

УДК 662.71+665.642

Студ. С.С. Шиканов
Науч. рук. проф. Э.Т. Крутько
(кафедра полимерных композиционных материалов БГТУ),
зав. лаб., доц. Т.В. Плиско
(Институт физико-органической химии НАН Беларуси)

ФОРМОВАНИЕ ПОЛУПРОНИЦАЕМЫХ МЕМБРАН ИЗ СИСТЕМЫ ПОЛИФЕНИЛЕНОКСИД-N-МЕТИЛ-2-ПИРРОЛИДОН

Мембранные процессы – быстро развивающаяся новая область химии и химической технологии. Благодаря высокой эффективности, экономичности и экологической безопасности мембранные технологии на сегодняшний день являются самыми перспективными методами фильтрации и разделения жидких и газообразных смесей, жидких сред в биотехнологии, в химической, фармацевтической, пищевой и других отраслях промышленности. Большинство баромембранных процессов основано на применении полимерных мембран.

Преимуществами полимерных мембран являются высокая плотность упаковки в единице объема аппарата, относительная простота получения, возможность контроля размеров пор и более низкая стоимость по сравнению с неорганическими мембранами, высокая технологичность. Недостатками полимерных мембран являются: склонность к загрязнению, недостаточно высокая химическая и термическая стойкость, механическая прочность. Одним из способов преодоления указанных недостатков является модификация серийно выпускаемых мембран и создание новых мембранных материалов с улучшенными свойствами. Такая модификация осуществляется реакцией полимера с различными низкомолекулярными или высокомолекулярными модифицирующими агентами [1, 2]. Установлено, что химическая модификация мембраны приводит к повышению производительности, селективности, механической прочности и снижению склонности к загрязнению мембран для газоразделения, первапорации, мембранной дистилляции, обратного и прямого осмоса, микро-, ультра- и нанофильтрации, диализа и электродиализа. Данная работа посвящена поиску методов формования мембран из растворов ПФО с использованием в качестве одного из основных растворителей для данного полимера N-метил-2-пирролидона.

Цель работы: разработка газоразделительных композиционных мембран для разделения воздуха с получением в качестве целевого продукта обогащенного азотом атмосферного воздуха.

Для достижения данной цели были решены следующие задачи:

- разработка метода формования мембраны, наработка лабораторных партий;
- выбор параметров условий для создания селективных слоев мембраны.

Полифениленоксид – простой ароматический полиэфир линейного строения, может многократно без изменения свойств перерабатываться на литьевых машинах, отличается высокой технологичностью. Полимер нетоксичен, стоек к агрессивным средам, грибковой плесени. Перерабатывается литьем под давлением, экструзией. Из полифениленоксида можно получать тонкостенные изделия сложной формы. Высокая износостойкость (антифрикционный материал). Хороший высокочастотный диэлектрик [1, 2].

Впервые поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксид) (ПФО) (а также полимер с небольшим количеством ненасыщенных углерод-углеродных связей С-С, дифенохинон (рисунок 1.1, (3)), был синтезирован в 1956 [2]. ПФО является стеклообразным полимером с хорошими пленкообразующими и механическими свойствами и высокой устойчивостью к агрессивным средам [1].

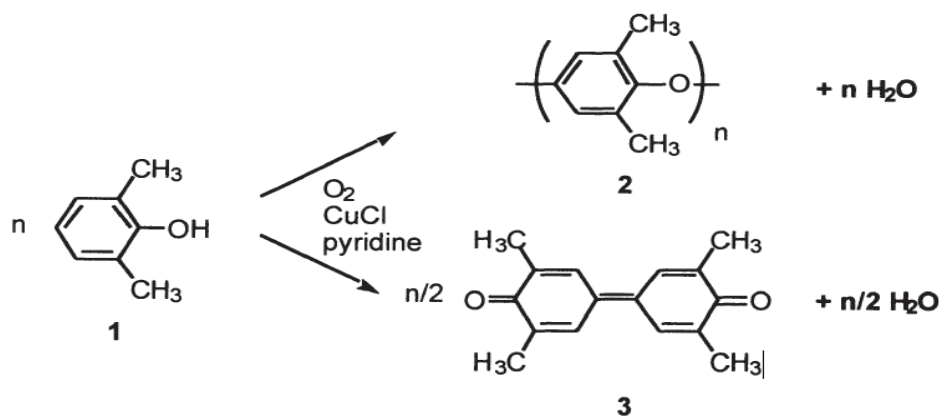


Рисунок 1 – Синтез поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксида)

Реакция окисления 2,6-диметилфенола кислородом при комнатной температуре в растворе пиридина в присутствии хлорида меди (I) CuCl экзотермическая, раствор мгновенно становится вязким. Полимер осадил и охарактеризовали как высокомолекулярный линейный полифениленоксид [2]. Новый метод полимеризации – получение ПФО – назвали дегидрополиконденсацией. В ходе работы исследовали мембраны

из полифениленоксида, полученные из растворов в N-метил-2-пирролидоне (NMP), а также в диметилацетамиде с добавлением этанола и деканола.

В качестве исходных реагентов для приготовления формовочных растворов использовали ПФО марки 6130 (производства BASF, Германия) с молекулярной массой 250000. В ходе исследования были получены растворы с концентрацией полимера 15, 16 и 17% в системах N-метил-2-пирролидон (NMP), и смесях его с другими растворителями. В качестве осадительной ванны использованы вода, метанол (жесткий осадитель) и ДМАА (умеренно жесткий осадитель).

Растворы для получения мембран готовили в пробирках с насадками и стеклянной мешалкой шнекового типа, при температуре 50°C – для растворов в ДМАА и при 105 и 140°C – для растворов в NMP. Последовательность приготовления раствора: в пробирку засыпался ПФО, затем добавлялся растворитель, далее при постоянном перемешивании загружалось необходимое количество порообразователя.

Продолжительность приготовления раствора составляла 7 часов. Полученный раствор не фильтровали по причине невозможности осуществления из-за большой вязкости и угрозы возможности начала формования прямо на фильтре.

Мембраны формовали при атмосферном давлении приемных (внешних осадительных) ваннах при температурах 13, 25, 40, 60 и 80°C. Порядок получения мембран: растворение полимера, прогревание пробирки с раствором, подложки и фильтры в термошкафу, формование мембраны с помощью фильтры на подложке, окунание в приемную (внешнюю осадительную) ванну, выдержка в ванне в течение 24 часов.

Проведены поисковые работы по получению газоразделительных мембран на основе полифениленоксида. Установлено, что для ПФО марки 6130 хорошими растворяющими системами является смесь NMP и ТГФ, а также индивидуальный NMP. Растворение ПФО в NMP при температурах более 105°C сопровождается потемнением, что свидетельствует о сшивании полимера через окисление метиловых радикалов кислородом воздуха. Необходимо отметить наличие многократного относительно низкотемпературного обратного перехода в случае использования растворяющей смеси из NMP и другого растворителя, что весьма важно, так как целесообразно формовать полупроницаемые мембраны при температурах как можно более

близких к 22–25°C, что соответствует обычной комнатной температуре и не требует лишних затрат энергии на поддержание высокой температуры раствора ПФО, трубопроводов, фильтры и подложки. Мембраны, сформованные из растворов ПФО в NMP обладают в среднем селективностью около 2, что недостаточно для внедрения их в промышленность и потому данная разработка требует дальнейшего совершенствования.

Определены растворимость полифениленоксида в органических растворителях, числа осаждения для некоторых осадителей (метанол, изопропанол, ДМАА, ДМФА) для ПФО, а также максимальное количество осадителя, которое можно ввести в 20% раствор ПФО в ТХЭ и произведена оценка стабильности получаемых композиций. В результате проведенных экспериментов определены относительно стабильные составы, содержащие в качестве осадителей ДМАА, на основе которых получены и исследованы пленки. В качестве осадительной ванны использованы метанол (жесткий осадитель) и ДМАА (умеренно жесткий осадитель). Установлено, что использование метанола в качестве осадителя приводит к получению достаточно селективных материалов с фактором разделения около 4, а ДМАА – высокопроницаемых образцов с фактором разделения 2. Следует отметить, что указанные образцы получены из растворов, которые не подвергались фильтрации перед отливкой пленок из-за отсутствия технической возможности. Это означает, что полученные характеристики являются заниженными. Исследована возможность получения полых волокон из раствора, содержащего 17% ПФО, 5% изопропилового спирта в трихлорэтилене с использованием в качестве внутреннего осадителя метанола, а внешнего осадителя – ДМАА. Полученные образцы волокон имели очень высокую проницаемость по кислороду (800 – 1400 GPU) при факторе разделения 1.1 – 1.7.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бондалетова Л.И. Полимерные композиционные материалы (часть 1): учебное пособие / Л.И. Бондалетова, В.Г. Бондалетов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013.– 118 с.

2. Polyphenylene oxide and modified polyphenylene oxide membranes: gas, vapor and liquid separation / Geeta Chowdhury, Boguslaw Kruczekl, Takeshi Matsuura. Springer Science + Business Media New York.– 2001.