

УДК 678.675

**НОВЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МЕМБРАНЫ С СЕЛЕКТИВНЫМ СЛОЕМ
НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ПОИАНИЛИН – ПОЛИ-(N-ВИНИЛПИРРОЛИДОН)**

© 2013 г. С.В. Осадченко, Я.О. Межуев, Ю.В. Коршак, М.И. Штильман

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

valsorja@mail.ru

Поступила в редакцию 07.11.2012

Синтезированы композиционные мембраны окислительной полимеризацией анилина под действием пероксидисульфата аммония в присутствии поли-(N-винилпирролидона) на полисульфоновой подложке. Исследована зависимость селективности и производительности мембран от условий их получения, а также предложена модель строения селективного слоя.

Ключевые слова: мембраны, полианилин, окислительная полимеризация, анилин, нанофильтрация.

Введение

Современные коммерческие полимерные мембраны, получаемые методом фазовой инверсии, обладают низкой проницаемостью в области отсеки веществ молекулярной массой от 1000 до 5000, сравнимой с производительностью нанофильтрационных мембран для умягчения воды [1]. Низкая производительность мембран, полученных методом фазовой инверсии, связана со значительной толщиной плотного разделительного слоя, а также с присущей ему гидрофобностью [1]. Альтернативой методу фазовой инверсии является создание композиционных мембран, в которых плотный разделительный слой может обладать как значительной селективностью в заданной области молекулярных масс, так и достаточно высокой проницаемостью, достигаемой как подбором материалов для разделительного слоя, так и контролем его толщины. В настоящей работе с целью создания высокопроницаемых мембран, обладающих значительной селективностью в области молекулярных масс до 5000, исследовано влияние условий нанесения разделительного слоя на основе полимерной системы полианилин – поли-(N-винилпирролидон) на поверхность полисульфоновой подложки (ПС-100).

Экспериментальная часть

Селективный слой наносили путем эмульсионной полимеризации анилина (схема 1), диффундирующего из органической в водную фазу, содержащую пероксидисульфат аммония и поли-(N-винилпирролидон) (ПВП), предварительно нанесенную на поверхность полисульфоновой подложки (ПС-100) производства ЗАО НТЦ «Владипор».

С целью установления взаимосвязи между массообменными свойствами (селективностью и проницаемостью) получаемых мембран и условиями их синтеза варьировался ряд параметров при постоянстве остальных.

а) Варьирование концентрации пероксидисульфата аммония (окислителя) в водной фазе.

В 48 мл дважды дистиллированной воды последовательно растворяют 0.25 г ПВП с молекулярной массой 24000 и варьированное количество персульфата аммония: 0.25, 0.5, 1.5, 2.5 г. Затем раствор доводят до метки 50 мл 1% водным раствором лаурилсульфата натрия. В 30 г *n*-гептана растворяют 0.03 г анилина. Полисульфоновую подложку (ПС-100) погружают сначала в водную фазу на 5 мин, а затем выдерживают в органической фазе в течение 3 мин. Затем подложку с нанесенными растворами извлекают и выдержи-

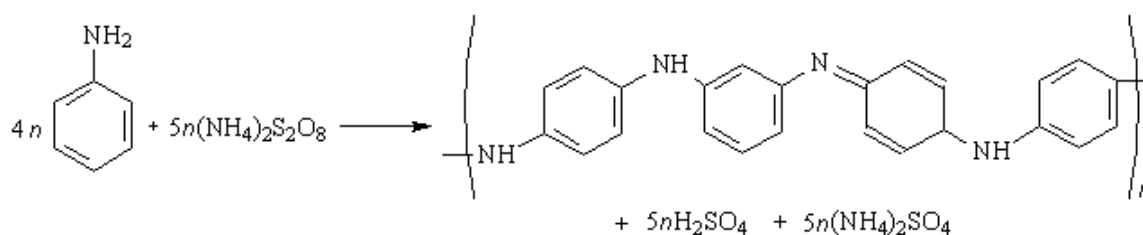


Схема 1

вают 15 мин при 25°C, после 1 час вымачивают в 100 мл дважды дистиллированной воды и сушат 15 мин в сушильном шкафу при 50°C.

б) Варьирование концентрации анилина (мономера) в органической фазе.

В 48 мл дважды дистиллированной воды последовательно растворяют 0.25 г ПВП с молекулярной массой 24000 и 10 г персульфата аммония, после чего раствор доводят до метки 50 мл 1% водным раствором лаурилсульфата натрия. В 30 г *n*-гептана растворяют варьируемое количество анилина: 0.03, 0.048, 0.12, 0.36, 0.72, 0.97 г. Полисульфоновую подложку (ПС-100) погружают сначала в водную фазу на 5 мин, а затем в органическую фазу на 3 мин. Затем подложку с нанесенными растворами извлекают и выдерживают 15 мин при 25°C, после 1 час вымачивают в 100 мл дважды дистиллированной воды и сушат 15 мин в сушильном шкафу при 50°C.

в) Варьирование времени выдержки подложки в органической фазе.

В 48 мл дважды дистиллированной воды последовательно растворяют 0.25 г ПВП с молекулярной массой 24000 и 0.25 г персульфата аммония, после чего раствор доводят до метки 50 мл 1% водным раствором лаурилсульфата натрия. В 30 г *n*-гептана растворяют 0.03 г анилина. Полисульфоновую подложку (ПС-100) погружают сначала в водную фазу на 5 мин, а затем в органическую фазу, варьируя время выдержки в органической фазе: 15 с, 30 с, 1 мин, 5 мин, 10 мин. Затем подложку с нанесенными растворами извлекают и выдерживают 15 мин при 25°C, после 1 час вымачивают в 100 мл дважды дистиллированной воды и сушат 15 мин в сушильном шкафу при 50°C.

г) Варьирование концентрации ПВП в водной фазе.

В 48 мл дважды дистиллированной воды последовательно растворяют варьируемое количество ПВП: 0.05, 0.25, 0.5, 1.5 г с молекулярной массой 24000 и 2 г персульфата аммония, после чего раствор доводят до метки 50 мл 1% водным раствором лаурилсульфата натрия. В 30 г *n*-гептана растворяют 0.03 г анилина. Полисульфоновую подложку (ПС-100) погружают сначала в водную фазу на 5 мин, а затем в органическую фазу на 3 мин. Затем подложку с нанесенными растворами извлекают и выдерживают 15 мин при 25°C, после 1 час вымачивают в 100 мл дважды дистиллированной воды и сушат 15 мин в сушильном шкафу при 50°C.

д) Варьирование молекулярной массы ПВП в водной фазе.

В 48 мл дважды дистиллированной воды последовательно растворяют 1 г ПВП с варьируемой молекулярной массой: 8000, 24000, 40000, 160000,

360000 и 2 г персульфата аммония, после чего раствор доводят до метки 50 мл 1% водным раствором лаурилсульфата натрия. В 30 г *n*-гептана растворяют 0.03 г анилина. Полисульфоновую подложку (ПС-100) погружают сначала в водную фазу на 5 мин, а затем в органическую фазу на 3 мин. Затем подложку с нанесенными растворами извлекают и выдерживают в течение 40 мин при 25°C, после 1 час вымачивают в 100 мл дважды дистиллированной воды и сушат 15 мин в сушильном шкафу при 50°C.

Селективность и проницаемость (производительность) всех полученных мембран определяли при помощи ячейки тангенциальной фильтрации, при 25°C и избыточном давлении 1 атм. Селективные свойства мембран тестировались по отношению к 0.001% (масс.) водному раствору красителя прямой чисто-голубой (888.32 г/моль).

Строение селективного слоя полученной мембраны исследовали методом ИК-Фурье нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) спектроскопии.

Обсуждение результатов

Известно, что окислительная полимеризация анилина в водном растворе ПВП под действием пероксидисульфата аммония приводит к образованию устойчивой дисперсии полианилина в воде, причем если систему полианилин – ПВП выделить лиофильной сушкой, то она вновь легко диспергируется в воде [2]. Как было показано ранее авторами методом ИК-спектроскопии, стабильность системы обеспечивается образованием более устойчивых водородных связей C=O---H-N между амидным карбонилем ПВП и вторичной аминогруппой аминокислотных фрагментов полианилина внутри агрегатов по сравнению с водородными связями C=N---H-N между аминокислотными и хинондииминными фрагментами полианилина [3]. Перераспределение водородных связей в соответствии со схемой 2 согласуется с данными, полученными ранее: так, увеличение волнового числа, соответствующего валентным колебаниям связей C=N хинондииминных фрагментов с 1591 см⁻¹, для полианилина до 1623 см⁻¹ для системы полианилин – ПВП свидетельствует о разрушении водородных связей C=N---H-N. Также в ИК-спектре системы полианилин – ПВП появляется второй сигнал амидного карбонила, участвующего в образовании водородной связи C=O---H-N при 1639 см⁻¹, однако полоса поглощения амидного карбонила ПВП в области 1658 см⁻¹, не связанного водородными связями, остается, так как система полианилин – ПВП была получена в десятикратном избытке ПВП [3].

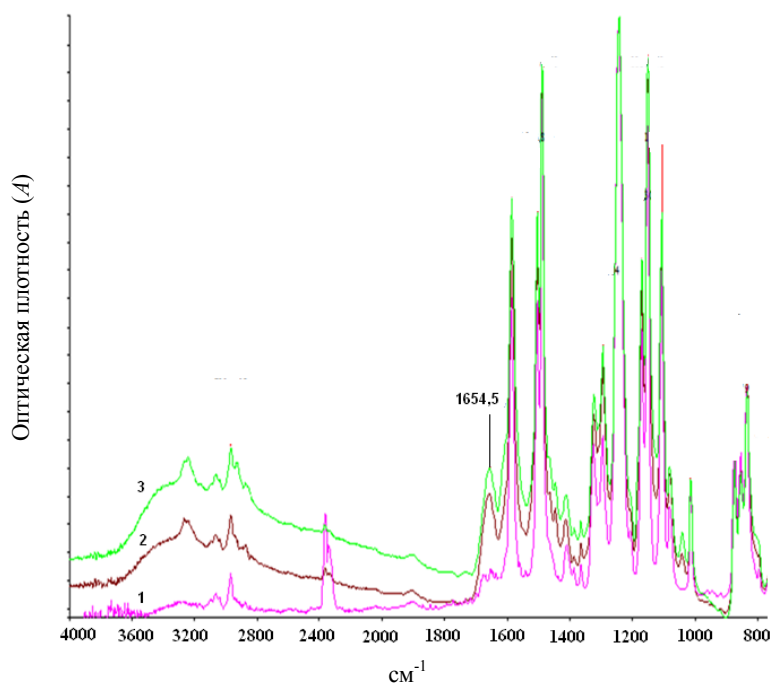


Рис. 1. ИК-Фурье НПВО спектры: 1 – полисульфоновой подложки (ПС-100); 2 – композиционной мембраны с селективным слоем полианилин – ПВП до испытаний; 3 – композиционной мембраны с селективным слоем полианилин – ПВП после пропускания дистиллированной воды в ячейки тангенциальной фильтрации в течение 7 часов ($P = 1$ ати; $t = 25^{\circ}\text{C}$)

Неожиданным результатом стала потеря растворимости пленок полианилин – ПВП на поверхности полисульфоновой подложки, полученных в условиях эмульсионной окислительной полимеризации анилина в присутствии ПВП на подложке ПС-100. После промывки и сушки на поверхности подложки (ПС-100) образовывалась тонкая пленка, более нерастворимая в воде. Строение пленки на поверхности подложки было исследовано методом ИК-Фурье НПВО спектроскопии (рис. 1). Спектры ИК-Фурье НПВО были сняты с полисульфоновой подложки, композиционной мембраны до испытаний, а также после пропускания дистиллированной воды в ячейке тангенциальной фильтрации в течение 7 часов.

ИК-Фурье НПВО спектры композиционной мембраны до испытаний и после испытаний идентичны, что свидетельствует о нераствори-

мости селективного слоя в воде. ИК-Фурье НПВО спектр системы полианилин – ПВП на поверхности ПС-100 имеет практически несмещенную полосу поглощения 1654 см^{-1} , соответствующую валентным колебаниям амидного карбонила ПВП, не принимающего участия в образовании водородной связи $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$. Также в ИК-Фурье НПВО спектре селективного слоя композиционной мембраны наблюдаются два сигнала 3265 и 3240 см^{-1} , отвечающих валентным колебаниям $\text{N}-\text{H}$ -связей, участвующих в образовании водородных связей между амидным карбонилем ПВП и сульфоновой группой полисульфона (рис. 2).

С учетом отмеченных особенностей ИК-Фурье НПВО спектров селективного слоя композиционной мембраны, в настоящей работе выдвинуто предположение о структуре селективного слоя. Наличие водородных связей

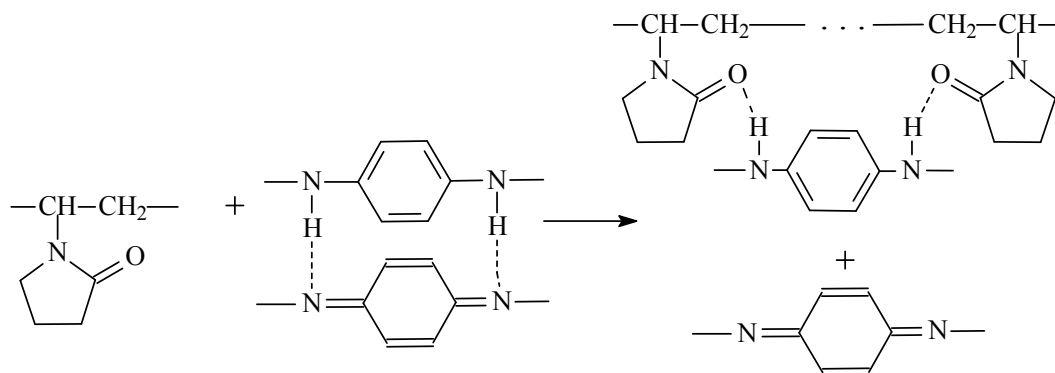


Схема 2

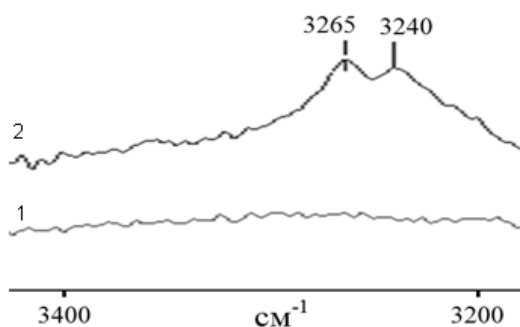


Рис. 2. ИК-Фурье НПВО спектры в области 3200–3400 см⁻¹: 1 – полисульфоновой подложки (ПС-100); 2 – композиционной мембраны с селективным слоем полианилин – ПВП

S=O---H-N свидетельствует об образовании слоя полианилина на поверхности пористой полисульфоновой подложки. Далее следует слой, состоящий из кластеров ПВП, между которыми, вероятно, распределены агрегаты полианилина, о чем свидетельствует наличие сигнала амидного карбонила ПВП практически в той же области, что и для чистого ПВП. Вместе с тем, поглощение в области 3265 см⁻¹ подтверждает наличие водородных связей C=O---H-N в составе селективного слоя, что может быть объяснено повышенной плотностью сегментов полианилина на внешней поверхности селективного слоя, что также согласуется с его нерастворимостью в воде.

Таким образом, эмульсионная полимеризация анилина на поверхности полисульфоновой подложки в присутствии ПВП кардинально изменяет структуру системы полианилин – ПВП по сравнению с получаемой полимеризацией в водном растворе. Рассмотрение окислительной полимеризации анилина в двухфазной системе вода/гептан как эмульсионной связано с достаточно высокой растворимостью анилина в воде, обеспечивающей его проникновение от поверхности раздела вглубь водной фазы.

Процесс формирования композиционной мембраны включает три стадии. Первая стадия соответствует нанесению водной фазы и образованию водной пленки на поверхности ультрафильтрационной подложки, содержащей полимер-комплексобразователь (ПВП) и окислитель. Назначение водной фазы двоякое: с одной стороны, пленка водной фазы будет геометрически соответствовать селективному слою, с другой стороны – слой водной фазы представляет собой тонкопленочный реактор для проведения реакции окислительной полимеризации. На второй стадии подложку с нанесенной водной фазой погружают в раствор анилина в гептане, при этом начинается диффузия анилина в

водную фазу, в которой начинается окислительная полимеризация анилина. Так как растворимость анилина в воде достаточно велика, а толщина водной пленки мала, более того, существует сродство анилина и его олигомеров к поверхности полисульфоновой подложки за счет образования прочных водородных связей S=O---H-N, то следует ожидать первоначального образования олигомеров анилина, а затем и полианилина непосредственно на поверхности подложки. Одновременно с образованием слоя олигомеров анилина и полианилина на поверхности подложки происходит формирование адсорбционной пленки ПВП, связанной со слоем полианилина посредством водородных связей C=O---H-N. Диффузия анилина в водную фазу продолжается, однако поверхность полисульфоновой подложки уже заблокирована слоем полианилина, что приводит к образованию сначала олигомеров анилина, а затем и агрегатов полианилина в объеме пленки. Образование агрегатов полианилина в объеме пленки, очевидно, приводит к увеличению ее вязкости, что создает препятствия дальнейшей диффузии анилина вглубь водной фазы, однако процесс может продолжаться на внешней поверхности пленки, что приводит к увеличению там локальной концентрации полианилина, что согласуется с потерей растворимости системы полианилин – ПВП.

Если допустить справедливость рассмотренных представлений, то следует ожидать влияния концентрации анилина в органической фазе, концентрации пероксидисульфата аммония в водной фазе, концентрации и молекулярной массы используемого ПВП, а также времени выдержки подложки в органической фазе на селективность и проницаемость получаемых мембран.

Увеличение концентрации пероксидисульфата аммония ускоряет процесс окислительной полимеризации анилина в водной фазе, тем са-

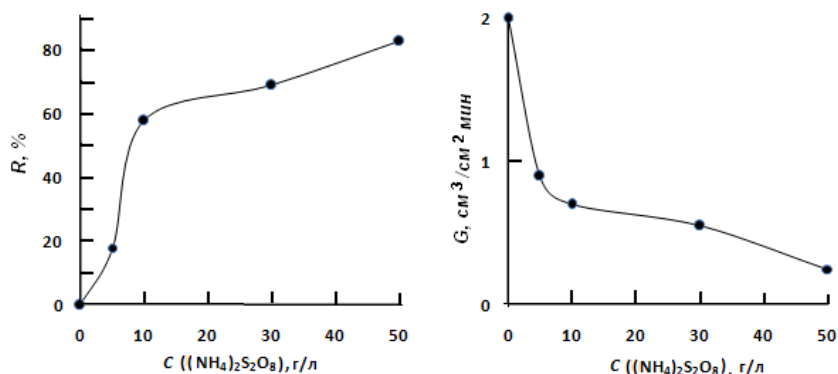


Рис. 3. Зависимости селективности (R) и производительности (G) мембран, полученных при различных концентрациях перекиси дисульфата аммония в водной фазе

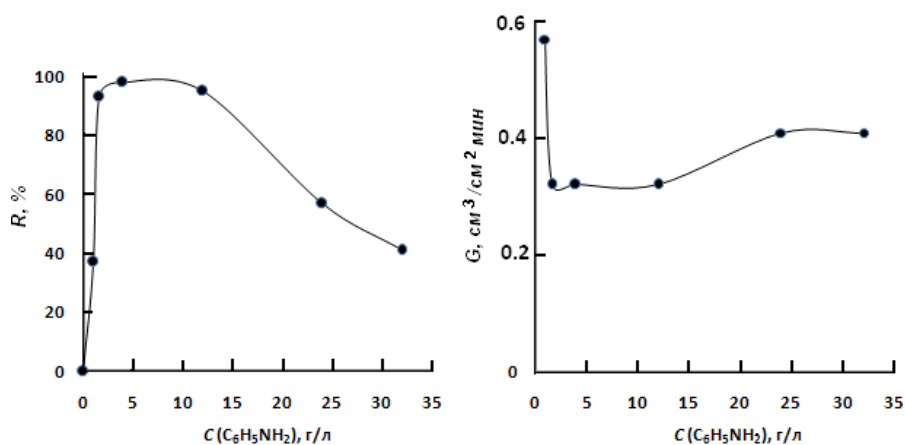


Рис. 4. Зависимости селективности (R) и производительности (G) мембран, полученных при различных концентрациях анилина в органической фазе

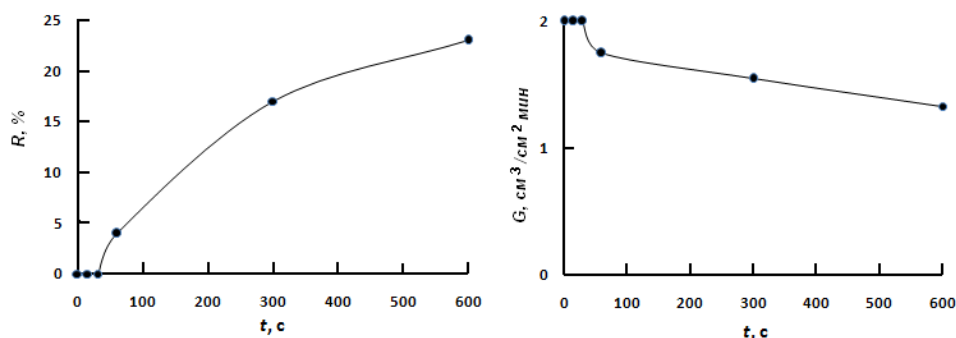


Рис. 5. Зависимости селективности (R) и производительности (G) мембран, полученных при различных временах контакта водной и органической фаз

мым увеличивая скорость диффузии анилина из органической фазы. Более того, рост концентрации окислителя свыше определенного предела приводит к увеличению доли хинондииминных фрагментов в цепях полианилина, ответственных за их ассоциацию [4], что влечет резкое повышение селективности и снижение производительности (рис. 3).

На селективность и производительность мембран существенное влияние оказывает концентрация анилина в органической фазе. Зависимости селективности и производительности

мембран от концентрации анилина в органической фазе приведены на рис. 4.

Увеличение концентрации анилина в органической фазе вплоть до 1.6 г/л при постоянстве прочих условий необходимо для формирования внутреннего слоя полианилина непосредственно вблизи подложки, что приводит к прогрессивному увеличению селективности при существенном снижении производительности. Дальнейшее увеличение концентрации анилина в органической фазе вплоть до 12 г/л практически не влияет на селективность и производи-

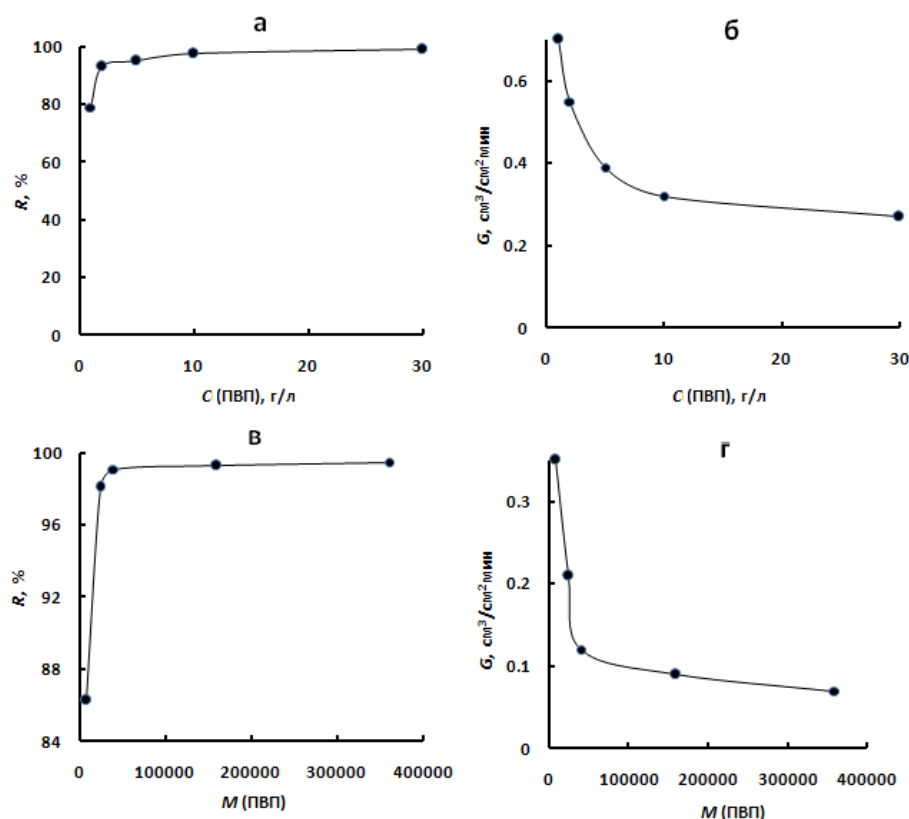


Рис. 6. Зависимости селективности (R) и производительности (G) мембран, полученных при различных концентрациях ПВП (а, б) в водной фазе и различных молекулярных массах ПВП (в, г)

тельность мембран. В области высоких концентраций анилина наблюдается снижение молекулярной массы образующегося полианилина и уменьшение доли хинондииминных фрагментов в его цепи [4], что проявляется в уменьшении плотности упаковки его цепей и, как следствие, значительном снижении селективности и росте производительности мембран.

Очевидно, что время контакта водной и органической фаз регулирует концентрацию олигомерных и полимерных продуктов в образующемся селективном слое мембраны. Зависимости селективности и производительности от времени контакта фаз приведены на рис. 5 и указывают на то, что процесс диффузии мономера – самоингибируемый, благодаря уплотнению пленки по мере накопления в ней полианилина.

Кроме того, существует необходимая концентрация олигомеров анилина (полианилина), которая ответственна за структурирование селективного слоя и, в итоге, определяющая концентрацию полианилина в мембране. В свою очередь, этой концентрации соответствует время контакта, которое составляет около 45 секунд (рис. 5), необходимое для диффузии мономера в водную фазу в количестве, достаточном для начала формирования селективного слоя.

Несмотря на ключевую роль полианилина в формировании массообменных свойств исследуемых мембран, концентрация и молекулярная

масса ПВП оказывают существенное влияние на структуру селективного слоя. Вязкость слоя кластеров ПВП, в которых разделены агрегаты полианилина, одновременно разделяющего внутреннюю и внешнюю поверхности селективного слоя, зависит от молекулярной массы и концентрации используемого ПВП и определяет время диффузии анилина в объем пленки. Очевидно, что чем раньше заканчивается диффузия анилина в пленку водной фазы, тем меньше толщина селективного слоя, больше его плотность и меньше дефектность. Это приводит к увеличению селективности и уменьшению производительности мембран, полученных с использованием ПВП высоких молекулярных масс в высокой концентрации (рис. 6).

Рассмотренные методики получения мембран весьма просты и могут быть организованы непрерывным способом, что позволяет рассчитывать на значительную перспективность системы полианилин – ПВП в области высокопроизводительной нанофильтрации, в первую очередь в фармацевтической промышленности.

Выводы

1. Показана нерастворимость системы полианилин – ПВП, полученной методом эмульсионного

онной окислительной полимеризации анилина на полисульфоновой подложке.

2. Установлено, что для обеспечения большой селективности (до 99%) по красителю прямой чисто-голубой при высокой производительности (около $G = 0.27 \text{ см}^3/\text{см}^2\text{мин}$) необходимо использовать избыток окислителя, высокомолекулярный ПВП в высоких концентрациях, а также значительную концентрацию анилина в органической фазе.

Список литературы

1. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999. 513 с.
2. Armes S.P., Aldissi M. // *Mat. Res. Soc., Simp. Proc.* 1990. V. 173, P. 311–317.
3. Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И. и др. // *Вестник ННГУ.* 2012. № 6. С. 68–74.
4. Gospodinova N., Terlemezyan L. // *Prog. Polymers. Sci.* 1998. V. 23. P. 1443–1483.

NOVEL THIN FILM COMPOSITE MEMBRANES WITH A SELECTIVE LAYER BASED ON POLYANILINE-POLY-(N-VINYLPYRROLIDONE)

S.V. Osadchenko, Ya.O. Mezhuev, Yu.V. Korshak, M.I. Shtilman

Novel thin film composite membranes have been synthesized on a polysulfone substrate during oxidative polymerization under the action of ammonium peroxydisulfate in the presence of poly-(N-vinylpyrrolidone). The selectivity and performance of membranes have been studied as dependent on the conditions of their production. A model of the selective layer structure is proposed.

Keywords: membranes, polyaniline, oxidative polymerization, aniline, nanofiltration.