

Структурна фиксация и приложение на вакуумно метализирани полиакрилонитрилни мембрани

Милена Митева, Виолета Славова, Стойко Петров

Vacuum metallization an asymmetric polyacrylonitrile membranes: *Vacuum metallization is used for modification of an asymmetric polyacrylonitrile membranes. The formation of the metal coating of the membrane surface adjust the technological characteristics of the membranes and have been successfully used in the process "complexation-ultrafiltration".*

Key words: PAN membrane, membrane modification, vacuum metallization

ВЪВЕДЕНИЕ

Полиакрилонитрилът (ПАН) и съполимерите му са материали изключително подходящи за получаването на полупроницаеми полимерни мембрани с определена структура и порьозност [7] и като композитни структури за асиметрични ултрафилтрационни (УФ) мембрани [6].

Предвид високите изисквания към свойствата на мембраните много е трудно да се съвместят механична стабилност, функционалност, висока селективност с висока производителност, ниска повърхностна поляризация [2]. Непрекъснато се търсят начини за усъвършенстването им чрез различни методи на модификация [1].

Вакумната метализация се явява нов елемент в областта на модификацията на мембраните, съчетаващ добрите експлоатационни свойства на металите и полимерите. В процеса на формиране на металното покритие, както и за неговите бъдещи свойства от значение са редица технологични фактори, по-важни от които са физико-химичното състояние на повърхността на полимера и параметрите на режима на нанасяне на слоя [3]. Вакуумните методи за нанасяне на покрития се основават на изпаряване (или катодно разпръскване чрез йонна бомбардировка) на метали и кондензиране на парите на тези метали върху мембранната повърхност [5].

Целта на метализацията на повърхността на ПАН мембраните в нашата работа е да фиксира селективната повърхност след етапа на формиране на мембраната чрез фазова инверсия и да повлияе върху технологичните параметри на мембраните. Този вид модификация ще промени транспортните и селективни характеристики на мембраните, което да ги направи приложими за решаването на конкретни задачи.

Една от основните задачи на мембранните технологии е пречиштането на катиони в отпадни води. Процесите на обратна осмоза не винаги са ефективни за води съдържащи минимално количество йони, а и като метод е по-скъп от ултрафилтрацията. Съществуват природни и синтетични материали, които образуват при определени условия стабилни високомолекулни комплекси. Последните могат да се да се извличат от водите задържайки се от УФ мембрани. Технологиата е известна като „комплексообразуване-ултрафилтрация”(КОУФ).

ИЗЛОЖЕНИЕ

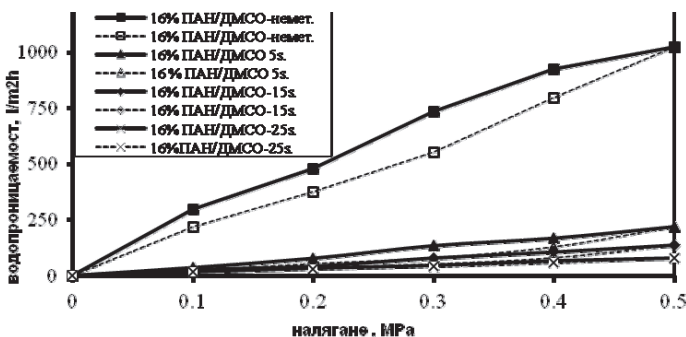
Мембраните са получени по сухо-мокър фазовоинверсионен метод от 16%-ен полимерен разтвор на полиакрилонитрил (ПАН) и диметилсулфоксид (ДМСО). ПАН е троен съполимер със състав: акрилонитрил (АН), метилакрилат (МА) и 2-акриламид-2-метилпропансулфонова киселина (SAMPs) в съотношение: 90.6 : 8.1 : 1.3 със средна молекулна маса – 58 000 g/mol, продукт на фирма „Лукойл-Нефтохим”-България. ДМСО - производство на фирма „Fluka” – Германия, е с молекулна маса –78.13g/mol, температура на замръзване -17.5 ÷ 20.4°C, плътност при 20°C –1.1 g/cm³.

За успешната вакуумна метализация на мембраните е проведена предварителна активация на мембранната повърхност с алкални разтвори на $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [8]. Металните покрития са получени във вакуумна инсталация ВУР-5 /Русия/, като е разпръсвана плоска мишена от желязо-хром-никелова сплав (X18Н9Т) с размери $\varnothing 100 \times 10\text{mm}$, при разстояние мишена / подложка $L_{M-N} = 180\text{mm}$ и специфична мощност на разпръскване $N_p = 5.4\text{W}/\text{cm}^2$. Извършено е магнетронно отлагане на желязо-хром-никелна сплав с начален вакуум в работната камера $P_n = 1 \cdot 10^{-3}$ Pa, работна газова среда Ar с чистота 99,99% и работно налягане в камерата $P_p = 4 \cdot 10^{-2}$ Pa. Използвани са три времена на отлагане на покритията (времената на експозиция): 5, 15, 25 s. След завършване на процеса на отлагане, мембраните са охладени до нормална температура.

Селективността ($\varphi, \%$) и проницаемостта ($G, \text{l}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$) на метализираните мембрани, спрямо вода и калибратор албумин са определени на лабораторен модул "Sartorius" тип SM-165 Англия и спектрофотометър „Uniscam”8625 UV/VIS - Франция при дължина на вълната $\lambda = 280 \text{nm}$. Сканираща електронна микроскопия (СЕМ) е осъществена на апарат JSM-5510 на фирмата "JEOL" - Япония

Метализираните мембрани са използвани в процеса КОУФ за разделяне на метални катиони от отпадни води, като за тази цел е използван поливинилов алкохол.

Ефектът на метализацията (фиг. 1) съвпадат с ефекта на температурната фиксация. Водопроницаемостта се понижава от 1100 до 200 $\text{l}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$, но едновременно с това чувствително се понижава хистерезисната площ на мембраната.

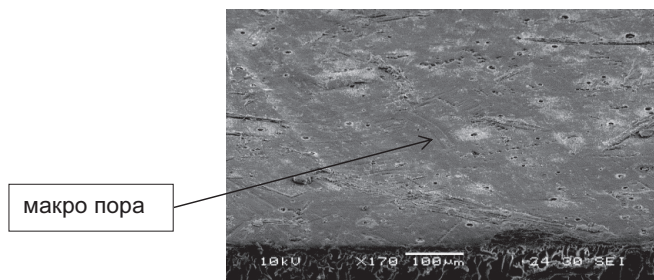


Фиг. 1. Хистерезис на мембрани получени от 16 mass%-ни разтвори на ПАН/ДМСО и метализирани за време от 0 до 25 s..

Това потвърждава възможността вакуумната метализация да се използва и като метод за фиксация на селективния слой на мембраните.

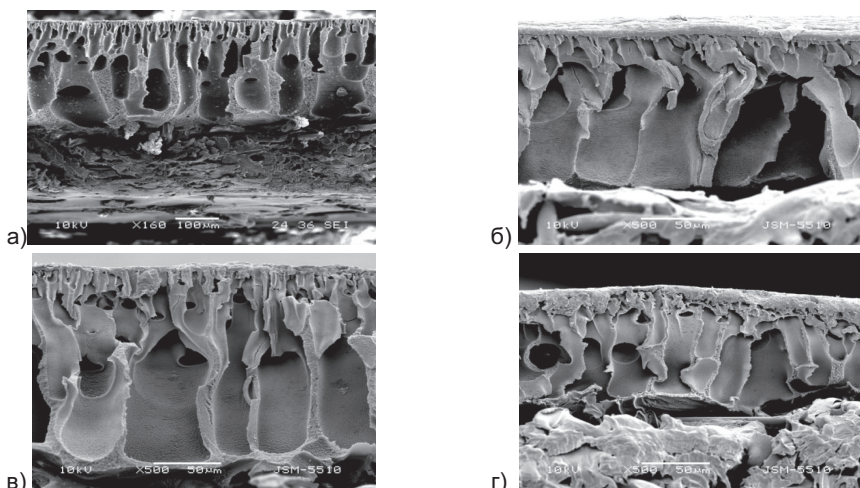
Този процес се осъществява в зависимост от механизма на процеса на метализация (фиг.2).

Концентрацията на металните зародиши е по голяма в зоната на макропорите. Това е един естествен процес на натрупване, който се определя от активността на полимерните ръбове на порите.



Фиг. 2. Метализация на повърхността

След това започва един процес на натрупване по останалата повърхност, което се осъществява равномерно и зависи от времето на обработка на мембраните в един хомогенен лъчев поток. От изображения на вакуумно метализираните мембрани (фиг. 3), ясно може да се види дебелината на формираното метално покритие върху полимерната повърхност при различните времена на метализация. Нарастващото време на метализация увеличава дебелината на металното покритие, но процеса не протича в дълбочина на поровата структура.



Фиг. 3. SEM на срез на полиакрилонитрилни мембрани, вакуумно метализирани при: а) 0 sec., б) – 5 sec., в) – 15 sec., г) – 25 sec.

При нашите изследвания, ефекта от влиянието на слоя и времето на експозиция може да бъде потвърден и от стойностите за проницаемост и селективност определени спрямо калибрант.

В зависимост от времето за метализация се оформя метална структура с различна плътност и дебелина. Във всички случаи тя е на повърхността на мембраната и се изгражда като втори основен слой, което също се отразява върху нейната селективност (табл.1). С нарастване на времето на експозиция и в сравнение с характеристиките на неметализираните мембрани, проницаемостта спрямо албумин плавно намалява от 45 до 25 l/m²h с естествено нарастваща селективност достигаща до 85%.

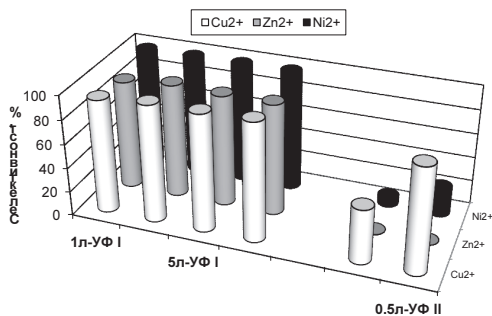
Причината за тези характеристични промени са в натрупването на нарастващи количества от металното покритие, основно на повърхността на мембраните. Различията в дебелината му в съответстваща степен повишават селективните възможности на метализирания обект.

Таблица 1. Проницаемост и селективност на мембрани спрямо албумин при 0.3МРа.

метализация, min	$G_{alb}, l/m^2h$	$\varphi_{alb}, \%$
0	45	60
5	36	74
15	33	80
25	25	85

Проведените изследвания доказват преимуществото на вакумната метализация по отношение на модификация на порестата структура на мембраната, както и на възможността за избягване на процеса на термична фиксация, който е един технологично и термично специфичен процес.

Качествата на метализираните мембрани дават възможност за специфичното им приложение в процеса КОУФ. При провеждане на първата степен на УФ с използването на ПВА и концентрация на катионите 10 mg/l (фиг.4), в молно съотношение Me^{2+} : ПВА=1:2 се достига висока селективност спрямо катионите при използване на комплексобразувател с по-ниска молекулна маса.



Фиг. 4. Селективност на процеса КОУФ при концентрация на йоните 10 mg/l и комплексобразувател ПВА, Me^{2+} : ПВА=1:2.

Това се дължи, както на добрата комплексобразуваща способност на ПВА спрямо катионите, така и на образуването на агрегати в разтвора. От фигурата се вижда, че селективността нараства за медните и цинковите йони, съответно до 98 % за мед и до 94 % за цинк. За никеловите катиони тази селективност е максимална през целия процес – 99 %. Подобни резултати се получават и при използване на композитни мембрани на основата ПАН-ПММК [4], което потвърждава ефекта на метализацията.

При провеждане на втората ултрафилтрация се установява, че ефективно разграждане на комплексите се наблюдава само за цинковите катиони (100 %) (фиг.4). Проницаемостта на процеса при провеждани на втората УФ е ниска – между 6-11 l/m²h, поради концентрирането на комплексобразувателя, водещо до нарастване на вискозитета на системата.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представените резултати показват възможността вакумната метализация да се използва като метод за фиксация на селективния слой на мембраните. В зависимост от времето за метализация се оформя метална структура с видимо различна плътност и дебелина, която може да се използва за корекция на селективните и транспортни характеристики на мембранната структура, така че да бъдат използвани и за специфични приложения - в процеса КОУФ.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Baker R. W., Membrane technology and applications, Second Edition, Wiley & Sons Ltd, (2004), p.545.
- [2]. Дубяга В.П., Перепечкин Л.П., Каталевский Е.Е., Полимерные мембраны, Москва, Изд. "Химия" (1981), с.231.
- [3]. Zhang, Guojun et al, Electric field-enhanced assembly of polyelectrolyte composite membranes, J. Membr. Sci. 2008, Vol.307 Issue 2, pp.151-155.
- [4]. Иванова Т., Получаване и изследване на полупроницаеми композитни мембрани, Дисертация за степен доктор, 2005, У"Проф.др.Ас.Златаров, Бургас [5]. Кънев М. И, Ц. Узунов, П. Ховсеян. Технология за нанасяне на покрития.- Русе ВТУ "Ангел Кънчев", 1986.
- [6]. Lohokare N., Bhole Y., Kharul U., Effect of support material on ultrafiltration membrane, Journal of Applied Polymer Science, (2006), Vol. 99, p.3389–3395.
- [7]. Петров Ст., Мембранните възможности на полиакрилонитрила, Монография, София, АИ"Проф.М.Дринов", (2013), с.189.
- [8]. Shtanko NI et al., J. Membr. Sci. 2000, 179, pp.155.

За контакти:

ас.д-р Милена Пенчева Митева-Петрова, У"Проф.д-р Ас.Златаров"-гр.Бургас, тел.0889028510, e-mail:rmkpetrovi@abv.bg ;
гл.ас.д-р Виолета Огнянова Славова, ТУ- София, Факултет и Колеж Сливен, тел.0895586631, e-mail:v_slavova@mail.orbitel.bg ;
проф.д-р Стойко Петров Петров, У"Проф.д-р Ас.Златаров"-гр.Бургас, тел.0888351183, e-mail: stpetrov@btu.bg

Докладът е рецензиран