Z

S



(51) MIIK G01N 15/00 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) CIIK G01N 15/00 (2022.01)

(21)(22) Заявка: 2021111878, 26.04.2021

(24) Дата начала отсчета срока действия патента: 26.04.2021

Дата регистрации: 22.03.2022

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 26.04.2021

(45) Опубликовано: 22.03.2022 Бюл. № 9

Адрес для переписки:

119991, Москва, ГСП-1, Ленинский пр-кт, 29, ИНХС РАН, зав. группой патентных исследований и патентной защиты Заславской Г.Ф.

(72) Автор(ы):

Анохина Татьяна Сергеевна (RU), Борисов Илья Леонидович (RU), Волков Алексей Владимирович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: GREGORY R. GUILLEN, GUY Z. RAMON, H. PIROUZ KAVEHPOUR, RICHARD B. KANER, ERIC M.V. HOEK, "DIRECT MICROSCOPIC OBSERVATION OF MEMBRANE FORMATION BY NONSOLVENT INDUCED PHASE SEPARATION", JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, V. 431, PP. 212-220, 2013. WO 2019230140 A1, 05.12.2019. RU 23990 U1, 20.07.2002. US 5151227 A1, 29.09.1992.

(54) СПОСОБ ОЦЕНКИ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНОЙ МЕМБРАНЫ

(57) Реферат:

S

ထ

2

Изобретение относится к физико-химическим методам исследования полимерных растворов и быть может использовано В процессе изготовления пористых полимерных пленок и полых волокон. Способ оценки свойств полимерной мембраны путем определения скорости осаждения полимерного раствора для получения пористой полимерной пленки путем контакта с осадителем с помощью диффузионной ячейки и оценки пористой структуры мембраны включает визуальное наблюдение процесса осаждения через оптический микроскоп и регистрации видеокамеру, этом используют диффузионную ячейку, представляющую собой канал, заполненный раствором полимера глубиной 100-1000 мкм и образованный двумя параллельными прозрачными пластинами, установленными на расстоянии 10-500 мкм, так, что канал с одной стороны ограничен перегородкой, а с другой стороны контактирует с атмосферой и служит для введения осадителя, измеряют общую толщину осажденного полимерного слоя, при этом скорость осаждения слоя раствора полимера рассчитывают из отношения общей толщины осажденного полимерного слоя (d, мкм) ко времени его осаждения (t, c) как среднее значение на основании 5 измерений для полимерного раствора, а по заранее определенной зависимости проницаемости от скорости осаждения оценивают

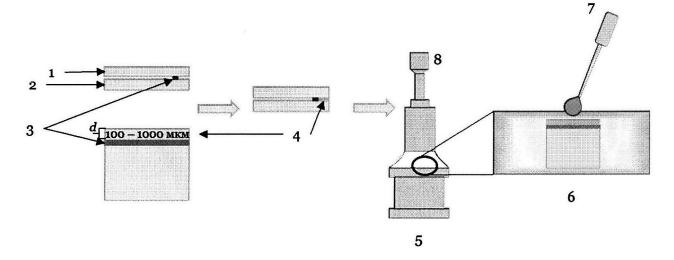
U 2767951 C

刀

проницаемость мембраны. Техническим результатом является возможность использовать малое количество полимерного раствора и сокращение количества стадий исследования для

276795

определения оптимального состава формовочного раствора. 1 з.п. ф-лы, 6 ил., 10 табл.



Фиг. 6

Стр.: 2



FEDERAL SERVICE FOR INTELLECTUAL PROPERTY (51) Int. Cl. G01N 15/00 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

G01N 15/00 (2022.01)

(21)(22) Application: **2021111878**, **26.04.2021**

(24) Effective date for property rights: 26.04.2021

> Registration date: 22.03.2022

Priority:

(22) Date of filing: 26.04.2021

(45) Date of publication: 22.03.2022 Bull. № 9

Mail address:

119991, Moskva, GSP-1, Leninskij pr-kt, 29, INKHS RAN, zav. gruppoj patentnykh issledovanij i patentnoj zashchity Zaslavskoj G.F.

(72) Inventor(s):

Anokhina Tatyana Sergeevna (RU), Borisov Ilya Leonidovich (RU), Volkov Aleksej Vladimirovich (RU)

(73) Proprietor(s):

Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe uchrezhdenie nauki Ordena Trudovogo Krasnogo Znameni Institut neftekhimicheskogo sinteza im. A.V. Topchieva Rossijskoj akademii nauk (INKHS RAN) (RU)

(54) METHOD OF EVALUATING PROPERTIES OF POLYMER MEMBRANE

(57) Abstract:

FIELD: physics; chemistry.

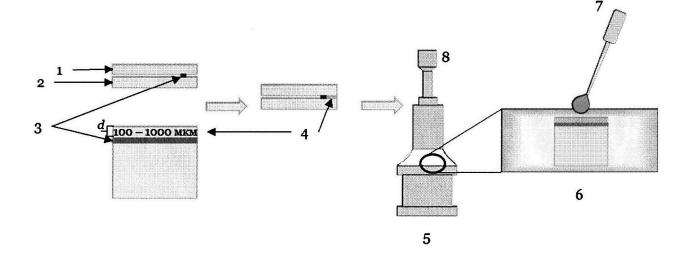
SUBSTANCE: invention relates to physical and chemical methods of studying polymer solutions and can be used in the process of making porous polymer films and hollow fibres. Method for evaluating properties of a polymer membrane by determining the deposition rate of a polymer solution to obtain a porous polymer film by contacting a precipitator using a diffusion cell and evaluation of the porous structure of the membrane involves visual observation of the deposition process through an optical microscope and recording on a video camera, wherein a diffusion cell is used, which is a channel filled with a polymer solution with depth of 100-1000 mcm and formed by two parallel transparent plates installed at distance of 10–500 mcm, so that the channel on one side is limited by a partition, and on the other side is in contact with the atmosphere and serves to introduce a precipitant, the total thickness of the deposited polymer layer is measured, wherein the deposition rate of the layer of the polymer solution is calculated from the ratio of the total thickness of the deposited polymer layer (d, mcm) to its deposition time (t, s) as an average value based on 5 measurements for the polymer solution, and according to a predetermined relationship between permeability and deposition rate, membrane permeability is estimated.

EFFECT: possibility of using a small amount of polymer solution and reducing the number of research steps for determining the optimum composition of the moulding solution.

1 cl, 6 dwg, 10 tbl

ထ S

S ဖ



Фиг. 6

ဂ 7

9 5

U 2 7

~

Изобретение относится к области применения физико-химических методов анализа, используемых для исследования свойств полимерных растворов, предназначенных для изготовления пористых полимерных плоских и половолоконных мембран.

Одним из способов получения пористых полимерных плоских и половолоконных мембран является метод "инверсии" фаз (non-solvent induced phase separation (NIPS)) из полимерных растворов. Поэтому процесс выбора оптимального состава формовочного раствора является очень трудоемким, так как включает определение морфологии, пористости, транспортных и механических свойств уже сформованных мембран.

Известен способ получения полых волокон на основе ПСФ (патент США № 5151227А, кл. МПК В01D 67/00; В01D 69/08; В01D 71/68; D01D 5/24; D01F 6/76; D01F 6/94, опубл. 29.09.1992) растворением полисульфона с добавкой поливинил пиррол идона при следующем соотношении (мас. %) компонентов в рабочем растворе: полисульфон 9÷18, поливинилпирролидон 15÷20, N-метилпирролидон - остальное, погружением полученного рабочего раствора в осадительную ванну, содержащую (мас. %) метилпирролидона - 60, воды - 20, изопропилового спирта - 20. Вместо поливинилпирролидона рабочий раствор может содержать до 20% полиэтиленгликоля с молекулярной массой порядка 30000 г/моль. Оптимальный состав формовочного раствора определяли путем исследования пористой структуры с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и транспортных свойств с помощью фильтрационных экспериментов уже готовых мембран.

Недостатком метода является использование большого количества полимерного раствора для получения полого волокна (200 г и более), а также сама стадия изготовления изделия и ее исследования с помощью дополнительного оборудования и инструментальных методов анализа.

25

Для того чтобы подобрать состав формовочного раствора в процессе получения пористых полимерных пленок методом NIPS, прибегают к исследованию самого раствора: определение вязкости, построение тройных фазовых диаграмм и исследование кинетики осаждения раствора [Y. Li, B. Cao, P. Li // J. Membr. Sci. 544 (2017) 1-11; Tao Huang, Jianfeng Song, Hailong He, Yue-Biao Zhang, Xue-Mei Li, Tao He // Journal of Membrane Science 615 (2020) 118448; P.S.T. Machado, A.C Habert, CP. Borges // Journal of Membrane Science 155 (1999) 171-183].

Из литературы известен способ оптической микроинтерферометрии для оценки фазового состояния полимерных растворов и определения коэффициентов взаимодиффузии растворителя и осадителя [Makarova V., Kulichikhin V. 2012 Application of Interferometry to Analysis of Polymer- Polymer and Polymer-Solvent Interactions (InTech) ed I Padron p 395], осуществляемый с помощью специальной диффузионной ячейки с нанесенным на нее золотым покрытием толщиной 5 нм, оптического микроскопа, подсвечивающим под ячейкой диодным лазером и видеокамеры.

Недостатком способа является отсутствие возможности определить фактическое время формирования полимерной мембраны из-за использования "неограниченного" слоя полимера и спрогнозировать ее пористую структуру из-за золотого покрытия ячейки.

Известен способ измерения скорости осаждения твердой фазы вещества в растворах (патент на полезную модель RU № 23990 U1, кл. МПК G01N 33/14, опубл. 20.07.2002) с помощью оптико-электронного метода осаждения. Скорость осаждения полимерного раствора определяют путем измерения светопропускания, регистрируя изменения силы света во время осаждения с помощью установленного источника света и приемника, системы управления и регистрации.

Недостатком способа является отсутствие возможности спрогнозировать пористую структуру будущей полимерной мембраны, а также ее проницаемость.

Известен способ измерения скорости осаждения полимерного раствора путем центрифугирования полимерного раствора и определения скорости осаждения расчетом по формуле как отношения толщины слоя осажденного компонента к толщине слоя полимерного раствора (WO 2019230140 A1, кл. МПК C08F 214/22; C08F 214/28; C08L 27/16; C08L 27/20; H01M 2/16; H01M 4/62, опубл. 15.12.2019).

Недостатком способа является невозможность оценки свойств полимерной мембраны, получаемой методом NIPS, с помощью вычисляемой скорости осаждения из-за отсутствия фазового распада, протекающего при контакте полимерного раствора с осадителем.

Наиболее близким аналогом к предложенному способу (прототипом) является способ определения скорости осаждения полимерного раствора в "бесконечном" слое полимерного раствора (Gregory R. Guillen, Guy Z. Ramon, H. Pirouz Kavehpour, Richard B. Kaner, Eric M.V. Hoek // Journal of Membrane Science 431 (2013) 212-220).

Исследование кинетики осаждения полимерного раствора в "неограниченном" слое заключается в том, что каплю раствора полимера (10 мкл) помещали между предметным и покровным стеклами. Осадитель прикапывают с помощью пипетки Пастера, так, чтобы он затекал в щель между стеклами и контактировал с полимерным раствором. Процесс фазового распада полимерного раствора наблюдают в направлении перпендикулярном покровному стеклу с помощью оптического микроскопа и регистрируют на видеокамеру. Скорость осаждения была выражена как кажущийся коэффициент диффузии:

$$_{25}$$
 $D=x^2/t$ (1)

30

где x - некоторое расстояние в растворе полимера, а t - это время, за которое пальцевидная пора вырастет до расстояния x.

Недостаток описанного способа заключается в невозможности поддерживать постоянную толщину полимерного слоя между предметным и покровным стеклами.

Также диаметр капли полимерного раствора после сжатия между стеклами соответствует миллиметрам, что намного больше, чем типичная толщина пористой плоской мембраны или стенки половолоконной мембраны, равной сотни микрометров (<500 мкм). Вследствие чего происходит разбавление осадителя растворителем, что, в свою очередь, приводит к изменению скорости осаждения полимерного раствора, не характерной для скорости осаждения при изготовлении пористой полимерной плоской или половолоконной мембраны заданной толщины.

Задача изобретения заключается в устранении недостатков прототипа и разработке способа оценки свойств мембраны, позволяющего моделировать процесс формирования пористой мембраны, с возможностью заранее прогнозировать время формирования, морфологию пористой структуры и проницаемость конечного изделия.

Для решения поставленной задачи в способе оценки свойств полимерной мембраны путем определения скорости осаждения полимерного раствора для получения пористой полимерной пленки путем контакта с осадителем с помощью диффузионной ячейки и оценки пористой структуры мембраны путем визуального наблюдения процесса осаждения через оптический микроскоп и регистрации на видеокамеру, используют диффузионную ячейку, представляющую собой канал, заполненный раствором полимера глубиной 100-1000 мкм, и образованный двумя параллельными прозрачными пластинами, установленными на расстоянии 10-500 мкм, так, что канал с одной стороны

ограничен перегородкой, а с другой стороны контактирует с атмосферой и служит для введения осадителя, измеряют общую толщину осажденного полимерного слоя, при этом скорость осаждения слоя раствора полимера рассчитывают из отношения общей толщины осажденного полимерного слоя (d, мкм) ко времени его осаждения (t, c) по формуле

$$v_l = \frac{d}{t} \tag{1}$$

5

как среднее значение на основании 5 измерений для каждого полимерного раствора, а по заранее определенной зависимости проницаемости от скорости осаждения оценивают проницаемость мембраны.

Предпочтительно в качестве полимера используют полисульфон или полиэфирсульфон, или полифениленсульфон, или полиакрилонитрил, или полиамидную кислоту, или поливинилиденфторид, или целлюлозу, в качестве растворителя полимера - N-метилпирролидон, диметилформамид, диметилацетамид, диметилсульфоксид, ионную жидкость или их смесь, в качестве осадителя - воду, водный раствор растворителя полимера или спирт.

На Фиг. 1 представлена зависимость проницаемости полимерных мембран, изготовленных из полимерных растворов методом NIPS, от скорости осаждения соответствующих полимерных растворов, измеренной в "неограниченном" слое в соответствии с прототипом.

Из Фиг. 1 видно, что, несмотря на то, что скорости осаждения различных полимерных растворов отличаются, проницаемости полученных из этих полимерных растворов мембран могут совпадать. В связи с этим, оценка проницаемости получаемых мембран, определяемая скоростью осаждения полимерного раствора в "неограниченном" слое не позволяет верно оценить проницаемость полученной из этого же раствора полимерной мембраны.

На Фиг. 2 представлена зависимость проницаемости полимерных мембран, изготовленных из полимерных растворов методом NIPS, от скорости осаждения соответствующих полимерных растворов, измеренной в "ограниченном" слое в соответствии с изобретением.

Скорость осаждения полимерного раствора коррелирует с проницаемостью полимерной мембраны, полученной из этого же раствора, чем меньше скорость осаждения, тем меньше проницаемость мембран и наоборот.

На Фиг. 3 изображена фотография полимерного слоя толщиной 300 мкм, осажденного в диффузионной ячейке методом "ограниченного" слоя в соответствии с изобретением.

Так, из Фиг. 3 видно, что уже на стадии осаждения полимерного слоя в диффузионной ячейке методом "ограниченного" слоя по изобретению сформировались несквозные пальцевидные поры, характеризующиеся длиной примерно от 35 до 270 мкм и диаметром пор у основания 3,5 мкм, при этом пористость составила примерно 55%. Стенки пальцевидных пор губчатые.

На Фиг. 4 изображена фотография СЭМ готовой полимерной половолоконной мембраны с толщиной стенки 300 мкм, полученной из осажденного в диффузионной ячейке методом "ограниченного" слоя по изобретению полимерного слоя толщиной 300 мкм. Мембрана получена из того же раствора, что и полимерный слой, изображенный на Фиг. 3.

На Фиг. 5 изображена фотография СЭМ готовой полимерной половолоконной мембраны, полученной из осажденного в диффузионной ячейке методом "неограниченного" слоя.

На Фиг. 6 представлена схема установки для осуществления способа оценки.

Изображения готовой полимерной мембраны и осажденного в диффузионной ячейке методом "ограниченного" слоя полимерного слоя, представленные на фиг. 3 и 4, визуально идентичны: полученная полимерная мембрана также имеет несквозные пальцевидные поры с губчатыми стенками, длина пор составляет примерно 50-250 мкм, диаметр пор у основания около 5 мкм, при этом пористость составила примерно 65%. Полученные сопоставимые значения по типу пор, их размеру и величине пористости говорят о схожести пористой структуры, сформированной в ограниченном полимерном слое и пористой мембране, полученные из одного и того же раствора.

10

20

Таким образом, визуализация с помощью оптического микроскопа и видео камеры процесса осаждения полимерного раствора в "ограниченном" слое, сформированном в диффузионной ячейке, позволяет получить изображения формирующейся пористой структуры и оценить ее, а именно: тип пористой структуры (сплошная, пальцевидная или губчатая), величину пористости (0-85%) и размер пор (больше 1 мкм) в образовавшемся полимерном слое, как показано на Фиг. 3, что соответствует типу пористой структуры, (сплошная, пальцевидная или губчатая), величине пористости (0-85%) и размеру пор (больше 1 мкм) в полимерной мембране, изготовленной из этого же раствора, как показано на фотографии сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) (Фиг. 4).

При этом недостатком прототипа является несоответствие пористой структуры, формирующейся в "неограниченном" полимерном слое, пористой структуре полимерной мембраны, сформированной из этого же полимерного раствора (Фиг. 5). На Фиг. 5 изображен осажденный неограниченный слой того же полимерного раствора, который использовали для осаждения полимерного слоя (Фиг. 3) и получения полимерной половолоконной мембраны (Фиг. 4). Толщина осажденного фронта составила 300 мкм, при этом в слое при осаждении сформировались как сквозные, так и несквозные пальцевидные поры с толстыми губчатыми стенками. Минимальная длина составила 60 мкм, диаметр пор 10 мкм, пористость примерно 40%.

Полученная в прототипе пористая структура значительно отличается от пористой структуры, сформированной в половолоконной мембране. Отличие в диаметре пор соответствовало 50%, в пористости 40%.

Для расчета скорости осаждения полимерного раствора экспериментально определяют время осаждения.

В качестве полимеров используют различные термопласты: полисульфон (Π С Φ), полиэфирсульфон (Π ЭС), полифениленсульфон (Π ФС), полиакрилонитрил (Π АН), полиамид (Π А), полиимид (Π И), полиамидную кислоту (Π АК), полиэфир-эфиркетон (Π ЭЭК), поликарбонат (Π К), поливинилиденфторид, полисахариды: целлюлозу, хитозан.

В качестве растворителей для полимеров применяют, в частности, ацетон, тетрагидрофуран (ТГФ), N-метилпирролидон (МП), диметилформамид (ДМФА), диметилацетамид (ДМАА), диметилсульфоксид (ДМСО), N-метилморфолин-N-оксид, церен, ионные жидкости или их смеси. В качестве осадителей - воду, водные растворы органических растворителей полимеров, спирты. Выбор растворителей и осадителей обусловлен природой полимера, и результаты заявленного способа будут достигнуты при применении любых растворителей, пригодных для растворения выбранного полимера, и любых осадителей, которые вызывают его осаждение - их замена не скажется на результатах оценки.

В полимерном растворе могут присутствовать водорастворимые порообразователи: полиэтиленгликоль (ПЭГ), поливинилпирролидон (ПВП), поливиниловый спирт (ПВС)

и др. и различные наночастицы: наноцеллюлоза, углеродные нанотрубки, наночастицы металлов и др.

Технический результат, который может быть достигнут при использовании предлагаемого изобретения, заключается:

- в возможности определения скорости осаждения полимерного раствора, которая коррелирует с проницаемостью полимерных мембран, так как предлагаемое изобретение за счет наличия диффузионной ячейки позволяет смоделировать слой полимерного раствора между стеклом и раклей при получении полимерной плоской мембраны или слой полимерного раствора, сформированного в кольцевой фильере, при получении половолоконной мембраны;
- в получении при исследования осаждаемого слоя со структурой, близкой к структуре готовой мембраны;
- в возможности в режиме реального времени оценить пористую структуру мембраны, а именно тип пористой структуры, размер пор и пористость будущей полимерной мембраны уже на стадии формирования полимерного слоя при осаждении полимерного раствора в диффузионной ячейке согласно изобретению;
- в возможности избежать разбавления осадителя растворителем за счет проведения исследования кинетики осаждения полимерного раствора в ограниченном полимерном слое.

Предлагаемый способ реализуется с помощью установки, представленной на Фиг.6.

- 1 первая прозрачная пластина;
- 2 вторая прозрачная пластина;
- 3 перегородка;
- 25 4 канал;

40

5

- 5 оптический микроскоп;
- 6 предметное стекло;
- 7 пипетка Пастера;
- 8 видеокамера.
- способ определения скорости осаждения полимерных растворов осуществляют следующим образом.

Между двумя прозрачными пластинами (1) и (2) с помощью перегородки (3) формируют открытый с одной стороны к атмосфере канал (4) глубиной 100-1000 мкм и толщиной 10-500 мкм, заполняют канал полимерным раствором. Так получают диффузионную ячейку. Препарат с полимерным раствором фиксируют на предметном стекле (6). С помощью пипетки Пастера (7) с открытой к атмосфере стороны к полимерному раствору прикапывают осадитель, наблюдают процесс фазового распада полимерного раствора с помощью оптического микроскопа (5) и фиксируют его на видеокамеру (8).

Визуально оценивают пористую структуру (тип пористой структуры, пористость и размер пор), которая соответствует пористой структуре готовой мембраны. Измеряют толщину осажденного полимерного слоя. После осаждения очищают канал от осадка, остатков полимерного раствора и осадителя и повторяют исследование, начиная с заполнения канала полимерным раствором, еще 4 раза.

Рассчитывают скорость осаждения слоя раствора полимера рассчитывают из отношения общей толщины осажденного полимерного слоя (d, мкм) ко времени его осаждения (t, c) по формуле

$$v_l = \frac{d}{t} \tag{2}$$

как среднее значение на основании 5 измерений для каждого полимерного раствора.

По заранее определенной зависимости проницаемости мембраны от скорости осаждения полимерного раствора, представленной в виде графика или таблицы, оценивают проницаемость мембраны

Предлагаемый способ иллюстрируется примерами, представленными ниже.

Примеры 1-3. Исследование кинетики осаждения 20 мас. %-го раствора полисульфона ПСФ/N-метилпирролидон (NМП) в воде, этаноле и 50 мас. %-ом водном растворе NМП.

С помощью нового способа "ограниченного" слоя полимерного раствора были определены скорости осаждения 20 мас. %-го раствора ПСФ в NMП с различных осадителях: воде, этаноле и 50 мас. %-ом NMП.

Исследование кинетики осаждения 20 мас. %-го раствора ПСФ/NМП в "ограниченном" слое раствора полимера осуществляют следующим образом: С помощью двух прозрачных пластин и перегородки формируют канал с глубиной (d) 300-320 мкм, с одной стороны открытый к атмосфере. Расстояние между пластинами составляет 200 мкм. Затем канал заполняют 20 мас. %-ым раствором ПСФ в NМП. Препарат с полимерным раствором фиксируют на предметном стекле. С помощью пипетки Пастера с открытой к атмосфере стороны к полимерному раствору прикапывают осадители: вода, этанол, 50 мас. %-ый водный раствор NМП и наблюдают процесс фазового распада исследуемого раствора с помощью микроскопа и фиксируют его на видеокамеру.

Определяют скорость осаждения слоя раствора полимера заданной толщины как отношение общей толщины осажденного полимерного слоя (d, мкм) ко времени его осаждения (t, c), по представленной ниже формуле

$$v_l = \frac{d}{t} \tag{2}$$

Скорость осаждения вычисляют как среднее значение на основании 5 измерений для в каждого полимерного раствора.

Для осадителя - воды:

5

$$v_{1} = \frac{320}{10.8} = 29.6$$

$$v_{2} = \frac{290}{10.4} = 27.9$$

$$v_{3} = \frac{350}{12.4} = 28.2$$

$$v_{4} = \frac{320}{11.9} = 26.9$$

$$v_{5} = \frac{300}{10.4} = 28.9$$

По результатам пяти измерений определяют:

$$v_{\text{cp.}} = \frac{v_1 + v_2 + v_3 + v_4 + v_5}{5} = \frac{29.6 + 27.9 + 28.2 + 26.9 + 28.9}{5} = 28.3$$

$$t_{\text{cp.}} = \frac{t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5}{5} = \frac{10.8 + 10.4 + 12.4 + 11.9 + 10.4}{5} = 11.2$$

Для осадителя - этанола:

$$v_1 = \frac{330}{45.2} = 7.3$$

$$v_2 = \frac{310}{47.7} = 6.5$$

$$v_3 = \frac{295}{47.6} = 6.2$$

$$v_4 = \frac{290}{49.1} = 5.9$$

$$v_5 = \frac{280}{45.9} = 6.1$$

По результатам пяти измерений определяют:

$$t_{\text{cp.}} = \frac{t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5}{5} = \frac{45.2 + 47.7 + 47.6 + 49.1 + 45.9}{5} = 47.1$$

$$v_{\text{cp.}} = \frac{v_1 + v_2 + v_3 + v_4 + v_5}{5} = \frac{7.3 + 6.5 + 6.2 + 5.9 + 6.1}{5} = 6.4$$

Для 50 % мас. NМП в воде:

$$v_1 = \frac{350}{36.5} = 9.6$$

$$v_2 = \frac{310}{34.8} = 8.9$$

$$v_3 = \frac{320}{34.8} = 9.2$$

$$v_4 = \frac{320}{33.7} = 9.5$$

$$v_5 = \frac{290}{32.9} = 8.8$$

⁴⁵ По результатам пяти измерений определяют:

$$t_{op.} = \frac{t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5}{5} = \frac{36.5 + 34.8 + 34.8 + 33.7 + 32.9}{5} = 34.5$$

$$v_{\text{cp.}} = \frac{v_1 + v_2 + v_3 + v_4 + v_5}{5} = \frac{9.6 + 8.9 + 9.2 + 9.5 + 8.8}{5} = 9.2$$

5

15

20

25

Морфологию и пористость пленки - пористую структуру - определяют визуально по фотографиям и видео, полученным с помощью микроскопа и видеокамеры.

Результаты исследования кинетики осаждения по примерам 1-3 представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты исследования кинетики осаждения исследуемого с помощью способа "ограниченного" слоя при скорости осаждения 20 мас. %-го раствора ПСФ в NMП в различных осадителях

Характеристики	№№ примеров					
осадителя и раствора	1	2	3			
Осадитель	Вода	Этанол	50 %мас. NМП в воде			
Толщина полимерного слоя, мкм	316	301	318			
Скорость осаждения, мкм/с	28.3	6.4	9.2			
Время формирования полимерной пленки, с	11.2	47.1	34.5			

Пример 4. Исследование пористой структуры осажденного слоя из 20 мас. %-го раствора Π СФ в NMП с помощью способов "неограниченного" и "ограниченного" слоя полимерного раствора и сравнение с морфологией половолоконного Π СФ волокна, полученного из этого же раствора.

Процесс фазового распада 20 мас. %-го раствора полиамидной кислоты в НМП при контакте с водой изучают двумя способами в "неограниченном" и "ограниченном" слое. Способ, реализуемый в "неограниченном" слое раствора полимера заключается в том, что каплю раствора полимера (10 мкл) помещают между предметным и покровным стеклами. Воду прикапывают с помощью пипетки Пастера, так, чтобы она затекала в щель между стеклами и контактировал с полимерным раствором. Процесс фазового распада раствора ПСФ наблюдают в направлении перпендикулярном покровному стеклу с помощью оптического микроскопа Микромед Р-1 и регистрируют на видеокамеру (HiROCAM MA88).

Расстояние между прозрачными пластинами - 120 мкм.

Из исследуемого 20 мас. %-го раствора ПСФ в NМП получают половолоконные мембраны с помощью кольцевой фильеры методом сухо-мокрой инверсии фаз в варианте «свободного прядения» полого волокна на воздухе с подачей внутреннего осадителя внутрь жидкого капилляра полимерного раствора, при котором сформованное полое волокно под собственным весом поступает в приемную ванну, где самопроизвольно сматывается в бухту. Внешний диаметр фильеры равнялся 1700 мкм, ширина кольцевого канала, куда подают формовочный раствор, составляет 450 мкм. Формование проводят

в следующих условиях: $T_{внутреннего осадителя} = 70$ °C, $p_{\text{над раствором}} = 250$ кПа, $p_{\text{над осадителем}} = 10$ кПа, величина воздушного зазора - 1 м. Полученные образцы половолоконных мембран отмывают последовательно водопроводной водой и сушили.

Морфологию образцов исследуют на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) "Hitachi TM3030". Для этого в среде жидкого азота получают сколы образцов половолоконных ПСФ мембран, которые затем с помощью напылителя DSR1 ("Nanostructured Coatings Co.") покрывают слоем золота толщиной около 5-15 нм.

Фотографии осажденных полимерных Π СФ слоев, полученных из 20 мас. %-го раствора Π СФ в NMQ с помощью способов исследования кинетики в "неограниченном" и "ограниченном" слое, а также СЭМ фотографии половолоконной Π СФ мембраны, представлены на Фиг. 3, 4, и 5.

Характеристики пористой структуры представлены в таблице 2.

Таблица 2. Характеристики пористой структуры, формирующейся в "неограниченном", "ограниченном" слое и в мембране, полученной из одного и того же раствора.

	ognoro ir roro me puerzopu.						
Параметры	"ограниченный"	"неограниченный" слой	мембрана				
пористой	слой						
структуры							
Тип пор	Пальцевидные	Пальцевидные	Пальцевидные				
	несквозные поры	частично несквозные	несквозные поры с				
	с губчатыми	поры с толстыми	губчатыми				
	стенками	губчатыми стенками	стенками				
Диаметр пор,	3,5	10	5				
мкм							
Длина пор	35 - 270	≥ 60	50 - 250				

Пористость	55	40	65

Пример 5-6. Исследование морфологии и скорости осаждения 18 мас. %-го раствора полиамидной кислоты ПАК в N-метилпирролидоне, вычисленной с помощью способов "неограниченного" и "ограниченного" слоя полимерного раствора.

Процесс фазового распада 18 мас. %-го раствора полиамидной кислоты в НМП при контакте с водой изучают двумя способами в "неограниченном" и "ограниченном" слое. Способ, реализуемый в "неограниченном" слое раствора полимера осуществляют так же, как в примерах 4.

Способ исследования кинетики осаждения в "ограниченном" слое раствора полимера осуществляют так же, как в примерах 1-3, глубина канала составляет примерно 350 мкм, расстояние между прозрачными пластинами - 400 мкм.

Расчет для "ограниченного" слоя:

$$v_1 = \frac{370}{41.1} = 9.0$$

15

20

25

30

$$v_2 = \frac{310}{37.8} = 8.2$$

$$v_3 = \frac{350}{40.7} = 8.6$$

$$v_4 = \frac{320}{40} = 8.0$$

$$v_5 = \frac{280}{36.4} = 7.7$$

20

25

35

36.4

По результатам пяти измерений определяют:

$$v_{\text{cp.}} = \frac{v_1 + v_2 + v_3 + v_4 + v_5}{5} = \frac{9.0 + 8.2 + 8.6 + 8.0 + 7.7}{5} = 8.3$$

$$t_{\text{cp.}} = \frac{t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5}{5} = \frac{41.1 + 37.8 + 40.7 + 36.4 + 40}{5} = 39.2$$

Скорости осаждения, определенные с помощью способов "неограниченного" и "ограниченного" слоя полимерного раствора, представлены в таблице 3.

Таблица 3. Скорости осаждения 18 мас. %-го раствора ПАК в NMП, полученные в "неограниченном" и "ограниченном" слое

Характеристики	№№ примеров			
эксперимента	5 6			
Используемый способ	"Неограниченный" слой	"Ограниченный" слой		
Скорость осаждения, мкм/с	1.7	8.3		

Пример 7 - 11. Исследование кинетики осаждения 12 мас. %-го раствора полиамидной кислоты в N-метилпирролидоне с помощью способов "ограниченного" слоя, сформированного в канале различной глубины, и "неограниченного" слоя.

Процесс фазового распада 12 мас. %-го раствора полиамидной кислоты в НМП при контакте с водой изучают двумя способами в "неограниченном" и "ограниченном" слое. Способ, реализуемый в "неограниченном" слое раствора полимера осуществляют так же, как в примерах 4.

Способ исследования кинетики осаждения в "ограниченном" слое раствора полимера осуществляют так же, как в примерах 1-3, глубина канала составляла 150, 300, 400, 800 мкм, расстояние между прозрачными пластинами - 50 мкм.

Расчет для глубины канала 150 мкм:

$$v_{1} = \frac{150}{3} = 50$$

$$v_{2} = \frac{160}{3.3} = 49$$

$$v_{3} = \frac{145}{2.9} = 51$$

$$v_4 = \frac{155}{3.2} = 49$$

$$v_5 = \frac{140}{2.7} = 51$$

По результатам пяти измерений определяют:

$$v_{\text{cp.}} = \frac{v_1 + v_2 + v_3 + v_4 + v_5}{5} = \frac{50 + 49 + 51 + 49 + 51}{5} = 50$$

$$t_{\text{cp.}} = \frac{t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5}{5} = \frac{3 + 3.3 + 2.8 + 3.2 + 2.7}{5} = 3$$

Для глубины канала 300 мкм:

$$v_1 = \frac{290}{6.7} = 43.6$$

$$v_2 = \frac{315}{74} = 42.8$$

$$v_3 = \frac{310}{7.2} = 43.2$$

$$v_4 = \frac{320}{7.5} = 42.4$$

$$v_5 = \frac{300}{6.9} = 43.0$$

по результатам пяти измерений определяют:

$$v_{\text{cp.}} = \frac{v_1 + v_2 + v_3 + v_4 + v_5}{5} = \frac{50 + 49 + 51 + 49 + 51}{5}$$

$$v_{\text{cp.}} = \frac{v_1 + v_2 + v_3 + v_4 + v_5}{5} = \frac{43.6 + 42.8 + 43.2 + 42.4 + 43.0}{5} = 43$$

$$t_{cp.} = \frac{t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5}{5} = \frac{6.7 + 7.4 + 7.2 + 7.5 + 7.0}{5} = 7.1$$

для глубины канала 400 мкм:

$$v_1 = \frac{395}{16} = 24.7$$

$$v_2 = \frac{410}{16.1} = 25.4$$

$$v_3 = \frac{430}{175} = 24.6$$

$$v_4 = \frac{400}{15.9} = 25.1$$

$$v_5 = \frac{380}{15.0} = 25.3$$

По результатам пяти измерений определяют:

$$v_{\text{cp.}} = \frac{v_1 + v_2 + v_3 + v_4 + v_5}{5} = \frac{50 + 49 + 51 + 49 + 51}{5}$$

$$v_{\text{cp.}} = \frac{v_1 + v_2 + v_3 + v_4 + v_5}{5} = \frac{24.7 + 25.4 + 24.6 + 25.1 + 25.3}{5} = 25.0$$

$$t_{\text{cp.}} = \frac{t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5}{5} = \frac{16 + 16.1 + 17.5 + 15.9 + 15.0}{5} = 16.1$$

Для глубины канала 800 мкм:

$$v_1 = \frac{830}{46.9} = 17.7$$

$$v_2 = \frac{840}{48} = 17.5$$

$$v_3 = \frac{760}{41.1} = 18.5$$

$$v_4 = \frac{810}{448} = 18.1$$

$$v_5 = \frac{770}{42.1} = 18.3$$

По результатам пяти измерений определяют:

$$v_{\text{cp.}} = \frac{v_1 + v_2 + v_3 + v_4 + v_5}{5} = \frac{50 + 49 + 51 + 49 + 51}{5}$$

$$v_{\text{cp.}} = \frac{v_1 + v_2 + v_3 + v_4 + v_5}{5} = \frac{17.7 + 17.5 + 18.5 + 18.1 + 18.3}{5} = 18.0$$

$$t_{\text{cp.}} = \frac{t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5}{5} = \frac{46.8 + 48 + 41.1 + 44.8 + 42.1}{5} = 44.6$$

Скорости осаждения, определенные с помощью способов "неограниченного" и "ограниченного" слоя полимерного раствора, представлены в таблице 4.

45

Таблица 4. Определенные скорости осаждения 12 мас. %-го раствора полиамидной кислоты в N-метилпирролидоне с помощью способов "ограниченного" слоя, сформированного в канале различной глубины, и "неограниченного" слоя.

Характеристики	№№ примеров					
эксперимента	7	8	9	10	11	
Толщина слоя, мкм	150	300	400	800	"неограниченный" слой	
	ı			}	800	
Скорость	50	43	25	18	9	
осаждения, мкм/с	ų.]			
Время	3.0	7.1	16.1	44.6	88.9	
формирования						
полимерной						
пленки, с			,			

Примеры 12-15. Исследование кинетики осаждения растворов полиамидной кислоты в N-метилпирролидоне с различным содержанием полимера.

С помощью нового способа "ограниченного" слоя полимерного раствора определяют скорости осаждения растворов ПАК в NMП с различной концентрацией полимера от 12 до 18 мас. %. Способ исследования кинетики осаждения в "ограниченном" слое раствора полимера осуществляют так же, как в примерах 1-3, глубина канала составляет 330 мкм, расстояние между прозрачными пластинами - 150 мкм.

При концентрации 18% мас.:

$$v_{1} = \frac{330}{37.9} = 8.7$$

$$v_{2} = \frac{300}{31.3} = 9.6$$

$$v_{3} = \frac{360}{43.4} = 8.3$$

$$v_{4} = \frac{320}{36} = 8.9$$

$$v_{5} = \frac{340}{39.1} = 8.7$$

5

10

15

45

По результатам пяти измерений определяют:

$$v_{\text{cp.}} = \frac{v_1 + v_2 + v_3 + v_4 + v_5}{5} = \frac{50 + 49 + 51 + 49 + 51}{5}$$
$$v_{\text{cp.}} = \frac{v_1 + v_2 + v_3 + v_4 + v_5}{5} = \frac{8.7 + 9.6 + 8.3 + 8.9 + 8.7}{5} = 8.8$$

$$t_{\text{cp.}} = \frac{t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5}{5} = \frac{37.9 + 31.3 + 43.4 + 35.9 + 39.1}{5} = 37.5$$

При концентрации 16%мас.:

$$v_1 = \frac{370}{23.3} = 15.9$$

$$v_2 = \frac{290}{173} = 16.8$$

$$v_3 = \frac{310}{18.9} = 16.4$$

$$v_4 = \frac{310}{191} = 16.2$$

20

25

$$v_5 = \frac{350}{22.2} = 15.8$$

По результатам пяти измерений определяют:

$$v_{\text{cp.}} = \frac{v_1 + v_2 + v_3 + v_4 + v_5}{5} = \frac{50 + 49 + 51 + 49 + 51}{5}$$

$$v_{\text{cp.}} = \frac{v_1 + v_2 + v_3 + v_4 + v_5}{5} = \frac{15.9 + 16.8 + 16.4 + 16.2 + 15.8}{5} = 16.2$$

$$t_{\text{cp.}} = \frac{t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5}{5} = \frac{23.3 + 17.3 + 18.9 + 19.1 + 22.2}{5} = 20.1$$

при концентрации 14%мас.:

$$v_1 = \frac{370}{151} = 24.5$$

$$v_2 = \frac{280}{103} = 27.3$$

$$v_3 = \frac{310}{12.2} = 25.4$$

$$v_4 = \frac{330}{12.3} = 26.8$$

$$v_5 = \frac{350}{14.1} = 24.9$$

По результатам пяти измерений определяют:

$$v_{\text{cp.}} = \frac{v_1 + v_2 + v_3 + v_4 + v_5}{5} = \frac{24.5 + 27.3 + 25.4 + 26.8 + 24.9}{5} = 25.8$$

$$t_{\text{cp.}} = \frac{t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5}{5} = \frac{15.1 + 10.3 + 12.2 + 12.3 + 14.1}{5} = 12.8$$

ПРи концентрации 12%мас.:

$$v_{1} = \frac{300}{8.8} = 33.9$$

$$v_{2} = \frac{360}{9.9} = 36.1$$

$$v_{3} = \frac{320}{9.2} = 34.7$$

$$v_{4} = \frac{330}{9.3} = 35.5$$

$$v_{5} = \frac{350}{9.9} = 35.8$$

30

35

40

45

По результатам пяти измерений определяют:

$$v_{\text{cp.}} = \frac{v_1 + v_2 + v_3 + v_4 + v_5}{5} = \frac{33.9 + 36.1 + 34.7 + 35.5 + 35.8}{5} = 35.2$$

$$t_{\text{cp.}} = \frac{t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5}{5} = \frac{8.8 + 9.9 + 9.2 + 9.3 + 9.8}{5} = 9.4$$

Результаты исследования кинетики осаждения растворов с помощью способа "ограниченного" слоя представлены в таблице 5.

Таблица 5. Определенные с помощью метода "ограниченного" слоя скорости осаждения растворов ПАК в NMП с различной концентрацией

Характеристики	№№ примеров					
исследуемых растворов	12	13	14	15		
Концентрация ПАК, мас. %	18	16	14	12		
Динамическая вязкость, мПа·с	180000	83900	32300	10700		
Толщина слоя, мкм	330	326	328	332		
Скорость осаждения, мкм/с	8.8	16.2	25.8	35.2		
Время формирования полимерной пленки, с	37.5	20.1	12.8	9.4		

Пример 16-22. Исследование кинетики осаждения растворов полиамидной кислоты в N-метилпирролидоне с различным содержанием нерастворителя в полимерном растворе и формирующейся морфологии в полимерных слоях и мембранах, анализ зависимости проницаемости полимерной мембраны от скорости осаждения полимерного

раствора.

С помощью способов "неограниченного" и "ограниченного" слоя полимерного раствора определяют скорости осаждения 12 мас. % раствора ПАК в NMП с различным содержанием этанола в растворе от 0 до 35 мас. %. Способы исследования кинетики осаждения в "неограниченном" и "ограниченном" слое раствора полимера осуществляют так же, как в примерах 1-3. В случае "ограниченного" слоя глубина канала составляла 300 мкм, расстояние между прозрачными пластинами - 140 мкм.

При содержании этанола 0 % мас.:

$$v_1 = \frac{320}{9.5} = 33.7$$

$$v_2 = \frac{280}{7.7} = 36.2$$

$$v_3 = \frac{330}{9.5} = 34.8$$

$$v_4 = \frac{320}{8.9} = 35.8$$

$$v_5 = \frac{250}{6.9} = 36.1$$

По результатам пяти измерений определяют:

$$v_{\text{cp.}} = \frac{v_1 + v_2 + v_3 + v_4 + v_5}{5} = \frac{33.7 + 36.2 + 34.8 + 35.8 + 36.1}{5} = 35.3$$

$$t_{\text{cp.}} = \frac{t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5}{5} = \frac{9.4 + 7.7 + 9.5 + 8.9 + 6.9}{5} = 8.5$$

³⁰ При содержании этанола 5 % мас.:

$$v_1 = \frac{285}{88} = 32.3$$

$$v_2 = \frac{350}{11.4} = 30.7$$

35

$$v_3 = \frac{295}{94} = 31.4$$

$$v_4 = \frac{290}{90} = 32.1$$

$$v_5 = \frac{280}{88} = 31.9$$

По результатам пяти измерений определяют:

$$v_{\text{cp.}} = \frac{v_1 + v_2 + v_3 + v_4 + v_5}{5} = \frac{32.3 + 30.7 + 31.4 + 32.1 + 31.9}{5} = 31.7$$

$$t_{\text{cp.}} = \frac{t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5}{5} = \frac{8.8 + 11.4 + 9.4 + 9.0 + 8.8}{5} = 9.5$$

При содержании этанола 10 % мас.:

$$v_1 = \frac{300}{10.1} = 29.8$$

$$v_2 = \frac{280}{9.0} = 31.0$$

$$v_3 = \frac{310}{10.7} = 29.0$$

$$v_4 = \frac{315}{10.9} = 29.0$$

10

25

35

45

$$v_5 = \frac{290}{9.9} = 29.3$$

По результатам пяти измерений определяют:

$$v_{\text{cp.}} = \frac{v_1 + v_2 + v_3 + v_4 + v_5}{5} = \frac{29.8 + 31.0 + 29.0 + 29.0 + 29.3}{5} = 29.6$$

$$t_{\text{cp.}} = \frac{t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5}{5} = \frac{10.1 + 9.0 + 10.7 + 10.9 + 9.9}{5} = 10.1$$

При содержании этанола 15 % мас.:

$$v_1 = \frac{340}{14.9} = 22.7$$

$$v_2 = \frac{370}{17.1} = 21.7$$

$$v_3 = \frac{280}{12.0} = 23.3$$

$$v_4 = \frac{250}{10.4} = 24.0$$

$$v_5 = \frac{270}{12.3} = 21.9$$

По результатам пяти измерений определяют:

$$v_{\text{cp.}} = \frac{v_1 + v_2 + v_3 + v_4 + v_5}{5} = \frac{22.7 + 21.7 + 23.3 + 24.0 + 21.9}{5} = 22.7$$

$$t_{\text{cp.}} = \frac{t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5}{5} = \frac{14.9 + 17.1 + 12.0 + 10.4 + 12.3}{5} = 9.4$$

При содержании этанола 20 % мас.:

$$v_1 = \frac{295}{11.2} = 26.3$$

$$v_2 = \frac{300}{12} = 25.0$$

$$v_3 = \frac{330}{12.9} = 25.5$$

$$v_4 = \frac{300}{11.3} = 26.6$$

$$v_5 = \frac{320}{12.6} = 25.3$$

20

40

15 По результатам пяти измерений определяют:

$$v_{\text{cp.}} = \frac{v_1 + v_2 + v_3 + v_4 + v_5}{5} = \frac{26.3 + 25.0 + 25.5 + 26.6 + 25.3}{5} = 25.7$$

$$t_{\text{cp.}} = \frac{t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5}{5} = \frac{11.2 + 12 + 12.9 + 11.3 + 12.6}{5} = 12$$

При содержании этанола 30 % мас.:

$$v_{1} = \frac{320}{12.0} = 26.6$$

$$v_{2} = \frac{285}{11.1} = 25.7$$

$$v_{3} = \frac{330}{12.9} = 25.6$$

$$v_{4} = \frac{305}{11.5} = 26.5$$

$$v_{5} = \frac{300}{11.4} = 26.3$$

По результатам пяти измерений определяют:

$$v_{\text{cp.}} = \frac{v_1 + v_2 + v_3 + v_4 + v_5}{5} = \frac{24.5 + 27.3 + 25.4 + 26.8 + 24.9}{5} = 26.1$$

$$t_{\text{cp.}} = \frac{t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5}{5} = \frac{12.0 + 11.1 + 12.9 + 11.5 + 11.4}{5} = 11.8$$

При содержании этанола 35 % мас.:

$$v_1 = \frac{260}{9.4} = 27.6$$

$$v_2 = \frac{300}{11.1} = 27.0$$

$$v_3 = \frac{320}{11.9} = 26.8$$

$$v_4 = \frac{320}{11.8} = 27.2$$

$$v_5 = \frac{350}{13.2} = 26.5$$

25

30

35

40

45

По результатам пяти измерений определяют:

$$v_{\text{cp.}} = \frac{v_1 + v_2 + v_3 + v_4 + v_5}{5} = \frac{27.6 + 27.0 + 26.8 + 27.2 + 26.5}{5} = 27.0$$

$$t_{\text{cp.}} = \frac{t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5}{5} = \frac{9.4 + 11.1 + 11.9 + 11.8 + 13.2}{5} = 11.5$$

20 Результаты исследования кинетики осажденных растворов по примерам 16-22 приведены в таблице 6.

Таблица 6. Определенные с помощью методов "неограниченного" и "ограниченного" слоя скорости осаждения 12 мас. %-го раствора ПАК в NMП с различным содержанием кислоты.

Способы исследования кинетики осаждения в "неограниченном" и "ограниченном" слое раствора полимера осуществляют так же, как в примерах 1 – 3. Скорость осаждения рассчитывают, как в примерах 1-3.

Характеристики растворов, исследуемых с помощью способа "ограниченного"		№№ примеров						
		16	17	18	19	20	21	22
	слоя			- 10				
Концентраци	ия ПАК, мас. %	0	5	10	15	20	30	35
Динамическа мПа·с	ая вязкость,	10700	10100	7900	5900	4100	3400	2700
Толщина сло	Толщина слоя, мкм		300	299	302	309	308	310
Время осажд	ения, с	8.5	9.5	10.1	13.4	12.0	11.8	11.5
Скорость осаждения,	«ограничен ный» слой	35.3	31.7	29.6	22.7	25.7	26.1	27
мкм/с	«неограниченн ый» слой	29.8	27.3	26.1	25	21.9	20.5	20.1

Стр.: 23

Из исследуемых 12 мас. %-ых растворов ПАК в NMП с различным содержанием этанола формуют плоские ПАК мембраны и получают их проницаемости по воде.

Мембраны получают следующим образом. Приготовленные формовочные растворы ПАК с помощью ракли с зазором 300 мкм наносят на стеклянную подложку, после чего погружают ее в осадитель - воду. Сформированную мембрану промывают в изобутиловом спирте и затем помещают в ванну с чистым изобутиловым спиртом, в которой хранят мембраны до дальнейших исследований.

Морфологию образцов мембран исследуют так же, как в примере 4 (Фиг. 3).

Проницаемости полученных мембран определяют с помощью порометрии с вытеснением жидкость-жидкость (LLDP) с использованием порометра POROLIQ 1000 ML (Porometer). Измерения проводят при 25°C с использованием пары несмешивающихся жидкостей, полученных при расслоении смеси изобутанола и воды (1/1, об. / об.). Фазу, богатую спиртом, используют в качестве смачивающей жидкости, а фазу, богатую водой, используют в качестве вытесняющей жидкости. Из каждой мембраны вырезают по 5 образцов диаметром 2 см и помещают в емкость с смачивающей жидкостью по крайней мере на 2 часа при 20°C перед испытанием. Значения проницаемости представляют собой результат усреднения результатов, полученных для 5 исследованных образцов.

Затем строят зависимости проницаемости мембран от скоростей осаждения полимерных растворов, полученных в "ограниченном" и "неограниченном" слоях, и проводят корреляцию между свойствами. Результаты представлены на Фиг. 1 и Фиг. 2 соответственно.

Таким образом, предлагаемый способ исследования кинетики осаждения полимерных растворов в "ограниченном" слое позволяет провести корреляцию между скоростью осаждения полимерного раствора и проницаемостью мембраны, полученной из этого раствора (низкая скорость осаждения полимерного раствора свидетельствует о низкой проницаемости мембраны, и наоборот). При этом способ исследования кинетики осаждения полимерных растворов в "неограниченном" слое не дает провести такую корреляцию.

Вновь исследуют кинетику осаждения. Пользуясь построенной заранее зависимостью (корреляцией) проницаемости от скорости осаждения, оценивают проницаемость мембран.

Получают значение скорости осаждения 34 мкм/с и, пользуясь зависимостью, представленной на Фиг. 2, оценивают проницаемость мембраны как приблизительно $112 \text{ кг/m}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{атм}$.

Аналогично оценивают проницаемость мембран в других представленных примерах. Пример 23-26. Исследование кинетики осаждения 26 мас. % растворов различных полимеров в NMП.

С помощью нового способа "ограниченного" слоя полимерного раствора определяют скорости осаждения 26 мас. %-ых растворов различных полимеров ПСФ, полиэфирсульфон (ПЭС), полифениленсульфон (ПФС), полиакрилонитрил (ПАН) в NMП. Способ исследования кинетики осаждения в "ограниченном" слое раствора полимера осуществляют так же, как в примерах 1-3, глубина канала составляла 400 мкм, расстояние между прозрачными пластинами - 100 мкм.

Для ПСФ:

30

$$v_1 = \frac{460}{31.7} = 14.5$$

$$v_2 = \frac{400}{26.3} = 15.2$$

$$v_3 = \frac{360}{22.1} = 16.3$$

$$v_4 = \frac{420}{263} = 16.0$$

$$v_5 = \frac{370}{22.8} = 16.2$$

По результатам пяти измерений определяют:

$$v_{\text{cp.}} = \frac{v_1 + v_2 + v_3 + v_4 + v_5}{5} = \frac{14.5 + 15.2 + 16.3 + 16.0 + 16.2}{5} = 15.6$$

$$t_{\text{cp.}} = \frac{t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5}{5} = \frac{31.7 + 26.3 + 22.1 + 26.3 + 22.8}{5} = 25.8$$

Для ПЭС

$$v_1 = \frac{390}{30.7} = 12.7$$

$$v_2 = \frac{410}{315} = 13.0$$

$$v_3 = \frac{430}{38.1} = 11.3$$

$$v_4 = \frac{400}{35.1} = 11.4$$

$$v_5 = \frac{380}{29.5} = 12.9$$

По результатам пяти измерений определяют:

$$v_{\text{cp.}} = \frac{v_1 + v_2 + v_3 + v_4 + v_5}{5} = \frac{12.7 + 13.0 + 11.3 + 11.4 + 12.9}{5} = 12.3$$

$$t_{\text{cp.}} = \frac{t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5}{5} = \frac{30.7 + 31.5 + 38.1 + 35.1 + 29.5}{5} = 32.9$$

Для ПФС:

$$v_1 = \frac{405}{22.8} = 17.7$$

$$v_2 = \frac{400}{22.7} = 17.6$$

$$v_3 = \frac{430}{26.1} = 16.5$$

$$v_4 = \frac{380}{20.9} = 18.1$$

$$v_5 = \frac{390}{21.2} = 18.4$$

По результатам пяти измерений определяют:

$$v_{\text{cp.}} = \frac{v_1 + v_2 + v_3 + v_4 + v_5}{5} = \frac{17.7 + 17.6 + 16.5 + 18.1 + 18.4}{5} = 17.7$$

$$t_{\text{cp.}} = \frac{t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5}{5} = \frac{22.8 + 22.7 + 26.1 + 20.9 + 21.2}{5} = 22.8$$

Для ПАН:

10

$$v_1 = \frac{400}{52.6} = 7.6$$

$$v_2 = \frac{410}{58.6} = 7.0$$

$$v_3 = \frac{425}{65.4} = 6.5$$

$$v_4 = \frac{400}{53.3} = 7.5$$

$$v_5 = \frac{380}{46.9} = 8.1$$

По результатам пяти измерений определяют:

$$v_{\text{cp.}} = \frac{v_1 + v_2 + v_3 + v_4 + v_5}{5} = \frac{7.6 + 7.0 + 6.5 + 7.5 + 8.1}{5} = 7.3$$

$$t_{\text{cp.}} = \frac{t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5}{5} = \frac{52.6 + 58.6 + 65.4 + 53.3 + 46.9}{5} = 55.4$$

Результаты исследования кинетики примерам 23-26 приведены в таблице 7.

45

40

30

Таблица 7. Определенные с помощью метода "ограниченного" слоя скорости осаждения 26 мас. %-ых растворов различных полимеров в NMII.

Характеристики	№№ примеров						
исследуемых растворов	23	24	25	26			
Полимер	ПСФ	ПЭС	ПФС	ПАН			
Динамическая вязкость, мПа·с	45000	51000	40000	137000			
Толщина слоя, мкм	402	402	401	403			
Скорость осаждения, мкм/с	15.6	12.3	17.7	7.3			
Время формирования полимерной пленки, с	25.8	32.9	22.8	55.4			

Пример 27-30. Исследование кинетики осаждения 20 мас. % растворов ПАН, приготовленных в различных растворителях.

С помощью нового способа "ограниченного" слоя полимерного раствора определяют скорости осаждения 20 мас. %-ых растворов ПАН в различных растворителях, NMП, диметилформамид (ДМФА), диметилацетамид (ДМАА), диметилсульфоксид (ДМСО). Способ исследования кинетики осаждения в "ограниченном" слое раствора полимера осуществляют так же, как в примерах 1-3, глубина канала составляла 350 мкм, расстояние между прозрачными пластинами - 120 мкм.

Для NMП:

5

10

15

20

$$v_{1} = \frac{350}{33.3} = 10.5$$

$$v_{2} = \frac{380}{33.9} = 11.2$$

$$v_{3} = \frac{340}{34} = 10.0$$

$$v_{4} = \frac{380}{35.8} = 10.6$$

$$v_{5} = \frac{280}{29.2} = 9.6$$

По результатам пяти измерений определяют:

$$v_{\text{cp.}} = \frac{v_1 + v_2 + v_3 + v_4 + v_5}{5} = \frac{10.5 + 11.2 + 10.0 + 10.6 + 9.6}{5} = 10.4$$

$$t_{\text{cp.}} = \frac{t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5}{5} = \frac{33.3 + 33.9 + 34 + 35.8 + 29.2}{5} = 33.3$$

Для ДМФА:

$$v_1 = \frac{370}{39.4} = 9.4$$

$$v_2 = \frac{310}{28.7} = 10.8$$

$$v_3 = \frac{360}{36.4} = 9.9$$

$$v_4 = \frac{330}{34.4} = 9.6$$

$$v_5 = \frac{350}{35.7} = 9.8$$

По результатам пяти измерений определяют:

$$v_{\text{cp.}} = \frac{v_1 + v_2 + v_3 + v_4 + v_5}{5} = \frac{9.4 + 10.8 + 9.9 + 9.6 + 9.8}{5} = 9.9$$

$$t_{\text{cp.}} = \frac{t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5}{5} = \frac{39.4 + 28.7 + 36.4 + 34.4 + 35.7}{5} = 34.9$$

Для ДМАА:

$$v_1 = \frac{350}{25.5} = 13.7$$

$$v_2 = \frac{330}{23.2} = 14.2$$

$$v_3 = \frac{350}{26.1} = 13.4$$

$$v_4 = \frac{330}{244} = 13.5$$

$$v_5 = \frac{370}{270} = 13.7$$

По результатам пяти измерений определяют:

$$v_{cp.} = \frac{v_1 + v_2 + v_3 + v_4 + v_5}{5} = \frac{13.7 + 14.2 + 13.4 + 13.5 + 13.7}{5} = 13.7$$

$$t_{\text{cp.}} = \frac{t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5}{5} = \frac{25.5 + 23.2 + 26.1 + 24.4 + 27.0}{5} = 25.3$$

Для ДМСО:

$$v_1 = \frac{340}{41} = 8.3$$

$$v_2 = \frac{370}{43} = 8.6$$

$$v_3 = \frac{325}{36.9} = 8.8$$

$$v_4 = \frac{350}{41.2} = 8.5$$

$$v_5 = \frac{360}{44.4} = 8.1$$

15

20

25

30

35

45

По результатам пяти измерений определяют:

$$v_{\text{cp.}} = \frac{v_1 + v_2 + v_3 + v_4 + v_5}{5} = \frac{8.3 + 8.6 + 8.8 + 8.5 + 8.1}{5} = 8.5$$

$$t_{\text{cp.}} = \frac{t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5}{5} = \frac{41 + 43 + 36.9 + 41.2 + 44.4}{5} = 41.3$$

Результаты исследования кинетики примерам 27-30 приведены в таблице 8.

Таблица 8. Определенные с помощью метода "ограниченного" слоя скорости осаждения 20 мас. %-ых растворов ПАН в различных растворителях.

Характеристики	№№ примеров						
исследуемых растворов	27	28	29	30			
Растворитель	NMΠ	ДМФА	ДМАА	ДМСО			
Динамическая вязкость, мПа·с	86000	91000	53000	113000			
Толщина слоя, мкм	346	344	346	349			
Скорость осаждения, мкм/с	10.4	9.9	13.7	8.5			
Время формирования полимерной пленки, с	33.7	34.9	25.1	41.3			

Пример 31-32. Исследование кинетики осаждения 24 мас. % растворов ПСФ в NMП с добавлением различных поробразователей.

С помощью нового способа "ограниченного" слоя полимерного раствора определяют скорости осаждения 24 мас. %-ых растворов ПСФ в NМП с добавлением 20 мас. % полиэтиленгликоля (ПЭГ400) и 5 мас. % поливинилпирролидона (ПВП). Способ исследования кинетики осаждения в "ограниченном" слое раствора полимера осуществляют так же, как в примерах 1-3, глубина канала составляла 250 мкм, расстояние между прозрачными пластинами - 50 мкм.

Для ПЭГ:

$$v_1 = \frac{220}{11.8} = 18.6$$

$$v_2 = \frac{260}{13.2} = 19.6$$

$$v_3 = \frac{220}{11.6} = 19.0$$

$$v_4 = \frac{280}{14.1} = 19.9$$

$$v_5 = \frac{250}{12.9} = 19.3$$

По результатам пяти измерений определяют:

$$v_{\text{cp.}} = \frac{v_1 + v_2 + v_3 + v_4 + v_5}{5} = \frac{18.6 + 19.6 + 19.0 + 19.9 + 19.3}{5} = 19.3$$

$$t_{\text{cp.}} = \frac{t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5}{5} = \frac{11.8 + 13.2 + 11.6 + 14.1 + 12.9}{5} = 12.7$$

Для ПВП:

20

25

$$v_1 = \frac{280}{12.8} = 21.9$$

$$v_2 = \frac{270}{12.7} = 21.3$$

$$v_3 = \frac{220}{10.7} = 20.5$$

$$v_4 = \frac{250}{11.8} = 21.1$$

$$v_5 = \frac{220}{10.6} = 20.8$$

По результатам пяти измерений определяют:

$$v_{\text{cp.}} = \frac{v_1 + v_2 + v_3 + v_4 + v_5}{5} = \frac{21.9 + 21.3 + 20.5 + 21.1 + 20.8}{5} = 21.1$$

$$t_{cp.} = \frac{t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5}{5} = \frac{12.8 + 12.7 + 10.7 + 11.8 + 10.6}{5} = 11.7$$

Результаты исследования кинетики по примерам 31-32 приведены в таблице 9.

Таблица 9. Определенные с помощью метода "ограниченного" слоя скорости осаждения 24 мас. %-ых растворов ПСФ в NMП с добавлением различных порообразователей.

Характеристики исследуемых	№№ примеров			
растворов	31	32		
Порообразователь	ПЭГ	ПВП		
Концентрация, мас. %	20	5		
Динамическая вязкость, мПа·с	36000	32000		
Толщина слоя, мкм	246	248		
Скорость осаждения, мкм/с	19.3	21.0		
Время формирования полимерной пленки, с	13	11.9		

Пример 31-32. Исследование кинетики осаждения 14 мас. % раствора целлюлозы в смеси ионной жидкости/ДМСО при контакте с различными осадителями.

С помощью нового способа "ограниченного" слоя полимерного раствора определяют скорости осаждения 14 мас. %-ых раствора целлюлозы в смеси ионной жидкости ацетат 1-этил-3-метилимидазолия [Emim]Ac/ДМСО при контакте с различными осадителями: вода, метанол (MeOH), этанол (EtOH), изопропанол (iPrOH), изобутанол (iBuOH). Способ исследования кинетики осаждения в "ограниченном" слое раствора полимера

Спосоо исследования кинетики осаждения в "ограниченном" слое раствора полимера осуществляют так же, как в примерах 1-3, глубина канала составляла 300 мкм, расстояние между прозрачными пластинами - 70 мкм.

Для воды:

5

10

15

$$v_1 = \frac{310}{18.0} = 17.2$$

$$v_2 = \frac{300}{17.1} = 17.5$$

$$v_3 = \frac{310}{183} = 16.9$$

$$v_4 = \frac{320}{17.9} = 17.8$$

$$v_5 = \frac{290}{17.7} = 16.4$$

По результатам пяти измерений определяют:

$$v_{\text{cp.}} = \frac{v_1 + v_2 + v_3 + v_4 + v_5}{5} = \frac{17.2 + 17.5 + 16.9 + 17.8 + 16.4}{5} = 17.2$$

$$t_{\text{cp.}} = \frac{t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5}{5} = \frac{18.0 + 17.1 + 18.3 + 17.9 + 17.7}{5} = 17.8$$

Для МеОН:

$$v_1 = \frac{280}{15.6} = 18.0$$

$$v_2 = \frac{310}{16.7} = 18.6$$

$$v_3 = \frac{315}{16.8} = 18.8$$

$$v_4 = \frac{300}{168} = 17.9$$

$$v_5 = \frac{295}{16.1} = 18.3$$

По результатам пяти измерений определяют:

$$v_{\text{cp.}} = \frac{v_1 + v_2 + v_3 + v_4 + v_5}{5} = \frac{18.0 + 18.6 + 18.8 + 17.9 + 18.3}{5} = 18.3$$

$$t_{cp.} = \frac{t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5}{5} = \frac{15.6 + 16.7 + 16.8 + 16.8 + 16.1}{5} = 16.4$$

Для EtOH:

20

25

35

$$v_1 = \frac{280}{18.2} = 15.4$$

$$v_2 = \frac{300}{17.6} = 16.9$$

$$v_3 = \frac{310}{18.1} = 17.1$$

$$v_4 = \frac{290}{184} = 15.8$$

$$v_5 = \frac{300}{18.2} = 16.5$$

По результатам пяти измерений определяют:

$$v_{\text{cp.}} = \frac{v_1 + v_2 + v_3 + v_4 + v_5}{5} = \frac{15.4 + 16.9 + 17.1 + 15.8 + 16.5}{5} = 16.3$$

$$t_{cp.} = \frac{t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5}{5} = \frac{182 + 17.6 + 18.1 + 18.4 + 18.92}{5} = 18.1$$

Для iPrOH:

$$v_{1} = \frac{320}{21.3} = 15.0$$

$$v_{2} = \frac{290}{20.7} = 14.0$$

$$v_{3} = \frac{330}{22.4} = 14.7$$

$$v_{4} = \frac{320}{20.8} = 15.4$$

$$v_{5} = \frac{280}{19.4} = 14.4$$

15 По результатам пяти измерений определяют:

$$v_{\text{cp.}} = \frac{v_1 + v_2 + v_3 + v_4 + v_5}{5} = \frac{15.0 + 14.0 + 14.7 + 15.4 + 14.4}{5} = 14.7$$

$$t_{\text{cp.}} = \frac{t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5}{5} = \frac{21.3 + 20.7 + 22.4 + 20.8 + 19.4}{5} = 20.9$$

Для iBuOH:

20

25

45

$$v_1 = \frac{310}{22.5} = 13.8$$

$$v_2 = \frac{290}{21.9} = 13.2$$

$$v_3 = \frac{300}{21.3} = 14.1$$

$$v_4 = \frac{290}{21.9} = 13.2$$

$$v_5 = \frac{310}{21.2} = 14.6$$

По результатам пяти измерений определяют:

$$v_{\text{cp.}} = \frac{v_1 + v_2 + v_3 + v_4 + v_5}{5} = \frac{13.8 + 13.2 + 14.1 + 13.2 + 14.6}{5} = 13.8$$

$$t_{\text{cp.}} = \frac{t_1 + t_2 + t_3 + t_4 + t_5}{5} = \frac{22.5 + 21.9 + 21.3 + 21.9 + 21.2}{5} = 21.8$$

Результаты исследования кинетики примерам 33-37 приведены в таблице 10.

Таблица 10. Определенные с помощью метода "ограниченного" слоя скорости осаждения 14 мас. % раствора целлюлозы в смеси ионной жидкости/ДМСО при контакте с различными осадителями

Характеристики	№№ примеров					
исследуемых растворов	33	34	35	36	37	
Осадитель	Вода	MeOH	EtOH	iPrOH	iBuOH	
Толщина слоя, мкм	306	300	296	308	300	
Скорость осаждения, мкм/с	17.2	18.3	16.3	14.7	13.8	
Время формирования полимерной пленки, с	17.8	16.4	18.1	20.9	21.8	

(57) Формула изобретения

1. Способ оценки свойств полимерной мембраны путем определения скорости осаждения полимерного раствора для получения пористой полимерной пленки путем контакта с осадителем с помощью диффузионной ячейки и оценки пористой структуры мембраны путем визуального наблюдения процесса осаждения через оптический микроскоп и регистрации на видеокамеру, отличающийся тем, что используют диффузионную ячейку, представляющую собой канал, заполненный раствором полимера глубиной 100-1000 мкм и образованный двумя параллельными прозрачными пластинами, установленными на расстоянии 10-500 мкм, так, что канал с одной стороны ограничен перегородкой, а с другой стороны контактирует с атмосферой и служит для введения осадителя, измеряют общую толщину осажденного полимерного слоя, при этом скорость осаждения слоя раствора полимера рассчитывают из отношения общей толщины осажденного полимерного слоя (d, мкм) ко времени его осаждения (t, c) по формуле

$$v_l = \frac{d}{t} \tag{1}$$

как среднее значение на основании 5 измерений для полимерного раствора, а по заранее определенной зависимости проницаемости от скорости осаждения оценивают проницаемость мембраны.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве полимера используют полисульфон или полиэфирсульфон, или полифениленсульфон, или полиакрилонитрил, или полиамидную кислоту, или поливинилиденфторид, или целлюлозу, в качестве растворителя полимера — N-метилпирролидон, диметилформамид, диметилацетамид, диметилсульфоксид, ионную жидкость или их смесь, в качестве осадителя — воду, водный раствор растворителя полимера или спирт.

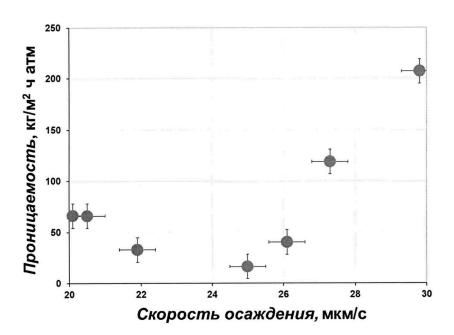
45

35

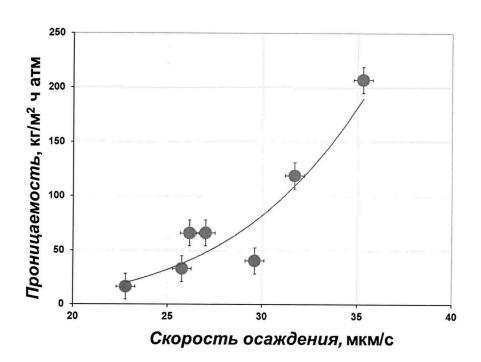
5

10

15

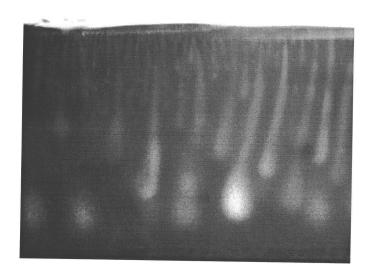


Фиг.1

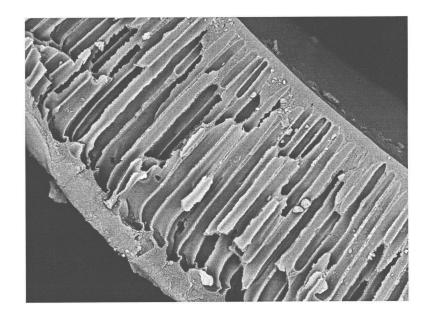


Фиг.2

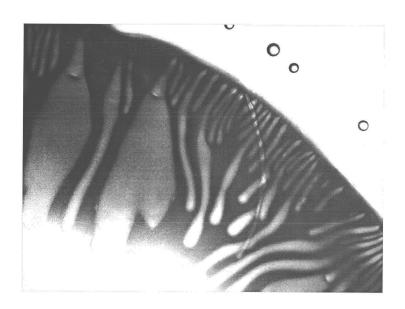
СПОСОБ ОЦЕНКИ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНОЙ МЕМБРАНЫ



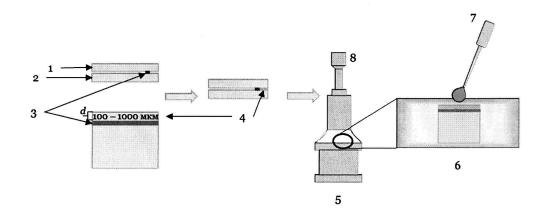
Фиг.3



Фиг.4



Фиг.5



Фиг. 6