3), т.е. увеличивает связность элементов пористой структуры и ее проницаемость для воды, но не меняет общую структуру мембраны. Лишь доля малых пор радиусом 40 Å увеличивается примерно в 3 раза. Возможно, фуллерен способствует дополнительному открытию пор в мембране и созданию дополнительных каналов.

Таким образом, результаты нейтронных экспериментов на образцах градиентно-пористых мембран на ос-

нове полиамидоимида ПАИ-ДФФИ позволяют приблизиться к их направленному синтезу с целью достижения заданной структуры и функциональных свойств.

Авторы выражают благодарность J. Teixeira и S. Combet (Лаборатория Леона Бриллиюэна, Сакле, Франция) за техническую помощь, оказанную в процессе измерений.

Список литературы

- [1] S. Loeb, S. Sourirajan. US Patent 3133132 (1964).
- [2] Č. Stropnik, V. Musil, M. Brumen. *Polymer* **41**, 9227 (2000).
- [3] R.E. Kesting. *Synthetic polymeric membranes: a structural perspective*. 2nd ed. Wiley, N. Y. (1985).
- [4] С.В. Кононова, Ю.П. Кузнецов, К.А. Ромашкова, В.В. Кудрявцев. *Высокомолекуляр. соединения А* **48**, 1647 (2006).
- [5] С.В. Кононова, Е.В. Кручинина, К.А. Ромашкова, И.Л. Потокин, А.В. Щукарев, В.В. Кудрявцев. *ЖОХ* **80**, 1666 (2010).
- [6] S.V. Kononova, G.N. Gubanova, K.A. Romashkova, E.N. Korytkova, D. Timpu. In: *Scanning probe microscopy — physical property characterization at nanoscale* / Ed. V. Nalladega. InTech (2012). Ch. 4. P. 81–102.
- [7] Ю.П. Кузнецов, С.В. Кононова, К.А. Ромашкова, В.В. Кудрявцев, В.А. Гусинская. Патент РФ 2126291. 20.02.1999.
- [8] V.F. Sears. *Neutron News* **3**, 26 (1992).
- [9] D.I. Svergun. *J. Appl. Cryst.* **25**, 495 (1992).