



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) NO

(11) **173003**

(13) B

(51) Int Cl⁵ B 01 D 69/12, 53/22

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	873424	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	14.08.87	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	14.08.87	(30) Prioritet	15.08.86, US, 896990
(41) Alm. tilgj.	16.02.88		06.07.87, US, 66752
(44) Utlegningsdato	05.07.93		

(71) Patentsøker Permea Inc, 11444 Lackland Road, St. Louis, MO 63146, US
(72) Oppfinner Robert Emil Kesting, Elsenfeld, DE
Alfred Keith Fritzsche, Manchester, MO, US
Raymond Francis Malon, Edmundson, MO, US
Milton Keith Murphy, Clayton, MO, US
Alan Carl Handermann, Matthews, NC, US
Clint Allen Cruse, St. John, MO, US
(74) Fullmektig Tandbergs Patentkontor AS, Oslo

(54) Benevnelse **Fremgangsmåte for ved hjelp av en membran å separere minst én gass i en gassformig blanding fra minst én annen gass i blandingen, og asymmetrisk, belagt gassepareringsmembran**

(56) Anførte publikasjoner NO C 149019, EP A 131559, 162964, GB A 2047162.

(57) Sammendrag

En assymetrisk gassepareringsmembran har en hud med gradert densitet og macrohulromfri morfologi og utgjøres av glassaktige, hydrofobe polymerer. Membranen har øket fritt volum som tilkjennegitt ved membranens første oppvarmings-Tg som er høyere enn Tg for en bulkprøve av de glassaktige, hydrofobe polymerer. Anvendelse av gassepareringsmembranen for separering av minst én gass i en gassformig blanding fra i det minste én annen gass i den samme gassformige blanding er også krevet.

Oppfinnelsen angår membraner med hud med gradert densitet og beregnet for separering av gasser og som har øket fritt volum og betydelig forbedret gjennomtrengelighet sammen med forbedring eller retensjon av selektivitet. I henhold til ytterligere en side ved oppfinnelsen angår denne en fremgangsmåte for å separere én gass fra en gassholdig blanding ved selektiv gjennomtrengning av gassen gjennom en asymmetrisk, makrohulromsfri membran med hud med gradert densitet og bestående av glassaktige, hydrofobe polymerer, idet membranen har et belegg i innesluttende kontakt med huden med gradert densitet.

Loeb og Sourirajan i US-patent nr. 3 133 132 påviser for første gang at det var mulig ved hjelp av fremstillingen av asymmetriske membraner å koble de såkalte egengjennomtrengeligheter ("intrinsic") fra egensepareringsfaktorer som skyldes bruk av tette membraner. Asymmetriske membraner beskrevet i det ovennevnte US-patent og flerkomponentmembraner beskrevet i US-patent 4 230 463 kobler fremdeles disse gjennomtrengeligheter sammen med separeringsfaktorer i et innbyrdes avhengig forhold selv om de der beskrevne asymmetriske membraner oppviser høyere gjennomtrengeligheter (permeabiliteter) enn tette membraner. De høye permeabilitets (P/l)-verdier ved konstant eller forbedret, og i enkelte tilfeller ved i det vesentlige egensepareringsfaktoren oppvist i henhold til den foreliggende oppfinnelse, innebærer en annen frikobling som oppnås ved å modifisere membranens struktur. Som påvist ved den forhøyede første varme- T_g for membranen i henhold til oppfinnelsen er opprinnelsen for øket permeabilitet relatert til øket fritt volum. Selektiviteten opprettholdes konstant eller forbedret fordi membranene har en hud med gradert densitet og er asymmetriske og makrohulromfrie.

Separering, innbefattende anrikning av konsentrasjonen, av minst én valgt gass fra en gassformig blanding er en spesielt viktig metode på grunn av behovet for tilførsler av kjemiske råmaterialer og inert gassdekking. Disse behov blir ofte tilfredsstilt ved å separere én eller flere ønskede gasser fra gassformige blandinger og ved å benytte de gassformige

produkter for bearbeiding eller dekking. Forslag er blitt fremsatt som går ut på å anvende separeringsmembraner for selektivt å separere én eller flere gasser fra gassformige blandinger. For å oppnå selektiv separering oppviser membranen

5 mindre motstand overfor transport av én eller flere gasser enn overfor transport av minst én annen gass i blandingen. Selektiv separering kan gi preferensiell utarming eller oppkonsentrering av én eller flere ønskede gasser i blandingen i forhold til minst én annen gass og således gi et produkt med en for-

10 skjellig andel av den ene eller de mer ønskede gasser i forhold til den i det minste ene annen gass enn det forhold som foreligger i den påmatede blanding. For imidlertid å gjøre selektiv separering av den ene eller flere ønskede gasser kommersielt akseptabel ved anvendelse av separeringsmembraner må membra-

15 nene ikke bare være i stand til å motstå de betingelser som de kan bli utsatt for under separeringsprosessen, men de må også gi en tilstrekkelig selektiv separering av den ene eller flere ønskede gasser ved tilstrekkelig høy gjennomstrømning, dvs. gjennomtrengningsmengden av permeatet pr. enhet overflateareal, slik at anvendelsen av separeringsmetoden blir økonomisk

20 attraktiv. Separeringsmembraner som oppviser en tilstrekkelig høy selektiv separering, men uønsket lav gjennomstrømning, kan således kreve slike store separeringsmembranoverflatearealer at anvendelsen av disse membraner ikke er økonomisk mulig.

25 Lignende separeringsmembraner som oppviser en høy gjennomstrømning ("fluks"), men lav selektiv separering, er også kommersielt utiltalende. Arbeid er derfor fortsatt blitt utført for å utvikle separeringsmembraner som kan gi både en tilstrekkelig selektiv separering av den ene eller flere ønskede gasser

30 og en forbedret gjennomtrengelighet, slik at anvendelsen av disse separeringsmembraner i teknisk målestokk vil gi en forbedret økonomi for gassepareringer.

Passeringen av en gass gjennom en membran kan generelt finne sted via porer, dvs. kontinuerlige kanaler for

35 fluidstrømning i forbindelse med både påmatnings- og avløps-overflater for membranen (idet porene eventuelt kan være egnede for separering ved anvendelse av Knudsen-strømning eller diffusjon). I henhold til en annen mekanisme som er i overens-

stemmelse med den for tiden gjeldende oppfatning angående membranteori, kan passeringen av en gass gjennom membranen skje ved innbyrdes påvirkning mellom gassen og materialet for membranen. I henhold til denne sistnevnte angitte mekanisme
5 antas gjennomtrengeligheten for en gass gjennom en membran å innebære at gassen oppløses i membranmaterialet og at gassen diffunderer gjennom membranen. Permeabilitetskonstanten for en enkelt gass betraktes for tiden som produktet av gassens oppløselighet og diffunderbarhet i membranen. Et gitt membran-
10 materiale har en spesiell permeabilitetskonstant for gjennomstrømning av en gitt gass ved innbyrdes påvirkning mellom gassen og materialet for membranen. Gjennomtrengningshastigheten for gassen, dvs. strømmen gjennom membranen, står i forhold til permeabilitetskonstanten, men den påvirkes også av slike variable
15 ble som membranens tykkelse, densitet, frie volum og fysikalske art og partialtrykkforskjellen for permeatgassen over membranen, eller temperaturen eller andre variable.

Oppfinnelsens bakgrunn

20 Loeb og Sourirajan har beskrevet en metode for å fremstille en modifisert celluloseacetatmembran for avsalting av vann ved først å støpe en oppløsning av celluloseacetat i form av et tynt lag for derved å danne en meget tynn, tett membranhud på dette lag ved hjelp av forskjellige metoder,
25 som oppløsningsmiddelfordampning etterfulgt av bråkjøling i kaldt vann. Dannelsen av disse med hud forsynte membraner innbefattet generelt en sluttvarmebehandling i varmt vann. Membranene fremstilt ved den beskrevne metode er sammensatt av to adskilte områder av det samme celluloseacetatmateriale, dvs. en tynn, tett, halvgjennomtrengelig hud og et
30 mindre tett, hulromholdig, ikke-selektivt støtteområde. Da membranene ikke har i det vesentlige den samme densitet gjennom hele deres struktur, kommer de inn under definisjonen av anisotrope membraner. På grunn av disse adskilte områder og forskjellen i membranegenskaper som kan iakttas i avhengighet av
35 hvilken overflate av membranen som er vendt mot en påmatet fluidblanding, kan Loeb-Sourirajan-membranene beskrives som asymmetriske.

Ved for eksempel praktiske avsaltingsprøver har asymmetriske membraner med tynn, tett hud vist seg å ha overlegen permeatgjennomstrømning sammenlignet med de tykke, tette membraner av den eldre type. Forbedringen i gjennomtrengningshastigheten eller -mengden pr. tidsenhet for Loeb-Sourarijan-membranene er blitt tilskrevet minskningen i tykkelsen i det tette, selektive område. Det mindre tette område i en slik membran gir en tilstrekkelig strukturmessig understøttelse til å hindre brudd av membranen under arbeidstrykk, men det byr på liten motstand overfor permeatstrømning. Separeringen blir derfor i det vesentlige utført av den tette hud, og den primære funksjon til det mindre tette støtteområde er fysikalsk å støtte den tette hud. I slike Loeb-Sourarijan-membraner blir imidlertid dette mindre tette støtteområde ofte kompaktet av trykk som for eksempel ønskelig for avsalting av vann, og under slike betingelser taper det mindre tette støtteområde en del av dets hulromvolum. Den frie strøm av permeat bort fra den tette huds avløpsside blir derfor hindret, og dette fører til en nedsatt gjennomtrengningshastighet. Oppmerksomhet er derfor blitt rettet mot utvikling av Loeb-Sourarijan-membraner av andre materialer enn celluloseacetat og som kan gi sterkere strukturmessige egenskaper og øket kjemisk motstand. Utviklingen av asymmetriske membraner fra hydrofobe polymermaterialer for å oppnå en énkomponentmembran som oppviser god selektivitet og god gjennomtrengningshastighet har vist seg å være usedvanlig vanskelig. De fleste forsøk resulterer i fremstilling av membraner som enten er porøse, dvs. har fluidstrømningskanaler gjennom den tette hud, og ikke vil gi separering eller som har en for tykk tett hud til å gi nyttige gjennomtrengningshastigheter. Disse asymmetriske membraner formår således ofte ikke å gi akseptable væskesepareringsoperasjoner, som omvendt osmose. Som ytterligere beskrevet nedenfor er det enda vanskeligere å få Loeb-Sourarijan-membraner som oppviser god selektivitet og gode gjennomtrengningshastigheter for gassepareringsprosesser.

Den ovenstående omtale av bakgrunnen for den foreliggende oppfinnelse har vært rettet mot membraner for separering av en væske fra en væskeblanding, f.eks. ved avsalting av vann.

- Mer nylig er vekt blitt lagt på utvikling av separeringsmembraner som er egnede for å separere en gass fra en gassformig blanding. Gjennomtrengningen av gasser gjennom separeringsmembraner har vært gjenstand for forskjellige undersøkelser.
- 5 Den nedenstående omtale er illustrerende for spesifikke modifikasjoner som er blitt foretatt med membraner anvendt for gasssepareringer, og den gir et grunnlag for en fullstendig forståelse av den foreliggende oppfinnelse.

Forsøk er blitt gjort på å trekke nytte av kjennskap

10 utviklet angående væske-væskesepereringsmembraner. Det finnes imidlertid en rekke forskjellige avveininger ved utvikling av en egnet separeringsmembran for gassformige systemer sammenlignet med utvikling av en egnet membran for væskesystemer. For eksempel kan nærværet av små porer i membranen ikke for uheldig påvirke bruksegenskapen til membranene for væskesepereringer, som avsalting, på grunn av absorpsjon på og svelling av

15 membranen og væskenes høye viskositet og høye kohesjonsegenskaper. Da gasser har ekstremt lave absorpsjons-, viskositets- og kohesjonsegenskaper, tilveiebringes en barriere for å hindre gassene fra lett å passere gjennom porene i en slik membran, hvilket fører til liten, om noen, separering av gassene. En

20 usedvanlig viktig forskjell mellom væsker og gasser som kan påvirke selektiv separering ved gjennomtrengning gjennom membraner, er den generelt lavere oppløselighet for gasser i membraner sammenlignet med oppløseligheten for væsker i slike membraner, hvilket fører til lavere permeabilitetskonstanter for gasser sammenlignet med permeabilitetskonstantene for væsker. Andre forskjeller mellom væsker og gasser som kan påvirke selektiv separering ved gjennomtrengning gjennom membraner,

30 innbefatter densitet og innvendig trykk, virkningen av temperaturen på viskositeten, overflatespenningen og rekkefølgen.

Det er blitt erkjent at materialer som oppviser god separering av gasser, ofte har lavere permeabilitetskonstanter sammenlignet med permeabilitetskonstantene for materialer som

35 oppviser dårlig separering av gasser. Anstrengelser er generelt blitt rettet mot å tilveiebringe materialet for en gasssepereringsmembran i en så tynn form som mulig, på grunn av de lave permeabiliteter, for å gi en tilstrekkelig strøm, men

likevel å tilveiebringe en membran som er så porefri som mulig, slik at gasser passerer gjennom membranen ved innbyrdes påvirkning med materialet for membranen. Et forsøk på å utvikle separeringsmembraner som er egnede for gassformige systemer, har vært å tilveiebringe komposittmembraner med en pålagt membran understøttet på et anisotropt, porøst underlag, hvor den pålagte membran gir den ønskede separering, dvs. at den pålagte membran er halvgjennomtrengelig. De pålagte membraner er fordelaktig tilstrekkelig tynne, dvs. ultratynne, til at rimelige gjennomstrømninger vil bli oppnådd. Den vesentlige funksjon for det porøse underlag er å understøtte og beskytte den pålagte membran uten å ødelegge den ømfintlige, tynne, pålagte membran. Egnede underlag gir lav motstand mot permeatgjennomstrømning etter at den pålagte membran har utført sin funksjon som går ut på selektivt å separere permeatet fra den påmatede blanding. Disse underlag er således på ønsket måte porøse slik at de byr på lav motstand mot permeatgjennomstrømning, og likevel er tilstrekkelig understøttende, dvs. at de har porestørrelser som er tilstrekkelig små til å hindre brudd i den pålagte membran under separeringsbetingelser. I US-patenter 3 616 607, 3 657 113 og 3 775 303 er eksempler på gassepareringsmembraner angitt som har membraner som er lagt på et porøst underlag.

Slike komposittmembraner for gasseparering har ikke vært uten problemer. For eksempel er i US-patent 3 980 456 beskrevet fremstilling av komposittmembranfilmer for separering av oxygen fra luft og som omfatter et underlag av mikroporøst polycarbonatark og separat dannet, dvs. på forhånd dannet, pålagt, ultratynn separeringsmembran av 80 % poly(fenyleneoxyd) og 20 % organopolysiloxan-polycarbonatkopolymer. Ved fremstillingen av membranene er det i patentet angitt at utelukkelsen fra produksjonsområdet av ekstremt små partikkelformige forurensninger, dvs. partikler med størrelse under ca. 3000 Å, er upraktisk eller umulig. Disse findelte partikler kan bli avsatt under eller mellom på forhånd dannede ultratynne membranlag, og på grunn av deres store størrelse sammenlignet med de ultratynne membraner vil de stikke hull på de ultratynne membraner. Slike brudd reduserer membranens effektivitet. I US-

patent 3 980 456 er det angitt at det påføres en på forhånd dannet organopolysiloxan-polycarbonatkopolymer som tetningsmateriale over den ultratynne membran for å dekke bruddene forårsaket av de findelte partikler. Det er i dette patent
5 også beskrevet at det anvendes et på forhånd dannet lag av organopolysiloxan-polycarbonatkopolymeren mellom den ultratynne membran og det porøse polycarbonatunderlag som et klebemiddel. Komposittmembranene i henhold til dette US-patent er derfor komplekse når det gjelder materialer og oppbygnings-
10 metoder.

Det kan derfor konkluderes med at tilsynelatende egnede anisotrope membraner ikke er blitt fremskaffet for gasssepareringer og som i fravær av en pålagt membran for å gi den selektive separering, oppviser tilstrekkelig gjennomstrømning
15 og separeringsselektivitet for generelle kommersielle prosesser. Det synes dessuten som om komposittmembraner for gassseparering som har en pålagt ("superimposed") membran for å gi den selektive separering, bare har gitt liten eller beskjeden forbedring av membranens bruksegenskaper. Den pålagte membran kan dess-
20 uten, selv om den eventuelt er ultratynn for å gi den ønskede separeringseffektivitet, sterkt redusere gjennomstrømningen av permeatgassen gjennom komposittmembranen sammenlignet med gjennomstrømningen gjennom det porøse underlag når dette ikke er forsynt med en pålagt membran.

De ovennevnte vanskeligheter med gasssepareringsmembraner ble ytterligere viet oppmerksomhet i US-patent 4 230 463, hvor en flerkomponentmembran for gassseparering som utgjøres av et belegg i kontakt med en porøs separeringsmembran, er blitt beskrevet idet separeringsegenskapene for flerkomponentmem-
30 branene prinsipielt er bestemt av materialet for den porøse separeringsmembran i motsetning til membranmaterialet for belegget. Flerkomponentmembranene og gasssepareringsmembraner som kunne fremstilles fra en rekke forskjellige gasssepareringsmaterialer og således muliggjør større spillerom hva gjelder
35 valg av slikt membranmateriale som er fordelaktig for en gitt gassseparering. Disse flerkomponentmembraner ble oppløsningsmiddelspannet fra oppløsningsmiddel, oppløsningsmiddel/ikke-oppløsningsmiddelspinnevæsker ("dopes") av glassaktige, aro-

- matiske sulfonpolymerer og andre polymerer og ble koagulert i vann og i andre polare media. Separeringsfaktorer for minst ett par gasser ble øket med minst 35 % ved å anvende flerkomponentmembranene. Imidlertid henger separeringsfaktor og permeabilitet fremdeles sammen, dvs. at regulering av eller økning av for eksempel separeringsfaktoren vil skje på bekostning av gjennomtrengningshastigheten og vice versa.

Oppsummering av oppfinnelsen

- 10 Oppfinnelsen angår en fremgangsmåte for å separere minst én gass i en gassformig blanding fra minst én annen gass i den nevnte gassformige blanding ved selektiv gjennomtrengning og tilveiebringelse av et gjennomtrengt produkt som inneholder minst én gjennomtrengende gass, hvor den gassformige blanding bringes i kontakt med en belagt asymmetrisk, makrohulromfri membran med en hud med gradert densitet som utgjøres av glassaktige, hydrofobe polymerer, og idet den nevnte i det minste ene gjennomtrengende gass trenger inn i og gjennom den belagte membran med hud med gradert densitet, og et gjennomtrengt produkt
- 20 fjernes fra nærheten av den motsatte overflate idet dette produkt har et annet forhold mellom den nevnte i det minste ene gass i den gassformige blanding og den nevnte i det minste ene annen gass i den gassformige blanding, og fremgangsmåten er særpregt ved at det anvendes en membran med øket fritt
- 25 volum som tilkjennegitt ved membranens glass-temperatur (T_g) ved den første oppvarming, idet denne T_g er større enn T_g for en bulkprøve av de glassaktige hydrofobe polymerer, og at membranen har et belegg i innesluttende kontakt med huden med gradert densitet og er blitt fremstilt ved
- 30 løsningsmiddelspinning av en spinnemasse med en g -verdi av ikke over 1,8, idet spinnemassen utgjordes av aromatiske sulfonpolymerer, et løsningsmiddelsystem av en Lewis-syre og en Lewis-base og et Lewis-syre:basekompleks som oppløser polymerene, og hvor løsningsmiddelsystemet er istand til lett å
- 35 bli dissosiert av et vandig medium, og at den motsatte overflate av den belagte membran med hud med gradert densitet holdes på et lavere kjemisk potensial for den nevnte i det minste ene gjennomtrengende gass enn det kjemiske potensial på den belagte overflate.

Oppfinnelsen angår dessuten asymmetrisk belagt gass-separeringsmembran med hud med gradert densitet og makrohulromfri morfologi og bestående av glassaktige, hydrofobe polymerer, og membranen er særpreget ved at den har øket fritt volum som tilkjennegitt ved membranens glasstemperatur (T_g) ved den første oppvarming som er større enn T_g for en bulkprøve av de glassaktige, hydrofobe polymerer, og at membranen har et belegg i innesluttende kontakt med huden med gradert densitet og er blitt fremstilt ved løsningsmiddelspinning av en spinnemasse med en g-verdi av ikke over 1,8, idet spinnemassen utgjordes av aromatiske sulfonpolymerer, et løsningsmiddelsystem av en Lewis-syre og en Lewis-base og et Lewis-syre:basekompleks som oppløser polymerene, og hvor løsningsmiddelsystemet er istand til lett å bli dissosiert av et vandig medium.

Asymmetriske gassepareringsmembraner med hud med gradert densitet og makrohulrom-fri morfologi og bestående av glassaktige, hydrofobe polymerer hvor membranene har øket fritt volum som tilkjennegitt ved membranens første oppvarmings- T_g som er høyere enn den første oppvarmings- T_g for en bulkprøve av de glassaktige, hydrofobe polymerer, tilveiebringes ved oppfinnelsen ifølge hvilken membranene oppviser høye permeabiliteter og potensiale for egensepareringsfaktorer som realiseres etter at de porøse defekter i membranen er tettet med en sterkt gjennomtrengelig silikonpolymer eller lignende belegningsmaterialer. Membranene oppviser selektiviteter som er i det vesentlige like selektivitetene for tette filmer av polymerene, og permeabiliteter som er langt høyere enn permeabilitetene for asymmetriske membraner av den samme polymer i henhold til teknikkens stand, for eksempel som beskrevet i US-patent nr. 4 230 463. (Henis og medarbeidere).

Membranene med huder med gradert densitet fås ved spinning av væsker (masser) som utgjøres av glassaktige, hydrofobe polymerer i et oppløsningsmiddelsystem av en Lewis-syre, en Lewis-base og et Lewis-syre: basekompleks, idet oppløsningsmiddelsystemet er i stand til å oppløse polymeren og lett lar seg dissosiere med et vandig polart koaguleringsmedium som gir makrohulromfrie, asymmetriske membraner som oppviser høyt fritt

- volum og huder med gradert densitet.

Bruksresultatene oppnådd med de belagte membraner med hud med gradert densitet bestemmes ved å sammenligne permeabiliteten og selektiviteten i forhold til temperaturkurver for membraner i henhold til teknikkens stand, som solgt av Permea, Incorporated under handelsbetegnelsen PRISM-separatorer og basert på den lære som er fremsatt i US-patent nr. 4 230 463. Permeabilitetene for membranene ifølge oppfinnelsen er betraktelig høyere enn permeabilitetene for de nevnte kjente membraner samtidig som separeringseffektiviteten opprettholdes i det vesentlige konstant, dvs. lik eller høyere enn 85 %, eller forbedret, og separeringsselektiviteten kan nærme seg egen-nivåer. Grunnen til den høyere permeabilitet i membranene med hud med gradert densitet beror på det økede frie volum i deres hudområder som på sin side er et resultat både av solstruktur før geldannelse og av kinetikken ved geldannelsen og desolvatisering av solene hvorfra membranene spinnes. Separeringsfaktoren opprettholdes i det vesentlige på et konstant nivå eller økes eller den blir med andre ord frikoblet fra permeabiliteten fordi hudene for membranen ifølge oppfinnelsen oppviser en densitetsgradient og blir mindre tette jo nærmere det kommer hud/grunnmassegrenseflaten. Membranene i som spunnet tilstand har en fin og jevn struktur med mulighet for å gi en egensepareringsfaktor. Denne mulighet realiseres etter at eventuelle porøse defekter er blitt fylt med en sterkt gjennomtrengelig silikonpolymer eller et tilsvarende belegningsmateriale. Den mest tette del av huden med gradert densitet, hudens skinn, er effektivt like tett som en tykk tett film og gir derfor i det vesentlige den samme separeringsfaktor eller egensepareringsfaktor som den tykke tette film straks porøse defekter er blitt tettet ved belegning.

Membranene er et resultat av metoder som innbefatter viskøse soler som befinner seg nær punktet for begynnende geldannelse. Solene består av en aromatisk sulfonpolymer, for eksempel polysulfon, polyfenylsulfon eller polyethersulfon etc., oppløst i et oppløsningsmiddelsystem som består av en Lewis-syre, Lewis-base og Lewis-syre:basekompleks. Det faktum at Hildebrand-parameteren for oppløsningsmiddelsystemet befin-

ner seg rimelig nær parameteren for polymeren fører til en findelt og homogen sol og dermed gelstrukturer som byr på mulighet for høyt gassepareringsutbytte. En sol med høy viskositet og lav toleranse for ikke-oppløsningsmiddel hindrer kinetisk fortetning av gelen og hindrer dannelsen av makro-
hulrom. Ved geldannelsen blir Lewis-syre:basekompleksene hurtig dissosiert av et koaguleringsmedium og går over til deres mindre komponentmolekyler som sammen med eventuelle opprinnelige syre- og basekomponenter som ikke er blitt kompleksdannede, lett ekstraheres under geldannelses- og vasketrinnene. Samtlige av disse faktorer samarbeider for å øke geldannelseshastigheten og desolvatiseringshastigheten og for å redusere fortetningen til et minimum med det sluttresultat at usedvanlig høyt fritt volum og graderte densiteter opprettholdes i membranenes hudlag.

20

Definisjoner

For det formål å definere oppfinnelsen skal de følgende betegnelser og uttrykk ha de betydninger som er angitt nedenfor.

I henhold til oppfinnelsen utgjøres de asymmetriske gassepareringsmembraner av en hud med gradert densitet, dvs. en hud som oppviser maksimumsdensitet på den overflate som befinner seg fjernest fra den porøse understruktur. Separeringsmembranen består i det vesentlige av det samme materiale gjennom hele sin oppbygning, dvs. at den asymmetriske separeringsmembran er i det vesentlige kjemisk homogen på samme måte som huden med gradert densitet. Materialet for separerings-

35

membranen oppviser selektiv gjennomtrengelighet for minst én gass i en gassformig blanding i forhold til den selektive gjennomtrengelighet for minst én gjenværende gass i blandingen, og separeringsmembranen er derfor definert som en "separerings"-
5 membran. Ved å beskrive denne separeringsmembran som asymmetrisk er det ment at membranen har en tynn, tett hud som er båret av et tykt, porøst substrat (grunnmasse) i hvilket begge lag er dannet fra en enkelt sol ved hjelp av en faseinversjonsprosess. Faseinversjonsprosessen er en generell prosess ved
10 membranfremstilling hvor en sol anvendes som inverterer til to innbyrdes dispergerte væskefaser, dvs. polymerbelagte miceller av den dispergerte fase i en kontinuerlig annen væskefase, før eller samtidig med geldannelsen på hvilket tidspunkt den emulsjonsmessige karakter til hva som én gang var en sol, blir
15 gjort immobil i form av en gel. Membranene ifølge den foreliggende oppfinnelse gir en fordelaktig separering av minst én gass fra en gassformig blanding ved innbyrdes påvirkning med materialene for separeringsmembranene, forsterket av fritt
20 volum og gradert densitet, sammenlignet med separeringen oppnådd med separeringsmembraner med tettere, effektive separeringshudtykkelser.

De asymmetriske membraner med huder med gradert densitet i henhold til oppfinnelsen er ytterligere forbedret
25 for praktisk utnyttelse for separering av gasser fordi huden med gradert densitet er belagt med belegningsmidler som oppviser et spesielt forhold til membranene. Enkelte av disse forhold kan bekvemt uttrykkes ved relative separeringsfraktorer og permeabiliteter i forhold til et par gasser for separeringsmembranene, beleggene og huden med gradert densitet.
30

Belegget kan foreligge i form av en i det vesentlige uavbrutt membran, dvs. en i det vesentlige uporøs membran, i kontakt med membranen med hud med gradert densitet eller belegget kan være diskontinuerlig eller avbrutt. Når belegget er avbrutt, betegnes det oftest som et innesluttende materiale fordi det kan okkludere kanaler for gassgjennomstrømmning, dvs. porer. Belegget er fortrinnsvis ikke så tykt at det tilfeldig vil påvirke bruksresultatet med membranen med hud med gradert densitet, f.eks. ved å forårsake en for sterk minskning i gjennomstrømmningen eller ved å forårsake en slik motstand overfor gassgjennomstrømmning at separeringsfaktoren for den belagte membran blir i det vesentlige den samme som for belegget. Belegget kan ofte ha en gjennomsnittstykkelse av opp til 10 μm .

En separeringsfaktor (α/b) for en membran for et gitt gasspar a og b er definert som forholdet mellom membranens permeabilitetskonstant (P_a) for en gass a og membranens permeabilitetskonstant (P_b) for gass b. En separeringsfaktor er følgelig lik forholdet mellom permeabiliteten (P_a/ℓ) for en membran med en tykkelse ℓ for en gass i en gassformig blanding og den samme membrans permeabilitet for en gass b, (P_b/ℓ), hvor permeabiliteten for en gitt gass er volumet av gass, standard temperatur og trykk (STP), som passerer gjennom en membran pr. cm^2 overflateareal pr. sekund for et partialtrykkfall på 1 cmHg over membranen pr. tykkelsesenheter og uttrykkes som $P/\ell = \text{cm}^3/\text{cm}^2\text{-sek-cmHg}$.

I praksis kan separeringsfaktoren med hensyn til et gitt gasspar for en gitt membran bestemmes under anvendelse av

- flere forskjellige metoder som gir tilstrekkelig informasjon for å beregne permeabilitetskonstanter eller permeabiliteter for hvert av paret av gasser. Flere av de mange metoder som er tilgjengelige for å bestemme permeabilitetskonstanter, permeabiliteter og separeringsfaktorer er beskrevet av Hwang, et al., Techniques of Chemistry, Vol. VII, Membranes in Separations, John Wiley & Sons, 1975 (heri inkorporert ved referanse) i kapittel 12, s. 296 til 322.

En egensepareringsfaktor ("intrinsik") som her er vist til er separeringsfaktoren for et materiale som ikke har kanaler for gasstrømning gjennom materialet, og den er den høyest oppnåelige separeringsfaktor for materialet. Et slikt materiale kan betegnes som kontinuerlig eller uporøst. Egen-separeringsfaktoren for et materiale kan tilnærmet fåes ved å måle separeringsfaktoren for en kompakt membran av materialet. Flere vanskeligheter kan imidlertid foreligge ved bestemmelsen av en egensepareringsfaktor, innbefattende uperfektheter som er blitt innført ved fremstillingen av den kompakte membran, som nærvær av porer, nærvær av findelte partikler i den kompakte membran eller udefinert molekyllær orden på grunn av variasjoner ved membranfremstillingen etc. Den bestemte egensepareringsfaktor kan derfor være lavere enn egensepareringsfaktoren. En "bestemt egensepareringsfaktor" som her anvendt betegner derfor separeringsfaktoren for en tørr, kompakt membran av materialet.

Koaguleringsverdi (g) er et mål på toleransen overfor ikke-oppløsningsmiddel eller nærliggenhet til punktet for begynnende geldannelse (PIG). Den defineres som antallet gram vann som når det tilsettes til 100 g av en sol som inneholder 2 g polymer ved ca. 30° C, vil bevirke faseseparering, J. Tsugaya og T. Miyano, Jap. Pat. Publ. 58-24, 305 (1983). Jo lavere g-verdien er, desto hurtigere vil en sol omvandles til en gel når den neddykkes i vann som fører til mindre gelfortetning. Jo lavere g-verdien er, desto mindre sannsynlig vil dessuten dannelsen av makrohulrom bli.

Kohesjonsenergigdensitet (CED) for en væske er et mål på de krefter som holder væsken sammen. Den mest vanlige enhet er cal/cm³. CED kan betraktes som en polaritetsindeks, og jo

- høyere CED er, desto mer polar er en væske.

Hildebrand- eller den samlede oppløselighetsparameter uttrykkes som $(\delta) \delta = (\text{CED})^{1/2}$ med enheter $\text{cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$.

Enkeltverdien δ er en enkelt verdistørrelse for polaritet, dvs.

- 5 at jo høyere δ , desto høyere er polariteten. En polymers δ tas som δ for det fluid som bevirker den sterkeste svelling av en svakt tverrbundet, uoppløselig prøve av polymeren. En polymers δ er typisk presis til ikke bedre enn ca. $\pm 0,2$ enheter.

- Tett, som i tett film, betegner fraværet av hulrom
10 med en diameter større enn ca. 5 Å i den typiske struktur. De tynne huder for membraner med integrerende huder vil imidlertid, selv om de er tette som helhet, uunngåelig inneholde noen få store defekter som må forsegles dersom intrinsisk α skal oppnås.

- En asymmetrisk membran eller en membran med integre-
15 rende hud er en membran med to eller flere lag av den generelle type som først ble fremstilt av Loeb-Sourarijan og består av en tynn, tett hud båret av en tykk, porøs understruktur (grunnmasse), hvor begge lag er dannet fra en enkelt sol ved en faseinversjonsprosess.

- 20 Den første varme- T_g blir notert ved den første ekskursjon av en differensialskanningskalorimetri (DSC)-prøve gjennom T_g -området og kan være forskjellig fra den som blir oppnådd ved påfølgende oppvarminger. Dersom den første varme- T_g er høyere enn for bulkpolymeren og ingen tverrbinding etc.
25 har funnet sted, er dette bevis på at prøven inneholdt et fritt volum som var høyere enn det frie volum for bulkpolymeren. Dersom den første varme- T_g er lavere, kan nærværet av restoppløsningsmiddel bli indikert. All informasjon angående øket fritt volum i en gitt membran går tapt etter den første opp-
30 varming fordi øket segmentmobilitet ved T_g fører til tap av overskudd av fritt volum.

- Fritt volum (V_f) er volumet i en tett film som er tilgjengelig for gassgjennomtrengning: $V_f = V_t - V_o$ hvor V_t = samlet makroskopisk volum og V_o = volum inntatt av vibrerende
35 makromolekyler. V_f -fraksjonen i en typisk glassaktig polymer er ca. 0,025 ved dens T_g .

Glassovergangstemperaturen (T_g) er den temperatur ved hvilken varmeeekspansjonskoeffisienten forandrer seg ved overgangen fra den glassaktige til den gummiaktige tilstand. Viskositeten ved $T_g = 10^{13}$ poise. Teoretisk blir viskositeten uendelig ved en verdi av $51,6^\circ \text{C}$ under T_g . Den første oppvarmings- T_g øker med økende V_f .

Gutmann-syre (AN)-og -base (DN)-skalaer gir en numerisk rangering av den relative styrke til henholdsvis Lewis-syrer og Lewis-baser.

Makrohulrom er hulrom med stor diameter (10 - 100 μm) som forekommer i forbindelse med den normalt svamplignende grunnmasse som som sådan består av små åpne celler med en diameter på 0,1 - 2 μm . Makrohulrom-holdige membraner, som slike som anvendes for ultrafiltering av Tsugaya et al, er uegnede for gassepareringer. De asymmetriske gassepareringsmembraner med hud med gradert densitet i henhold til oppfinnelsen er makrohulrom-frie eller i det vesentlige makrohulrom-frie membraner. Makrohulrom skriver seg fra soler som er metastabile ved sol-gel-overgangen på grunn av at de er for flytbare eller for langt vekk fra punktet for begynnende geldannelse (PIG) slik at uhomogeniteter kan oppstå i solen og som deretter storkner i membranstrukturen etter geldannelsen, som omtalt av R.E. Kesting, Synthetic Polymeric Membranes - A Structural Perspective, 2. utgave, Wiley, Interscience, 1985.

Ikke-oppløsningsmiddel som her anvendt er en væske som selv dersom den oppvarmes til ca. 100°C ikke vil oppløse mer enn spor av polymeren. Et svakt ikke-oppløsningsmiddel er definert ved at det har $\Delta(\delta_{\text{ikke-oppløsningsmiddel}} - \delta_{\text{polymer}}) < \pm 6 \text{ cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$, og generelt kan det sies at ikke-oppløsningsmiddeltoleransen øker etterhvert som Δ avtar. Et sterkt ikke-oppløsningsmiddel er derimot definert ved at det har en $\Delta > \pm 6 \text{ cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$.

Permeabilitet (P) er den hastighet med hvilken en gass passerer gjennom en membran:

$$P = \frac{\text{vol} \cdot \text{tykkelse}}{\text{tid} \cdot \text{areal} \cdot \text{trykk}} = \frac{\text{cc(STP)} \cdot \text{cm}}{\text{sek} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg}}$$

P uttrykkes også som P/ℓ (P:tykkelse) for å fjerne enhver usikkerhet angående hudens virkelige tykkelse.

Faseinversjon er den generelle prosess for produksjon av membraner hvor en sol anvendes som inverterer til to inn-
5 byrdes dispergerte flytende faser, polymerbelagte miceller av den dispergerte fase i en kontinuerlig annen flytende fase, før eller samtidig med geldannelse, på hvilket tidspunkt den emulsjonslignende art til hva som en gang var en sol, blir gjort immobil i form av en gel.

10 Potensial er den urealiserte kapasitet til å oppvise en viss egenskap. Potensialet for effektiv luftseparering innebærer at den ubelagte membran har tilstrekkelig finhet og jevnhet i sin struktur og et tilstrekkelig fritt volum i huden til at etter belegning med en gjennomtrengelig polymer vil defekter
15 bli lukket og fiberen gi høye permeabiliteter og nærme seg egen-selektivitet.

Hud er det tynne (ca. 2500 Å) tette lag som kan iakt-
tas med et skanningelektronmikroskop (SEM) og som forekommer i (asymmetriske) membraner med integrerende dannet hud. En hud
20 kan ha jevn densitet, og i dette tilfelle er huden og det aktive separeringslag identiske, eller den kan ha gradert densitet, og i dette tilfelle er det aktive lags tykkelse mindre enn hudens tykkelse.

Foretrukne hydrofobe materialer eller polymerer som
25 anvendt i henhold til den foreliggende beskrivelse, er referert til vannabsorpsjonsverdier av mellom 0,02 og 1,0 % etter neddykking i vann i 24 timer av materialene eller polymerene, som bestemt i henhold til standarden ASTM D-570 6,1. Det er imidlertid mulig at andre hydrofobe materialer og polymerer med
30 høyere vannabsorpsjonsverdi vil kunne omformes til membran-morfologiene ifølge oppfinnelsen.

Sure gasser som her anvendt er tilstede i de fleste naturgasstrømmer og utgjøres av carbondioxyd og hydrogensulfid. Flere gasstrømmer, spesielt slike som anvendes i et raffineri
35 eller for fremstilling av gasser, kan inneholde mercaptaner, carbondisulfid og carbonylsulfid. Disse er imidlertid som regel bare tilstede som biprodukter ved en eller annen syntetisk prosess som innbefatter naturlige gasser som inneholder

opprinnelig carbondioxyd og hydrogensulfid.

Våtprosess er den variasjon av faseinversjon hvor geldannelse finner sted som resultat av uforlikelighet og som utføres ved å neddykke solen i et geldannelsesmedium som ikke
5 er et oppløsningsmiddel, som vann.

Beskrivelse av tegningene

For bedre å forstå den asymmetriske, makrohulrom-
frie gassepareringsmembran med øket fritt volum og med hud med
10 gradert densitet, i henhold til oppfinnelsen, kan det vises til
Figurene 1, 4 og 5 som innbefatter såvel sammenligningshenvis-
ninger som henvisninger til oppfinnelsen.

Figurene 3, 6, 8 og 10 representerer membraner i hen-
hold til oppfinnelsen, og

15 Figurene 2, 7 og 9 representerer forskjellige tidli-
gere kjente membraner.

På Fig. 2 som representerer teknikkens stand, vises
en typisk ultrafiltreringsmembran slik den fremstår på et foto-
grafi tatt ved anvendelse av et scanderende mikroskop ved en
20 forstørrelse på 160 X. Fig. 3 er et fotografi tatt ved anven-
delse av et scanderende mikroskop ved en forstørrelse på 170 X
og viser en membran som er i henhold til oppfinnelsen. Det
fremgår ved en sammenligning av Figurene 2 og 3 at ultrafiltre-
ringsmembranen er belastet med makrohulrom mens gasseparerings-
25 membranen er fri for makrohulrom.

Fig. 1 viser skjematisk asymmetriske membraner i hen-
hold til teknikkens stand og den asymmetriske, makrohulrom-frie
gassepareringsmembran med hud med gradert densitet i henhold
til oppfinnelsen.

30 Fig. 4 representerer de forskjellige resultater opp-
nådd ved anvendelse av membraner i henhold til teknikkens stand,
dvs. asymmetriske oppløsningsmiddelspundne gassepareringsmembra-
ner og asymmetriske oppløsningsmiddel/ikke-oppløsningsmiddel-
spundne gassepareringsmembraner, for ren gass, oxygenpermeabi-
35 liteter ved forskjellige temperaturer sammenlignet med resul-
tatet oppnådd ved anvendelse av de asymmetriske
gassepareringsmembraner med hud med gradert densitet ifølge
oppfinnelsen.

Fig. 5 viser grafisk de oppsamlede data ved sammen-
ligning mellom kjente asymmetriske gassepareringsmembraner med
jevn hud og porøse understrukturer og asymmetriske
gassepareringsmembraner med hud med gradert densitet og med
5 aktive laghudsoner og overgangslaghudsoner og en porøs under-
struktur når membranene etses i oxygenplasma og prøves for å
fastslå separeringsfaktoren under anvendelse av en innmatet
helium- og nitrogenstrøm.

Fig. 6 viser IR-spektrumet for et oppløsningsmiddel-
10 system som utgjøres av like molare blandinger av N-methyl-2-
pyrrolidon (NMP) og propionsyre (PA) og viser NMP:PA-komplekset ved
ca. 1653, NMP-oppløsningsmidlet ved 1690, og propionsyren ved
1732 cm^{-1} i forhold til absorpsjonsgrad.

Fig. 7 er et fotografi tatt ved anvendelse av et
15 elektronmikroskop med en forstørrelse på 50 000 X av en
asymmetrisk gassepareringsmembran med porøst substrat, to lag
og jevn hud i henhold til teknikkens stand.

Fig. 8 er et fotografi tatt ved anvendelse av et
elektronmikroskop med en forstørrelse på 50 000 av en membran
20 i henhold til oppfinnelsen, dvs. en asymmetrisk
gassepareringsmembran med hud med gradert densitet og med et
aktivt lag, et overgangslag og en porøs understruktur.

Fig. 9 er et fotografi tatt ved anvendelse av et
scanderende elektronmikroskop med en forstørrelse på 50 000
25 av et tverrsnitt av en del av den porøse understruktur for en
asymmetrisk to-lags gassepareringsmembran i henhold til tek-
nikkens stand.

Fig. 10 er et fotografi tatt ved anvendelse av et
scanderende elektronmikroskop med en forstørrelse på 50 000
30 av et tverrsnitt av en del av den porøse understruktur for en
asymmetrisk gassepareringsmembran med tre lag i henhold til
den foreliggende oppfinnelse.

Ultrafiltrering i forhold til gassmembraner

35 Ultrafiltrering (UF) er den del av spektrumet av en
trykkdrevet membransepareringsprosess som befatter seg med
separeringen av makromolekyler fra mikro-
oppløst materiale eller, med mindre fremgang,

med separering av makromolekyler av forskjellige størrelser. Porediameter (d)-området som påtreffes ved UF er $10\text{\AA} < d < 1000\text{\AA}$. Arten av de normale porer i UF-membraner er av forskjellig type i forhold til arten av de normale porer som påtreffes i gassepareringsmembraner. I det sistnevnte er de normale porer bare gjennomsnittlige interkjedeforskyvninger (D) mellom makromolekyler. Dette poeng er av betydning fordi det må erkjennes at det finnes ingen nødvendig forbindelse, iboethet, mellom polymerer og oppløsninger som er nyttige for fremstilling av de to typer av membraner. En liste over svake ikke-oppløsningsmidler som kan vise seg nyttige for fremstilling av polysulfon (PS)-membraner for UF, kan således helt tilfeldig inneholde ett eller flere ikke-oppløsningsmidler som også kan vise seg å være nyttige ved fremstilling av PS-membraner for gassepareringer. I referansen Tsugaya og medarbeidere er en liste over ikke-oppløsningsmidler gitt, og de fleste av disse er uegnede for anvendelse for fremstilling av gassepareringsmembraner. Rent tilfeldig er imidlertid to ikke-oppløsningsmidler, nærmere bestemt eddiksyre og propionsyre, angitt som er nyttige for fremstilling av gassepareringsmembraner. Det store flertall av de svake ikke-oppløsningsmidler som er oppsummert av Tsugaya et al., fører til membraner som ikke har potensialet for effektiv separering av gasser. Fundamentale forskjeller foreligger mellom gasseparerings- og UF-membraner og er som følger:

1) Gassepareringsmembraner med huder med gradert densitet har potensial for egen- α . Dette potensial realiseres når membranene belegges med en sterkt gjennomtrengelig polymer, som et silikon. Dette potensial er fraværende i UF-membranene fordi de sistnevnte inneholder store porer som ikke kan tettes.

2) Gassepareringsmembraner er sterke og makrohulrom-frie og har lav vanngjennomtrengelighet, mens UF-membraner er skjøre og makrohulrom-belastede og har høy vanngjennomtrengelighet (Fig. 2).

3) Det forekommer også forskjeller mellom koagulerings (g)-verdiene for solene hvorfra de respektive membraner er blitt laget. Membraner med hud med gradert densitet har g -verdier av under ca. 2 (optimalt under 1,5). UF-solene i

henhold til Tsugaya et al. har g-verdier over 3 (optimalt mellom 3 og 7). Soler for membraner med hud med gradert densitet har et høyt prosentuelet innhold av samlede faststoffer for sulfonpolymerer, for eksempel over ca. 32 % TS, og en høy viskositet av over ca. 50 000 cps ved ca. 70° C (optimalt over 10⁵ cps ved ca. 70° C), mens Tsugaya og medarbeidere bare angir soler med et samlet faststoffinnhold som er likt eller lavere enn 70 % og med viskositeter av ca. 2000 cps ved ca. 23° C. Selv om Tsugaya og medarbeidere krever soler med samlede faststoffinnhold, TS, mellom 5 % og 40 %, vil soler med konsentrasjoner som er vesentlig høyere enn det angitte (ca. 17 %) gi membraner med lav permeabilitet som er unyttige for UF. Likeledes er konsentrasjonene til svake ikke-oppløsningsmidler angitt av Tsugaya og medarbeidere langt lavere enn konsentrasjonene som angitt for prosessen for fremstilling av membraner med hud med gradert densitet. I virkeligheten utelukker Tsugaya og medarbeidere direkte soler med g-verdier under 2 (polysulfon) og under 1,5 (polyethersulfon). Selv om et eksempel (eksempel 12, Tabell 2) i Tsugaya-referansen angir en g-verdi på 1,7 for polysulfon, er denne verdi i virkeligheten 3,1, basert på reproduksjon av den veiledning som er fremsatt i eksempel 12. Flere andre eksempler i henhold til Tsugaya og medarbeidere ble også produsert og viste seg å være korrekte. Hovedpoenget er imidlertid ikke g-verdien som sådan som til syvende og sist er "et arbeidstall", men snarere den kjennsgjerning at UF-soler med lav viskositet krever en g-verdi for å gi tid for en viss fortetning før geldannelsen for derved å øke styrken til hva som ellers ville ha vært en skjør gel, mens soler med høy viskositet og beregnet for gasseparering må omvandles til en gel øyeblikkelig for å unngå fortetning. Kravene til g-verdiene for UF- og gassepareringssoler står således i strid med hverandre. Lave g-verdier er nøyaktig slike som er av kritisk betydning hva gjelder fremstilling av gassepareringsmembraner med potensial for egen- α . Likeledes er en del av de ikke-oppløsningsmidler som er angitt av Tsugaya og medarbeidere, for flyktige (methyl- og ethylformiater) eller for uoppløselige i de organiske oppløsningsmidler eller vann (benzoe- og trimellitinsyrer) til at de kan anvendes for

fremstilling av eventuelt nyttige gassepareringsmembraner. To av de angitte "ikke-oppløsningsmidler", dvs. trimethylfosfat og triethylfosfat, er i virkeligheten oppløsningsmidler for polysulfon.

5 Moderne æra av membranteknologi

En god generell referanse for membranteknologi er Synthetic Polymeric Membrane, A Structural Perspective, 2. utgave, Wiley-Interscience, 1985 av R.E. Kesting. Siden begynnelsen av den moderne æra av membranteknologi rundt 1960 har en primær bekymring vært nødvendigheten av å koble permeabiliteten (P) bort fra selektiviteten, dvs. separeringsfaktoren (α). P og α for tette filmer av en gitt polymer og i henhold til en annen side av denne sak, for asymmetriske filmer av en gitt polymer, blir vanligvis betraktet som sammenkoblede, dvs. at dersom P er spesifisert, er α bestemt og vice versa. Denne idé vil ved en første avveining kunne tas som en antydning om at tette filmer, f.eks. av glassaktige polymerer, oppviser "egen"- P 'er og $-\alpha$ 'er. Da imidlertid den glassaktige tilstand er en ikke-likevektstilstand, vil enhver egenverdi være sterkt avhengig av prøvens historikk, slik at denne idé taper betydning bortsett fra innenfor snevert definerte grenser.

I de nedenstående avsnitt vil såvel produktet, membranene med hud med gradert densitet og en fremgangsmåte for fremstilling av disse, innbefattende arten av solene som foreligger før geldannelsen, bli beskrevet. Heretter kan membranen med hud med gradert densitet og en fremgangsmåte for fremstilling av membranen betegnes som "P1". Arten av den førstnevnte: høye separeringsutbytter, høye frie volum og huder med gradert densitet lar seg måle direkte, om enn med vanskeligheter, og disse målinger kan fortolkes med høyere pålitelighetsgrad enn målinger for de sistnevnte og som er blitt utledet fra polymeroppløsningsteori. Selv om fortolkningene som følger er rimelige og enndog sannsynlige, er det imidlertid på grunn av de kompliserte systemer og mekanismer som her spiller inn, umulig å utelukke enhver alternativ forklaring. De fortolkninger som her er gitt går ut på å gi en rimelig og logisk forklaring på oppdagelsene ifølge oppfinnelsen.

Detaljert beskrivelse av oppfinnelsen

En ny gruppe av asymmetriske gassepareringsmembraner med integrerende dannet hud er blitt fremstilt. Disse nye asymmetriske membraner som har huder med gradert densitet, kan betraktes som trelags-membraner hvor membranene byr på betydelig høyere permabiliteter med en konstant eller forbedret selektivitet sammenlignet med de asymmetriske tolags-membraner i henhold til teknikkens stand, for eksempel ifølge Henis og medarbeidere. Et dobbeltlag utgjøres av en porøs understruktur og en tynn hud med jevn densitet. En membran med hud med gradert densitet oppviser en porøs understruktur og en ujevn hud med gradert densitet som, som sådan består av et meget tynt, tett, aktivt lag eller separeringslag hvis effektive tykkelse varierer i avhengighet av gassen som skal separeres, og et tynt, mindre tett, men fremdeles i det vesentlige uporøst overgangslag. Denne analogi er vist på Fig. 1 som viser skjematisk asymmetriske tolags-membraner og asymmetriske trelags-membraner med hud med gradert densitet. Trelags-strukturen kan oppnås ved å regulere kinetikken ved geldannelsen og desolvatiseringen ved anvendelse av et oppløsningsmiddelsystem som inneholder en likevektsskonsentrasjon av en Lewis-syre og en Lewis-base og et Lewis-syre:basekompleks. Oppløsningsmiddelsystemer er i stand til å oppløse høye konsentrasjoner av polymer, og komplekset blir lett dissosiert av et polart medium. Den erholdte asymmetriske trelags-membran selv om den er mindre tett enn en asymmetrisk standard tolags-membran, er ikke desto mindre tilstrekkelig findelt og jevn til at den vil oppvise potensial for oppnåelse av egenselektivitet som realiseres når eventuelle defekter er blitt tettet med et sterkt gjennomtrengelig materiale, som silikon.

For tette filmer, som huder til membraner med integrerende dannet hud, trenger gassmolekyler gjennom ved diffundering mellom polymerkjeder. Volumet inntatt av disse avstander er kjent som fritt volum (V_f). Jo større det frie volum er, desto hurtigere vil gassmolekyler diffundere gjennom membranen, og desto høyere vil permeabiliteten være (P). Fritt volum er således et mål på løsheten av pakkingen av makromolekylene. V_f -fraksjonen av en glassaktig polymer er ca. 0,025

ved dens T_g , som bestemt av S. Matsuoka, Polymer Engineering and Science, 21 (4), 907 (1981). Med andre ord består bare ca. 1/40 av det samlede volum for en typisk tett glassaktig polymer av fritt volum. Det frie volum er imidlertid ikke
5 begrenset til en nøyaktig fastsatt verdi eller egenverdi fordi den glassaktige tilstand er en ikke-likevektstilstand. Da P står i forhold til fritt volum, er derfor P også variabel. Det følger av dette at det finnes ingen egen- P for en gitt glassaktig polymer bortsett fra innenfor snevert definerte
10 grenser.

Den glassaktige tilstand kan tilnærmet fåes enten ved å avkjøle en smelte eller en gummi eller ved å omdanne en sol til en gel. Kinetiske faktorer påvirker størrelsen av det frie volum. Etterhvert som en smelte eller gummi avkjøles eller en
15 sol omvandles til en gel, vil viskositeten øke inntil den når en verdi av ca. 10^{15} cP ved den angjeldende T_g . Teoretisk vil viskositeten ved en verdi av $51,6^\circ \text{C}$ under den angjeldende T_g bli uendelig, og fritt volum vil være fastlagt ved en hvilken som helst verdi som fåes på dette punkt. Jo hurtigere
20 den glassaktige tilstand oppnås, desto mindre tid har makromolekylene for å rearrangere seg og for å bli fortettet, og desto høyere vil det frie volum være. Kvantitative bestemmelser av fritt volum er tilgjengelige bare med vanskelighet fordi fritt volum er en slik liten fraksjon av det samlede volum av
25 en glassaktig polymer. Nøyaktige densitetsmålinger for å skille mellom de små forskjeller mellom et stort antall er vanskelige å foreta. Heldigvis representerer differensialschanderingskalorimetri (DSC) en grei metode for å rangere frie membranvolum fordi T_g øker med økende fritt volum (S.
30 Matsuoka). Da geldannelse og desolvatering av hele fiberen hurtig finner sted, antas det at fiberens T_g som helhet er i det vesentlige ekvivalent med hudens T_g . Det bør forstås at såvel det høye frie volum som den historiske høye T_g bare vil være tilstede for den første oppvarmingsutflukt for et
35 glass med høyt fritt volum gjennom den angjeldende T_g , som korrelert av Matsuoka. Etter at et slikt glass har passert gjennom den angjeldende T_g og er blitt avkjølt, vil en del av dets frie volum ha forsvunnet. Dersom det på ny oppvarmes,

vil det bare oppnås lavere T_g -verdier som er karakteristiske for bulkpolymerer.

För utvikling av den foreliggende oppfinnelse var bare to valg tilgjengelige for å øke det frie volum i en gitt hydrofob glassaktig polymer anvendt for gasseparering. For det første kan membrandensiteten minskes og det frie volum økes ved svelling av filmen eller membranen ved utsettelse for CO_2 under trykk. Carbondioxyd under trykk virker som svellingsmiddel, og ved meget høye trykk kan det endog virke som et overkritisk flytende oppløsningsmiddel, og CO_2 vil dermed minske polymer-til-polymer-påvirkningen og gjøre det mulig for makromolekylene å bevege seg lengre bort fra hverandre. For eksempel har Erb og Paul, J. Membrane Sci., 8, 11 (1981), vist at CO_2 -absorpsjonen til smelteekstrudert polysulfonsilm øker ved utsettelse for CO_2 opp til 60 atmosfærer. Selv om det ikke er uttrykkelig angitt av Erb og medarbeidere skyldtes den økede CO_2 -absorpsjon øket fritt volum.

For det annet kan polymeren modifiseres for å hemme tett pakking. Chern et al., Materials Science of Synthetic Membranes, ACS Symposium Series 269, D. Lloyd, utgave 1985: 3. 40, viste at mens filmer fremstilt fra polysulfon under anvendelse av bisfenol A oppviser en P for CO_2 av 4,4 og en α for CO_2/CH_4 av 28, har filmer fremstilt fra polysulfon fremstilt med tetramethylbisfenol A en P for CO_2 av 21 og en α for CO_2/CH_4 av 68. Metylgruppene i den sistnevnte polymer hemmer sterisk en tett tilnærming mellom nabokjeder, hvorved fritt volum og permeabilitet øker.

Selv om begge de ovennevnte metoder med fremgang er blitt anvendt i forbindelse med tykke filmer, er den praktiske nytte av disse for membraner med integrerende dannet hud usikre. For eksempel vil CO_2 kunne fortette den porøse grunnmasse til en med hud forsynt membran, hvorved den samlede motstand øker ved at den effektive hudtykkelse øker eller ved å fortette hele den porøse understruktur. På den annen side er polymermodifikasjon som ved den annen metode en kostbar løsning og kan ledsages av tap av fysikalske egenskaper. Ikke desto mindre er den sistnevnte metode den som har vunnet mest tillit hos andre forskere, i motsetning til løsningen i henhold til

den foreliggende oppfinnelse hvor morfologien til en spesifikk polymembran modifiseres ved hjelp av for eksempel Lewis-syre: basekompleksoppløsningsmiddel, en væskesammensetning som gir forandret morfologi, dvs. asymmetriske membraner med hud med gradert densitet ved geldannelse i et polart medium.

Hittil har imidlertid forsøk på å øke permeabiliteten under opprettholdelse av hudintegriteten for asymmetriske membraner eller membraner med integrerende dannet hud av glassaktige hydrofobe polymerer, f.eks. aromatiske sulfonpolymerer, vært uten suksess. Fordi glassaktige, hydrofobe polymerer som er den gruppe som er best egnet for gassepareringsmembraner, har langt sterkere innbyrdes polymer-polymerpåvirkning enn innbyrdes påvirkning polymer-vann, er det vanskelig å regulere fortetningen når soler av slike polymerer omdannes til geler i vann. Dette fører til membraner med integrerende dannet hud som har forholdsvis lave frie volum og dermed lave permeabiliteter. For å bremse denne krympning og derved beholde høye permeabiliteter har Cabasso et al, J. Appl. Polym. Sci., 20, 2377 (1986); 21, 165 (1977), neddykket i vann gelerte polysulfonmembraner for ultrafiltrering i konsentrert svovelsyre. Tweddle et al, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 22 320 (1983) førte denne metode et trinn videre og gelerte NMP-oppløsninger av polysulfon i 25 % vandig svovelsyre. På grunn av at syren nøytraliserte det basiske oppløsningsmiddel, NMP, ble krympningen bremset, og øket permeabilitet oppnådd. Oppfinnerne bak den foreliggende oppfinnelse innså at en innbyrdes påvirkning mellom svovelsyre og det svakt basiske oppløsningsmiddel NMP sterkt ville minske oppløsningsevnen til NMP. Dette ville redusere kapasiteten til restoppløsningsmiddel for å oppnå plastifisering og fortetning til et minimum og kunne svare for den økede permeabilitet. For å bestemme den innbyrdes påvirkning mellom svovelsyre og NMP ble de to komponenter blandet i et molart forhold av 1:1. En sterk varmetvikling antydte at et sterkt kompleks ble dannet. Komplekset var lysfarvet og syntes å være stabilt da det ble oppbevart i en stengt flaske i flere måneder. Imidlertid var polysulfon uoppløselig i den 1:1 molare blanding av svovelsyre/NMP. Til slutt ble en 37 vekt% polysulfonsol fremstilt i en blanding

av svovelsyre/NMP (5/95) som er den høyeste tolererbare konsentrasjon svovelsyre i et oppløsningsmiddelsystem. Fibrene som ble spunnet fra denne sol opvpiste imidlertid lave P/ℓ 'er og en høy restkonsentrasjon av NMP/svovelsyre, som vist ved den senkede T_g i henhold til Tabell 7.

Den kjennsgjerning at permeabiliteten kan frigjøres fra separeringsfaktoren for tette membraner ved fremstilling av en membran med integrerende dannet hud ble påvist for første gang av Loeb og Sourarajan. De høye P/ℓ -verdier ved i det vesentlige egen- α i henhold til den foreliggende oppfinnelse og som vist på Fig. 4 innebærer en annen frigjøring, men denne gang ved hjelp av modifisering av strukturen til selve huden. Som påvist ved T_g 'ene ved den forhøyede første oppvarming av Pl-membraner er opprinnelsen til den økede permeabilitet å sette i forbindelse med morfologien med øket fritt volum i membran huden, som vist i Tabell 7. Samtidig med økningen i permeabilitet holdes selektiviteten konstant, og dette viste klart nærværet av en hud hvis struktur krever nærmere forklaring.

En effektiv metode for å definere strukturen til separeringslaget og den innvendige grunnmasse er oxygenplasma-ablasjon. Diatomiske oxygenmolekyler dissosieres til nascerende oxygen som er et sterkt oxydasjonsmiddel, ved anvendelse av en generator med radiofrekvens. Ved lave trykk er disse grupper tilstrekkelig langlivede til å reagere med en rekke forskjellige polymerer, og dette gir seg til kjenne ved et vekttap over tid. Ablasjonshastigheten er avhengig av polymerens kjemiske struktur såvel som av effekt-nivået for radiofrekvensen og av oxygenstrømmengden pr. tidsenhet.

Metoden lar seg anvende for å undersøke hulfiber-membranmaterialer fordi ablasjon bare finner sted på overflaten og gjør det mulig i rekkefølge å fjerne de ytre lag av en hulfibermembran. Dessuten er oxygenplasmaablasjon, en lavtemperaturprosess som tillater overflateetsning å forløpe uten å forandre systemets innvendige struktur.

Forsøk ble utført med prøveceller av polysulfon spunnet fra en spinnemasse (dope) av et 1:1 propionsyre/NMP-kompleks med 37 vekt% samlet fast stoff og fra en spinnemasse av 87/13

formyl-piperidin/formamid (EP/EA) med 37% samlet fast stoff (TS) i et apparat av typen lavtemperatur-Asher 600 ved en 50 W radiofrekvens og ved 0,9 mmHg. Etter at sett med prøveceller var blitt avsmeltet (ablatert) i økede tidsintervaller, ble prøvene undersøkt for å fastslå helium- og nitrogenpermeabiliteten ved $1,45 \times 10^4$ (Pa). Helium/nitrogen-separeringsfaktoren avsatt i forhold til etsningstiden i minutter er vist på Fig. 5.

Fig. 5 viser at polysulfonfibermembranen spunnet fra 37 % 87FP/13FA har en tettere og mer jevn hud enn Pl-hulfiber-membraner. Dette gir seg til kjenne ved den høyere opprinnelige separeringsfaktor for den ubelagte fiber og platåområdet i løpet av tilnærmet de første 30 sekunder med etsning. Fallet i separeringsfaktor målt for det fra FP/FA-polysulfonspundne materiale innen området på 0,5 til 2 minutter antyder en overgangssone fra en tett hud til den mer porøse grunnmasse. De lavere separeringsfaktorer for Pl-hulfibermembranene antyder at det aktive lag (separeringslag) både er tynnere og mer porøst enn den asymmetriske polysulfonfiber som ikke har en hud med gradert densitet. Intet platå kan sees for Pl-fiberen som har huden med gradert densitet. Isteden kan en gradvis minskning av separeringsfaktoren med etsningstiden iakttas. Denne mangel på et platå antyder at det forekommer en densitetsgradient i huden for Pl-membranen, idet hud-densiteten avtar med økende nærhet til hud/grunnmassegrenseflaten. Det tetteste lag for Pl-fiberhuden oppviser en tilstrekkelig finhet og jevnhet og inneholder defekter med en tilstrekkelig liten størrelse og i et tilstrekkelig lite antall til at det kan sies å vise potensialet for egen- α . Samtidig bidrar det faktum at Pl-membraner er makrohulromfrie til potensialet for egen- α . Makrohulrom-holdige membraner oppviser ikke potensialet for egen- α . Dette potensiale realiseres etter at defektene er blitt tettet ved belegning med en sterkt gjennomtrengelig silikonpolymer. Et lavt restoppløsningsmiddelinnhold, som bestemt ved gasskromatografi og T_g -målinger ved den første oppvarming, er av vesentlig betydning for å opprettholde et høyt fritt volum og for å opprettholde egenskapen med lav krympningspermeabilitet.

En hovedvariabel under hele utviklingen av Pl-membranene har vært viktigheten av de hydrogenbundne syre : basekomplekser i oppløsningsmiddelblandinger anvendt i spinnepreparatene. Samtidig med undersøkelser av strukturen i glassaktig tilstand og av utviklingen av spinnemetoder er en undersøkelse også blitt rettet på å fastslå arten og omfanget av kompleksdannelsesprosesser i oppløsningsmiddelblandingene som sådanne. Slike undersøkelser innbefattet forskjellige spektroskopiske og termokjemiske prøver som dels tok sikte på å skille de mer lovende oppløsningsmiddelsystemer av Pl-typen fra de mer tradisjonelle oppløsningsmiddel/ikke-oppløsningsmiddelsystemer. Det er klart at komplekser av Lewis-syren og Lewisbasen med den egnede styrke og i tilstrekkelig konsentrasjon er viktige. Også viktige er oppløsningsevnekarakteristikaene overfor den gitte polymer. Ingen av disse fysikalske elementer alene er tilstrekkelige til å gi optimale membrantransportegenskaper som de som finnes i Pl. For eksempel vil oppløsningsmiddelblandinger som inneholder formamid sammen med basiske oppløsningsmidler, som NMP og FP som representerer visse stadier innen teknikkens stand uttrykt ved deres oppløsningsevnekarakteristika, i virkeligheten danne meget svake komplekser. De svakeste komplekser danner imidlertid ikke en Pl-type membran fra koaguleringsprosessene. Det er derfor klart at den kombinerte virkning av kompleksstyrke og dets oppløsningsevnekarakteristika er dominerende for den foreliggende oppfinnelse.

Faseinversjon innbefatter i det vesentlige fastning av en sol med den ønskede grad av svelling og orden og påfølgende ubevegeliggjørelse av solen under dannelsen av en gel med en tilsvarende svellings- og ordningsgrad. I henhold til det foreliggende tilfelle med en sol med høy viskositet og et samlet faststoffinnhold på 30 % og med lave g-verdier under 2 forekommer en meget nær overensstemmelse mellom solstrukturen som foreligger umiddelbart før og gelstrukturen som foreligger umiddelbart etter geldannelsen. Geldannelsen og desolvateringen finner sted meget hurtig, og dette hjelper til med å unngå uhomogenitet i solen som vil føre til makrohulrom og således redusere fortetningen til et minimum på grunn av plastifisering

og som vil tillate at hud med densitetsgradienter vil bli dannet og beholdt. Da gelstrukturene i henhold til denne oppfinnelse oppviser potensialet for egen- α 'er, kan det utledes at solene er ekstremt findelt og jevne slik at de erholdte geler også oppviser disse trekk, sammen med et minimumsantall av små, og derfor tettebare, defekter. Problemet løser seg derfor selv til å være betinget av opprinnelsen til finheten og jevnheten i soltilstanden. Dette er det punkt hvor utlegninger basert på polymeroppløsningsteori kommer inn. En rekke empirisk fastslåtte prinsipper må vurderes.

Jo sterkere den innbyrdes påvirkning polymer-oppløsningsmiddel og omvent jo svakere den innbyrdes påvirkning polymer-polymer er, desto mer findelt og jevn vil dispergeringer av makromolekyler eller aggregater av makromolekyler i en gitt sol være.

Soler basert utelukkende på polymer og oppløsningsmiddel omvandles generelt til en gel og desolvatiseres for langsomt til å gi membraner med potensialet for effektive separeringer, som for eksempel membranene ifølge oppfinnelsen med hud med gradert densitet. Dessuten kan lokal gjenoppløsning forekomme med katastrofale følger for gelens jevnhet.

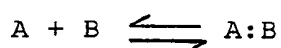
Tilsetningen av poredannere som ikke er oppløsningsmidler, til solen minsker gelens densitet, og dette minsker motstanden mot gassgjennomtrengning for de erholdte geler.

Jo sterkere ikke-oppløsningsmidlet (NS) er, dvs. jo større forskjellen (Δ) mellom δ_{NS} og δ -polymeren er, desto større vil grovheten og lokal ujevnhet i solen være. Denne tendens overføres til gelen, og dersom Δ har tilstrekkelig størrelse kan den lede til svikt hva gjelder å oppnå potensialet for egen- α . Selv om denne tendens kan tas hånd om ved å redusere konsentrasjonen av ikke-oppløsningsmiddel til et minimum slik at Δ mellom $\delta_{\text{oppløsningsmiddelsystem}}$ og δ_{polymer} kan opprettholdes innen spesifiserte grenser, fører dette til minimal svelling av solen og derfor til høy geldensitet. Grensen for forlikelighet mellom sterke ikke-oppløsningsmidler i en sol er dessuten vanligvis for lav til å tillate en vesentlig grad av svelling av solen i første hånd.

Et sterkt ikke-oppløsningsmiddel er definert som et oppløsningsmiddel med et Δ (ikke-oppløsningsmiddel^{-δ} polymer) $> \sim \pm 6 \text{ cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$. I praksis vil tillatelige Δ 'er bare være positive fordi NS med en slik sterkt negativ Δ ikke vil
 5 være blandbart med vann, hvilket er en forutsetning for en våtprosess. Av denne grunn kan konsentrasjonene av sterke ikke-oppløsningsmidler, som H₂O (δ 24), formamid (δ 19) eller glycerol (δ 18), som regel overskride 15 - 20 % av oppløsnings-
 10 middelsystemet (Tabell 3). Sammenlignet med den lave toleranse for polymeroppløsninger og for sterke ikke-oppløsningsmidler kan høyere konsentrasjoner av svake ikke-oppløsningsmidler innarbeides. Et svakt ikke-oppløsningsmiddel er definert som et oppløsningsmiddel med en $\Delta < \sim \pm 6 \text{ cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$. I dette
 15 tilfelle er også tillatelige Δ 'er tilbøyelige til å være positive. Potensialet for geler med lav densitet (høy permeabilitet) øker når høye konsentrasjoner av svakt ikke-oppløsningsmiddel anvendes i solene. Etter hvert som Δ avtar kan imidlertid ikke-oppløsningsmidlet, spesielt ved forhøyede
 20 temperaturer, spille rollen til et svellingsmiddel med uheldige virkninger på geldannelseshastigheten og fortetningshastigheten. Valget av det egnede svake ikke-oppløsningsmiddel blir således et kompromiss mellom anvendelse av ikke-oppløsningsmidler som beforder solfinhet og -jevnhet ved den lave Δ -ende og slike som beforder grovhet og hurtig geldannelse og desolvatisering
 25 ved den høye Δ -ende.

Hva gjelder optimale gassepareringsmembraner, er det ifølge oppfinnelsen blitt fastslått empirisk at potensialet for høy permeabilitet (lav huddensitet) og høy selektivitet (makrohulrom-frie grunnmasser og huder med gradert densitet og
 30 med forholdsvis små gjentettbare defekter) ikke bare er en sak som går ut på å velge et ikke-oppløsningsmiddel med den egnede Δ . En foretrukken fremgangsmåte for å danne Pl-membranene i henhold til oppfinnelsen utføres ved anvendelse av et oppløsningsmiddelsystem som inneholder en høy konsentrasjon av
 35 Lewis-syre:basekompleks (Tabell 3).

Dannelsen av Lewis-syre:basekompleks kan skrives:



hvor A er Lewis-syren, B Lewis-basen og A:B komplekset. Vanligvis er B et oppløsningsmiddel og A et ikke-oppløsningsmiddel, og for eksempel er NMP et oppløsningsmiddel for polysulfon (PS), og propionsyre (PA) er et ikke-oppløsningsmiddel. Dette gjelder imidlertid ikke generelt fordi A og B begge kan være oppløsningsmidler, som for eksempel når A er 2-klorpropionsyre og B er NMP.

Effektiviteten til en membrangel synes å stå i forhold til forlikeligheten av polymeren i oppløsningsmiddel-systemet (SS) forutsatt at oppløsningsmiddelsystemet inneholder en høy konsentrasjon av A:B-kompleks (Tabell 3). Forlikeligheten betraktes her som proporsjonal med Δ^{-1} hvor $\Delta =$

$|\delta_{SS} - \delta_{polymer}|$. I dette tilfelle er polymeren PS (δ 10,55). De høyeste effektiviteter fås når $\Delta \leq \sim 1,5 \text{ cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$.

Anvendelsen av oppløsningsmiddelsystemer som ikke danner sterke A:B-komplekser, fører til mindre effektive membraner selv dersom Δ er slik at den antyder en høy grad av forlikelighet (Tabell 2).

Den hypotese er blitt fremsatt at denne forskjell mellom effektiviteten til soler som inneholder A:B-komplekser og til slike som inneholder oppløsningsmidler og ikke-oppløsningsmidler som bare danner svake komplekser eller ingen komplekser, beror på den større jevnhet for de førstnevnte molekylære nivå. A:B-kompleksene foreligger i likevekt med A og B og virker muligens slik at de gjør fritt A og fritt B forlikelige langt på vei på samme måte som en podningspolymer av polymer A og polymer B virker slik at de forlikeliggjør en blanding av polymerer A og B. I fravær av sterke innbyrdes påvirkninger mellom ikke-oppløsningsmiddel og oppløsningsmiddel kan svake, termisk labile komplekser dannes, eller kanskje kan oligomere sammenhopninger av ikke-oppløsningsmidler foreligge som kan føre til manglende soljevnhet og til slutt til manglende geljevnhet. Forekomsten av svake komplekser og/eller sammenhopning av ikke-oppløsningsmiddel kan ha den virkning at den etterlater oppløsningsmolekyler som er frie for å engasjere seg ved innbyrdes reaksjon mellom polymer og oppløsningsmiddel med uheldige virkninger for geldannelseshastigheten og desolvatiseringshastigheten. Ut fra dette synspunkt er rollen til A:B-

komplekset å maksimere solforlikelighet og -jevnhet på det molekylære nivå uten samtidig å tillate økning av den innbyrdes reaksjon mellom polymer og oppløsningsmiddel.

Egenskapene til A:B-kompleksene vil bli vurdert.

- 5 Rangeringen av styrkene til Lewis-syrer og -baser er blitt foretatt av V. Gutmann, et al., Monats Chem., 106, 1235 (1975) og 99, 335 (1968), ved hans akseptortall (AN) og donator-tall eller donerings(DN)-serie, (Tabeller 4 og 5). Begge disse lister er blitt utvidet for den foreliggende undersøkelse.
- 10 Styrken til A:B-komplekser ble følgelig anslått ut fra størrelsen til IR-frekvensskiftningene for C = O-båndene for amider, eller for DMSO og TEP ut fra skiftningene for henholdsvis S = O- og P = O-båndene (Tabell 6, Fig. 6).

- Syrer som gir anvendbare komplekser, synes å falle
- 15 innen området $\sim 47 < AN < \sim 53$ idet 2-klorpropionsyre (AN 62,4) er en ytterlighet av marginal interesse. Imidlertid danner ikke enhver Lewis-syre innen dette område et anvendbart kompleks. For eksempel har glycerol, selv om den oppviser en AN av 49,4, bare en beskjeden $\Delta\nu$ av $\sim 15 \text{ cm}^{-1}$ mens anvendbare syrer har en
- 20 $\Delta\nu$ av ~ -25 til -38 cm^{-1} (Tabell 6). Alle hittil anvendbare syrer er ikke bare Lewis-syrer (elektronpar-akseptorer) men også Brønsted-Lowry-syrer (protondonatorer) (Tabell 7). Selv innen denne kategori påtreffes imidlertid en rekke uanvendbare typer. En for sterk syre, som H_2SO_4 , gir et A:B-kompleks som
- 25 ikke bare er dårlig forlikelig, men som ikke lett vil dissosiere i vann og derfor vil bli holdt på av membranen. En utilstrekkelig oppløselighet i vann (benzoe- og glutarsyrer) fører til ueffektiv fjernelse og dermed til dårlig membranoppførsel. Hittil har de eneste akseptable syrer som er blitt funnet,
- 30 $12 < \delta < 13,5$ optimalt $12 < \delta < 12,5$. Av disse foretrekkes propion- og smør->eddiksyre, og av estetiske grunner er propionsyre det beste generelle valg.

- Lewis-baser som til slutt fører til effektive gass-separeringsmembraner, synes å ha $27 < DN < 28$ og $11 < \delta < 12$
- 35 som gjør $\Delta s (\delta_{\text{SS}} - \delta_{\text{polymer}}) < \sim 1,5 \text{ cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$ (Tabell 3). Denne gruppe innbefatter amidoppløsningsmidlene NMP, DMAC, FP, (N-methylpiperidon, N-methylkaprolactam). Komponentene innen parentes er ikke tilgjengelig i handelen, men på grunn av

deres nære slektskap med NMP antas det at de også vil være akseptable baser. For de aromatiske sulfonpolymerer er δ'ene tatt som: Udel® polysulfon (10,55), Radel® polyfenylsulfon (~11) og Victrex® polyethersulfon (~11,5).

5 Kinetikken ved geldannelse og desolvatisering er en viktig praktisk variabel for tilberedningen av en spesiell sol for anvendelse ved Pl-prosessen. Dette er slik fordi mengden av fritt volum som blir bevart, er avhengig av hvor hurtig solviskositeten når uendelig (geldannelse) og hvor hurtig oppløsningsmidlet blir fjernet fra gelen, hvorved ettergeldannelsesfortetning reduseres til et minimum. Jo nærmere solen kommer til det termodynamiske punkt hvor geldannelse igangsettes (PIG), desto hurtigere vil den omvandles til en gel, og desto høyere vil det bevarte frie volum være. PIG er en funksjon av 10 temperaturen, og ved en hvilken som helst gitt temperatur er PIG en funksjon av restoppløsningsmildelevnen som er et mål på toleranse overfor ikke-oppløsningsmiddel. Fordi det er vanskelig å titrere ikke-oppløsningsmiddeltoleransen for en sterkt viskøs sol, blir i stedet en fortynnet oppløsning av polymer i 20 et gitt oppløsningsmiddel anvendt. En bekvem undersøkelse for å fastslå nærheten til PIG er koaguleringsveriden (g) som er definert som det antall gram vann som når de tilsettes til 100 g av en 2 % oppløsning av polymeren ved 30° C, vil befordre faseseparering (turbiditet). For UF-membraner hvor et lavt 25 innhold av samlede faststoffer (TS) anvendes, er lav viskositet og de derav følgende makrohulrom tillatelige, og en g av optimalt mellom 3 og 7 er foretrukket. Dette er tilfellet fordi i soler med lavt TS blir geldannelsen med hensikt bremset slik at fortetning og styrkeøkning vil fås for hva som ellers 30 ville ha vært en ekstremt skjør gel. En retardert geldannelse og lav viskositet fører imidlertid til ujevnheter i solen, og dette fører på sin side til at det dannes makrohulrom. For gassepareringsmembraner hvor nærværet av makrohulrom imidlertid er skadelig er g-verdier under 2 i tilfellet med PS i PA:NMP 35 foretrukne (optimalt $0 < g < 1,5$). En lavere g er nødvendig for gassepareringsmembraner enn for UF-membraner fordi geldannelsen må være ekstremt hurtig for å hindre dannelse av solujevnheter som kan føre til dannelse av makrohulrom og derav

følgende overflatedefekter som ikke lar seg tette. Av den samme grunn må solens viskositet og samlede innhold av faststoffer være ønskelige for gassepareringsmembraner. Alle disse innbyrdes sammenhengende parametere virker slik at de reduserer dannelsen av solujevnheter og makrohulrom til et minimum.

Den kjennsgjerning at et høyt molart forhold A:B og dermed en lav toleranse overfor ikke-oppløsningsmiddel (= lav g-verdi) må foreligge for å sikre optimale resultater for gassepareringsmembraner fremgår av Tabell 8. I tilfellet med PS-soler i PA:NMP fås de beste resultater, dvs. de høyeste O_2P/l 'er pluss de høyeste α_{O_2/N_2} når forholdet mellom syre og base ligger tilnærmet mellom 0,75 og 1,1 for g-verdier under 2. Det fremgår også at reproduserbarheten lider ved lavere A:B-forhold. Dette er et resultat av de høyere g-verdier som fører til inhomogeniteter i solen under sol-gelomvandlingen. For tilfellet med PS og andre polymere i andre oppløsningsmidler kan imidlertid den optimale verdi av A:B-forholdet være lavere dersom oppløsningsmiddelkraften til A:B-komplekset er utilstrekkelig til å muliggjøre fremstilling av soler med høyt TS. Soler med g-verdier under 2 ble uttrykkelig utelatt fra tidligere krav på soler som var anvendbare for fremstilling av UF-membraner. Dette er et ytterligere bevis på at det ikke er noen iboende egenskap mellom ikke-oppløsningsmidler for soler som er anvendbare for UF-membraner, og slike som er anvendbare for gassepareringsmembraner.

Den forsterkende rolle som viskositeten, TS og et høyt PA/NMP-forhold spiller hva gjelder å eliminere makrohulrom, er vist i Tabell 9. I henhold til en tidligere beskrivelse hvor det ble tatt sikte på å fremstille UF-membraner ble et 17 % TS PA/NMP-molarforhold av 0,44 anvendt for å fremstille makrohulromholdig UF-membraner. Den samme sol ble spunnet og førte til en høy utbredning av makrohulromholdige fibre som var fullstendig uegnede for gassepareringer. Ved dette PA/NMP-forhold holdt α seg lavt selv da TS ble øket til 32 % og enndog til 37 %. Det følger av dette at høyt TS, høy viskositet og høyt PA/NMP A:B-forhold alle er nødvendige for å frembringe makrohulrom-frie PS-fibre som er egnede for gassepareringer.

For et PA:NMP A:B-forhold av 0,44 er g-verdien (ikke-oppløsningsmiddeltoleranse) 4,4 hvilket er betraktelig høyere enn optimumet $0,5 < g < 1,5$ for gassepareringsmembraner. Tabell 9 gir således ytterligere støtte for å hevde at det er irrelevant for gassepareringsmembraner å basere seg på konklusjoner ut fra oppskrifter som er blitt laget for UF-membraner.

Beleggvurderinger

Den typiske struktur til hudene for gassepareringsmembraner med integrerende dannet hud og fremstilt ved faseinversjonsprosess er enten lik strukturen for tykke tette filmer eller for tette filmer med en densitetsgradient. Huden for enhver slik membran inneholder imidlertid et lite antall defekter eller overflateporer på grunn av den kjennsgjering at micellær koalescering aldri er fullstendig. Det er blitt fastslått at Pl-membranen oppviser potensialet for egen- α . Med andre ord vil slike defekter være tilstrekkelig gjentettbare ved anvendelse av kjente belegningsmetoder (Henis og medarbeidere) uaktet hvor store eller tallrike defektene er.

Pl-membraner kan fremstilles ved anvendelse av forskjellige prosesser og polymerer. Ved denne undersøkelse ble imidlertid Pl-membraner fremstilt med spinnemasser av aromatiske sulfonpolymerer med Lewis-syre-basekompleksoppløsningsmiddelsystem (Tabell 11). De første T_g ved oppvarming for membraner fremstilt fra soler inneholdende Lewis-A:B-komplekser er vesentlig høyere enn for membraner fremstilt fra soler som inneholder ikke-kompleksdannende ikke-oppløsningsmidler. Overlegenhetene til gjennomtrengningskarakteristikaene for membraner av Pl-typen er tydelig i hvert tilfelle.

En sammenligning mellom transportegenskapene for forskjellige gasser under anvendelse av Pl-belagte membraner i forhold til belagte membraner av typen ifølge Henis og medarbeidere er vist i Tabell 11. To aromatiske sulfonpolymerer (polysulfon og polyethersulfon) ble undersøkt for å fastslå forskjellige gasspermeabiliteter i Pl- og ikke-Pl-formen. Tabell 11 er ikke fullstendig for hver sammenligning da enkelte data ikke var tilgjengelige under sammenlignbare prøvningsbetingelser.

ForsøksdetaljerFiberspinning

Alle hul fibre som er blitt notert i de nedenstående tabeller, ble spunnet ved anvendelse av en standard våtspinningsprosess. Avluftet sol ("dope" eller spinnemasse) ble avlevert i en mengde av opp til 20 ml/min. til en spinn-
 5 dyse av typen rør-i-åpning. Spinndysen ble holdt ved en temperatur mellom 15 og 100° C ved tilførsel av tilstrekkelig varme til at en tilstrekkelig solstrøm ble opprettholdt. Vann
 10 ble injisert i fiberhulrommet ("lumen") i en mengde av opp til 10 ml/min. for å danne den vordende hul fiber som ble trukket med en hastighet av opp til 100 m/min. Fiberen ble trukket gjennom vannbad som ble holdt ved temperaturer opp til omgivelses-
 15 temperaturen og derover, men ved temperaturer under ca. 50° C. Fiberen ble deretter vasket med vann. Fiberen ble deretter viklet på en spole og vasket i opp til 7 døgn i rennende vann. Hesper med hul fibre ble deretter dannet ved å hespe fiberen av fra spolen. Disse hesper ble deretter hengt vertikalt og tørket
 20 hurtig ved ca. 100° C.

Permeabilitetsprøver av hul fibre

Bortsett fra de steder hvor annet er angitt, ble permabilitets- og selektivitetsverdiene oppnådd fra 2,54 x 30,48 cm elementer som hvert inneholdt ca. 1200 hul fibre.
 25 Separatorene ble belagt fra en 1 % Sylgard-oppløsning i isopentan. Belagte separatorer ble deretter anbragt i en trykkbeholder, og oxygen- og nitrogenstrømningsmengdene pr. tidsenhet ble målt ved 50° C under et trykk av $2,9 \times 10^4$ Pa under anvendelse av en tørr tankluftpåmatning. Permeabiliteten ble
 30 beregnet under anvendelse av ligningen (1)

$$P/\ell = \frac{Q \times C.F. (14,7 \text{ psi/atm.})}{n\pi \text{ dt}\Delta P (76 \text{ cmHg/atm.}) (60 \text{ sek/min})}$$

hvor Q = den tilsynelatende gasstrømvælsning fra massestrømningsmeteret ($\text{cm}^3 (\text{STD}) / \text{min}$), CF = en omvandlingsfaktor for
 35 den spesifikke gass for forandring av den tilsynelatende strømningsmengde til den virkelige strømningsmengde, n = antallet fibre, d = fiberens utvendige diameter (cm), t = aktiv fiberlengde, P = hudlagets permeabilitet, og ℓ = det effektive lags tykkelse.

DSC - T_g ved første oppvarming

Dublikatprøver ble prøvet på en DuPont 1090 DSC ved en oppvarmingshastighet på 20° C/min. gjennom og utover T_g til 250° C. Etter den første oppvarming ble prøvene avkjølt og deretter på ny oppvarmet. Nøyaktigheten av målingene er minst $\pm 1^{\circ}$ C.

Restoppløsningsmiddel

Valgte prøver ble bedømt for å fastslå restoppløsningsmiddelmengden ved anvendelse av en gasskromatograf av typen Perkin Elmer Sigma 115. Fiberprøver oppløst i CH₂Cl₂ sammenlignes med kalibreringsstandarder inneholdende kjente mengder av oppløsningsmidlene som undersøkes.

O₂-plasmaetsning

Prøveceller ble laget av hulfibermembran spunnet fra 37 % samlet faststoff Udel 3500 PS i 43 propionsyre:57 NMP (% basert på vekt) og 13 formamid/87 formylpiperidin (% basert på vekt). Hver celle inneholdt ti hulfibre med en lengde av ca. 15 cm. Prøvecellene ble delt i to sett. Det første sett inneholdt 16 prøveceller av hver type av hulfiber. Duplikatprøver av hver type ble anbragt i en celle av typen Tracerlab Low Temperature Asher for å bli eksponert for en oxygenplasma i 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 3,0, 5,0 eller 10,0 minutter. Duplikatprøver av hver type ble beholdt som eksponerte kontrollprøver. Plasmaet ble opprettholdt med en radiofrekvens på 13,6 megahertz ved et effektnivå på 50 W. Oxygenstrømningsmengden var 20 standard cm³/min. Disse prøver ble målt for å fastslå deres permeabiliteter i ubelagt tilstand overfor helium og nitrogen ved trykk av $1,45 \times 10^4$ Pa ved værelstemperatur.

Infrarøde spektra for oppløsningsmiddelsystemer

IR-spektra for rene og blandede oppløsningsmidler ble notert ved omgivelsestemperaturen ved anvendelse av Nicolet MX-1 Fourier Transform Spectrometer. Prøvevæsker ble undersøkt som kapillarfiler presset mellom overflatene av optiske kalsiumfluoridflater og i enkelte tilfeller i form av fortynnede oppløsninger i cyklohexan under anvendelse av celler med

- fast 0,1 mm banelengde og med CaF_2 -vinduer. Prøver ble undersøkt under N_2 -gassatmosfære og korrigert for eventuelle gjenværende atmosfæriske CO_2 -absorpsjoner og analysert digitalt ved anvendelse av Nicolet DX-1-software-programmer.
- 5 Oppløsningen var bedre enn 2 cm^{-1} ,

Akseptortall (AN)-verdier

- Ved anvendelse av forsøksmetoder analoge med metodene i henhold til Gutmann, U. Mayer, V. Gutmann og W. Gerger, Monats. Chemie, 106, 1235 (1975), ble AN-verdier bestemt ut fra P^{31} NMR-målinger av $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}$ oppløst i lave konsentrasjoner i forskjellige forbindelser. Spektra ble notert på et Varian Instruments XL-200 Fourier Transform NMR Spectrometer som ble drevet ved 81 MHz for oppdagelse av fosfor
- 15 - ^{31}P . Bredtbandsproton-dekobling ble anvendt for å bringe P^{31} -multiplettsignalet for $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}$ til å falle sammen til en enkelt topp hvis spektrale stilling reflekterer graden av innbyrdes reaksjon mellom $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}$ og en gitt prøveforbindelse. Topp-posisjoner ble korrigert for forskjeller i diamagnetisk bulk-susceptibilitet mellom oppløsningsmidler og var
- 20 reproduserbare til bedre enn 0,1 ppm.

Donatortall (DN)-verdier

- Ved anvendelse av forsøksmetoder analoge med metodene i henhold til Gutmann, V. Gutmann and A. Scherhauser, Monats. Chemie, 99, 335 (1968), ble DN-verdier bestemt kalorimetrisk ut fra den eksoterme entalpi ($-\Delta H$) for den innbyrdes reaksjon mellom prøven og antimonpentaklorid i fortynnet oppløsning i 1,2-diklorethan ved 25°C . Målinger ble utført på et Setaram
- 30 Model C80 Heat Flux kalorimeter under anvendelse av en lukket kvikksølvcelle med to avdelinger. Termiske data ble analysert under anvendelse av Astra Scientific software-programmer for digital integrering av varme-flukssignalene.

Tabell 1

Valgte sol- og gelegenskaper for fibre spunnet fra
32 % TS Udel® 3500 polysulfon i rene oppløsningsmidler

Oppløsningsmiddel	Spinnemasseviskositet (cps @ 30°C)	Nærvær av makromulrom (Ja/Nei)	O ₂ P/l x 10 ⁶	O ₂ αN ₂
2-klorpropionsyre (2CP)*	750 000	nei	21,0	4,4
triethylfosfat (TEP)	346 000	nei	26,1	3,3
formylpiperidin (FP)	201 750	ja	10,2	2,1
N-methylpyrrolidon (NMP)	44 000	ja	4,4	3,0
dimethylformamid (DMF)	23 650	ja	4,3	2,9
dimethylacetamid (DMAC)	17 300	ja	9,4	3,5

* 2CP selvkomplekser via hydrogenbinding, som typisk for forskjellige carboxylsyrer,
og kan som sådan være i stand til å gi en membran av Pl-typen.

Tabell 2

Hildebrand-oppløselighetsparametre Δ 'er og $\Delta v(C=O)$ er for ikke- eller svakt kompleksdannende bærere ("vehicles") i 37 % polysulfonsonler

Bærer	Bærer (% v/v)	δ^* $(\text{cal}^{1/2} \text{v}^{-3/2})$	Δ^{**} $(\text{cal}^{1/2} \text{cm}^{-3/2})$	$\text{O}_2^{\text{P/L}}$ $(\times 10^3)$	α_{N_2}	$\Delta v(C=O)$ (cm^{-1})
formamid/NMP	17/83	12,13	1,58	8,3	4,7	--5
formamid/FP	13/87	12,94	2,39	10	5,2	--5
glycerol/NMP	15/85	11,52	1,07	4,7	5,0	-12 til -16
ethylactat/NMP	43/57	10,53	0,02	46,8	4,1	-5
N-methylformamid/NMP	43/57	13,34	2,79	20	3,9	-5 til -13
N-methylacetamid/NMP	43/57	13,05	2,50	9,9	5,2	-5 til -13
triethylfosfat**/NMP	72/28	10,64	0,09	57,2	3,9	0
ethylencarbonat/NMP	48/52	10,55	0,00	4,0	2,4	0

* $\delta_v = \delta_{\text{bærer}}$

** $\Delta = \delta_{\text{bærer}} - \delta_{\text{polymer}} \quad (\delta_{\text{udel PS}} = 10,55)$

Tabell 3

Hildebrand-oppløselighetsparametre og Δ for bærere for 37 % polysulfonsolier inneholdende A:B-komplekser i forhold til luftsepareringsegenskaper

kompleks	DN	A:B (%v/v)	δ_{SS}^* (cal ^{1/2} /cm ^{3/2})	Δ^{**} (cal ^{1/2} /cm ^{3/2})	O ₂ P/ μ ($\times 10^6$)	O ₂ α_{N_2}
PA:DMAC	27,8	30/70	11,09	0,54	29,6	4,8
PA:NMP	27,3	43/57	11,83	1,28	43	5-5,2
AA:NMP	27,3	38/62	11,65	1,10	16,2	4,9
PA:FP	27,0	38/62	11,75	1,20	24,7	5,2
PA:DMSO	29,8	7/93	12,17	1,62	9,0	5,2
PA:DMF	26,6	25/75	12,04	1,49	26,2	3,7

1 PA = propionsyre; AA = eddiksyre

* $\delta_v = \delta$ bærer

** $\Delta = \delta_{\text{bærer}} - \delta_{\text{polymer}}$ ($\delta_{\text{Udel PS}} = 10,55$)

Tabell 4
Gutmann-akseptortall (AN)

<u>Forbindelse</u>	<u>AN^{a, b}</u>
H ₂ SO ₄	130,1 ^M
CF ₃ SO ₃ H	129,1 ^G
CH ₃ SO ₃ H	126,3 ^G
CF ₃ CO ₂ H	105,3 ^G
maursyre	83,6 ^G
2-klorpropionsyre	62,4 ^M
melkesyre (85 %)	55,9 ^M
vann	54,8 ^M
CF ₃ CH ₂ OH	53,3 ^G
eddiksyre	52,9 ^G , 52,6 ^M
glycerol	49,4 ^M
propionsyre	49,1 ^M
n-butyrsyre	48,3 ^M
glutarsyre	48,2 ^M
benzoesyre	47,1 ^M
iso-butyrsyre	47,0 ^M
methanol	41,3 ^G
formamid	39,8 ^G
ethanol	37,1 ^G
ethylaktat	36,5 ^M
isopropanol	33,5 ^G
N-methyl-formamid	32,1 ^G
N-methyl-acetamid	27,3 ^M
kloroform	23,1 ^G
ethylencarbonat	22,3 ^M
dimethylsulfoxyd	19,3 ^G
sulfolan	19,2 ^G
acetonitril	18,9 ^G
propylencarbonat	18,3 ^G
trimethylfosfat	16,3 ^G
dimethylformamid	16,0 ^G

	<u>AN^{a, b}</u>
dimethylacetamid	13,6 ^G
N-methyl-2-pyrrolidon	13,3 ^G
acetone	12,5 ^G
dioxan	10,8 ^G
hexamethylfosforamid	10,6 ^G
tributylfosfat	9,9 ^G
ethylacetat	9,3 ^G
tetrahydrofuran	8,0 ^G
hexan	0,0 ^G

- a) akseptortall AN bestemt fra P_{31} NMR-kjemiske skiftninger for $(C_2H_5)_3PO$ oppløst i den angitte forbindelse og med skalaen innstilt på null for AN for hexan og på 100 for AN for antimonpentaklorid.
- b) G angir AN-verdier fra V. Butmann et.al. (1975, Monats, Chemie, 106, s. 1235) eller Mayer (1979, Pure and Appl. Chem., 51, s. 1697). M angir AN-verdier fastslått ved forsøksmålinger under anvendelse av forsøksmetoder analoge med forsøksmetodene i henhold til Gutmann.

Tabell 5

Gutmann-donatortall (DN)

<u>Forbindelse</u>	<u>DN^{a, b}</u>	
triethylamin	61,0 ^G	
ammoniakk	59,0 ^G	
hexamethylfosforamid	38,8 ^G	
pyridin	33,1 ^G	
vann (væske)	~33, ^G	
N-formyl-morfolin	32,6 ^M	
diethylacetamid	32,2 ^G	
diethylformamid	30,9 ^G	
dimethylsulfoxyd	29,8 ^G	
dimethylacetamid	27,8 ^G	
N-methyl-2-pyrrolidon	27,3 ^G	
N-methyl-caprolaktam	27,1 ^G	
N-formylpiperidin	27,0 ^R	
dimethylformamid	26,6 ^G	
triethylfosfat	25,4 ^M	N-methylacetamid ^{M, c} ~25
tributylfosfat	23,7 ^G	
trimethylfosfat	23,0 ^G	N-methylformamid ^{M, c} ~23
tetrahydrofuran	20,0 ^G	formamid ^{M, c} ~20
diethylether	19,2 ^G	
methanol	19,0 ^G	
vann (gass)	18,0 ^G	
ethylacetat	17,1 ^G	
aceton	17,0 ^G	
methylacetat	16,5 ^G	
ethylencarbonat	16,4 ^G	
propylencarbonat	15,1 ^G	
sulfolan	14,8 ^G	
dioxan	14,8 ^G	
acetonitril	14,1 ^G	
eddiksyreanhydrid	10,5 ^G	

<u>Forbindelse</u>	<u>DN^{a, b}</u>
nitrobenzen	4,4 ^G
nitromethan	2,7 ^G
benzen	0,1 ^G
1,2-diklorethan	0,0 ^G
carbontetraklorid	0,0 ^G
hexan	0,0 ^G

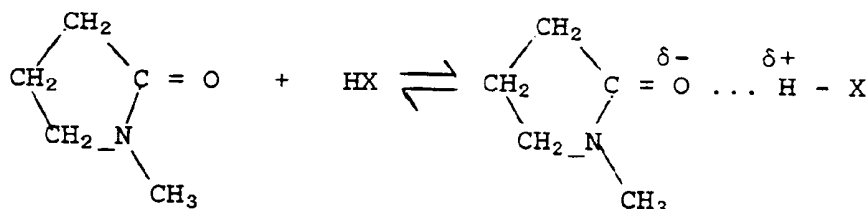
- a) donatortall DN bestemt ut fra den kalorimetriske $-\Delta H_{rxn}$ for antimonpentaklorid med den angitte forbindelse bestemt ved sterk fortynning i 1,2-diklorethan ved 25° C.
- b) G angir DN-verdiene fra Gutmann et al. (1968, Monats Chemie, 99, s. 335) eller Mayer (1979), Pure and Appl. Chem., s. 1697). R angir DN-verdiene for 1-formyl-pi-peridin fremskaffet av Reilly Chemical Company. M angir DN-verdier (se Tabell 4) under anvendelse av forsøksmetoder analoge med dem i henhold til Gutmann
- c) Verdier anslått ut fra tendenser (methylsubstitusjoner) i andre forbindelser.

Tabell 6

Infrarøde skiftninger for Lewis-syre:basekomplekser

Base	Syre	$\Delta \nu \text{ (C = O)}^{(a)}$
NMP	2-klor-propionsyre	-46 cm^{-1}
NMP	benzoesyre	-40
NMP	eddiksyre	
NMP	propionsyre	
NMP	butyrsyre	
NMP	isobutyrsyre	-36 to -38
NMP	glutarsyre	
NMP	melkesyre (85 %)	-20
NMP	fenol	-20
NMP	hexafluorisopropanol	-19
NMP	ethylenglykol, glycerol	-12 to -16
NMP	ethylaktat	-15
NMP	metanol	-14
NMP	isopropanol	-10
NMP	vann	-5 to -10
NMP	formamid	
NMP	N-methyl-formamid	-5 to -13
NMP	N-methyl-acetamid	
NMP	ethylencarbonat	uvesentlig (d)
NMP	propylencarbonat	(0 to -5)

Skjematisk hydrogenbinding



- a) $\Delta \nu$ er den iakttagne skiftning for C = O-båndet for NMP iaktatt i IR-spektraene typiske for 1:1 molare blandinger av basen NMP med forskjellige syrer, bortsett fra tilfellet med polyprotiske syrer, som glutarsyre, ethylenglykol og glycerol, hvor 1:1 ekvivalente blandinger også ble undersøkt. Referansepunktet (nullskiftning) er tatt til å være C = O-båndfrekvensen i IR-spektrumet for rent NMP.

Tabell 6 (fortsatt)

Infrarøde skiftninger for Lewis-syre:basekomplekser

<u>Base*</u>	<u>Syre</u>	<u>$\Delta \nu$ (C = O)^(b)</u>
FP	eddiksyre	-32 til -33 cm ⁻¹
FP	propionsyre	
FP	vann	ubetydelig (d) (0 til -5)
FP	formamid	
DMF	eddiksyre	-25 til -26
DMF	propionsyre	
DMF	vann	-5 til -10 0 til -5
DMF	formamid	
DMAC	propionsyre	-31
DEAC	propionsyre	-35
DMSO	propionsyre	-37 ^(c)
TEP	propionsyre	-68 til -80 ^(c)
BLO	eddiksyre	ubetydelig (d) (0 til -5)
BLO	propionsyre	
BLO	vann	
BLO	formamid	
eddiksyre	propionsyre	ubetydelig (d)/ (0 til -5)
aceton	propionsyre	

b) $\Delta \nu$ er skiftningen til lavere frekvens iaktatt typisk i 1:1 molare blandinger av base og syre. For amider (FP, DMF, DMAC og DEAC), esterne (butyrlacton og ethylacetat) og ketonet (aceton) overvåkes base C = O-båndskiftningen

c) For baser DMSO og TEP ble IR-båndskiftningene iaktatt for gruppene henholdsvis S = O og P = O.

d) Angir IR-spektra for en blanding hvori bånd synes å være enkle overlageringer av spektralbåndkarakteristikk for separate rene komponenter av blandingen

Tabell 6 (fortsatt)

Infrarøde skiftninger for Lewis-syre:basekomplekser

* De følgende forkortelser er blitt gjennomgående anvendt:

NMP	=	N-methyl-2-pyrrolidon
DMF	=	N,N-dimethylformamid
DMAC	=	N,N-dimethylacetamid
DEAC	=	N,N-diethylacetamid
FP	=	l-formylpiperidin
TEP	=	triethylfosfat
BLO	=	γ -butyrolaceton
FA	=	formamid
PA	=	propionsyre
DMSO	=	dimethylsulfoxyd
AA	=	eddiksyre
PS	=	polysulfon
PES	=	polyethersulfon
PPS	=	polyfenylsulfon

Tabell 7

Lewis-syre AN i forhold til verdier for T_g ved første oppvarming
For fibre fra 37 % TS Udel® 3500 (polysulfon)/NMP-spinnepreparater

Lewis -syre	AN	Første oppvarming T _g (°C)		O ₂ P/ℓ (X 10 ⁶)	O ₂ αN ₂
		Duplikater			
formamid	39,8	185,186		8,3	4,7
ethylencarbonat	22,3	163,164		4,0	2,4
glycerol	49,4	183,183		4,7	5,0
eddiksyre	52,6,52,9	189		16,2	4,9
propionsyre	49,1	195		43	5-5,2
butyrsyre	48,3	195		47,4	5,0
isobutyrsyre	47	197		58,9	2,5
2-klorpropionsyre	62,4	--		47	4,3
glutarsyre	48,2	--		1,6	4,5
svovelsyre	130,1	185,186		8,5	3,5

Tabell 8

Virkninger av å variere PA-konsentrasjonen i 37 % TS Udel® 3500
Polysulfon/NMP-spinnepreparat på spinnepreparat- og membranegenskaper

(molart forhold)	PA/NMP (%v/v)	"Dopeegenskaper"			Første oppvarming T _g (°C)	Membranegenskaper	
		Viskositet (cps @ 70°C x 10 ⁻⁵)	g-verdi (g)	O ₂ P/l (x 10 ⁶)		O ₂ "N ₂	
1,09	45/55	1,20	0,15	197	45,9	4,6	
1,00	43/57	1,13	0,6	195	43,0	5-5,2	
0,89	40/60	1,07	1,1	197	33,0	4,4	
0,72	35/65	--	2,1	197	25	4,8	
0,42	26/74	--	2,9	187	16,3	4,3	
0,33	20/80	0,57	4,5	187	29,6	2,6	

Tabell 9

Virkninger av å variere Udel® 3500 polysulfonkonsentrasjon og PA/NMP-forhold på spinnemasse ("dope")- og membranegenskaper

Polymer kons. (%)	Dopeegenskaper					O ₂ P/ℓ (x 10 ⁶)	αN ₂
	PA/NMP (Molart forhold)	Viskositet (cps @ 70° C x 10 ⁻⁵)	Koag. verdier (g)	Makro- hulrom** (+ eller -)			
17	0,42	0,022*	4,4	++	25,3	3,1	
32	0,42	0,212	4,4	+	25,9	4,5	
37	0,42	0,650	4,4	+	16,3	4,3	
32	1,0	0,40	0,6	+	33,9	4,7	
37	1,0	1,13	0,6	-	43,0	5-5,2	

* @23°C

** ++ høy konsentrasjon, + middels til lav konsentrasjon, - makrohulrom-fri

Tabell 10

Virkning av Lewis A:B-kompleksstatus på T_g ved første oppvarming
av forskjellige aromatiske sulfonpolymerer

Polymer**	klasse	TS (%)	A:B		O_2 P/ø (x 10 ⁶)	α_{N_2}	Første oppvarming T_g (°C)
			Lewis syre	kompleks statut (ja eller nei) *			
Udel® 3500	PS	37	Formamid	nei	10-12	5-5,2	171
Udel 3500	PS	37	PA	ja	43	5-5,2	195
Victrex® 600P	PES	40	Formamid	nei	2,3	3,4	218
Victrex 600P	PES	40	PA	ja	13,1	5,1	235
Radel® A400	PPS	37	Formamid	nei	6,2	5,2	221
Radel A400	PPS	37	PA	ja	20	4,4	232

* Referer til Tabell 6 for relativ kompleksstyrke (IR-skiftning)

** T_g 'er for prøver av polymerer som bestemt ved differensialscanderingskalorimetri (DSC), første/andre oppvarminger: PS = 191/191; PES = 228/228; PPS = 223/223.

173003

Sammenligning mellom transportegenskaper^a for forskjellige gasser
for Pl i forhold til ikke-Pl-fibre

54

५

b) Ingen data tilgjængelige under sammenlignbare prøvningsbetingelser for disse prøver.

b) Ingen data tilgjengelige under sammenlignbare prøvningsbetingelser for disse prøver.

c) Prøvningsdata for O_2/N_2 oppnådd fra 2,54 x 30,48 cm moduler inneholdende ca. 1000 fibre x ca. 26 cm lengde

d) 40 % TS polyethersulfon 85/15 NMP/FA.

173003

. Tabell 12 viser forbedring i gaasepareringsegenskaperne både for en hul styren-akrylnitrilkopolymerfibermembran fremstilt fra en Lewis-syre:basekompleksoppløsning i forhold til en membran i henhold til teknikkens stand og fremstilt som 5 beskrevet i US-patent 4 364 759. I begge tilfeller ble en hul-fibermembran fremstilt fra en oppløsning inneholdende 36 vekt% av en kopolymer med 47 vekt% akrylnitril til hule fibre som tidligere beskrevet under overskriftene Forsøksdetaljer - Fiberspinning.

10 Fibre ble deretter tørket ved omgivelsestemperaturen eller litt høyere (ca. 50°C) og deretter fabrikert til 2,54 x 30,48 cm prøveelementer inneholdende fra 600 til 1200 fiberlengder. Disse elementer ble deretter belagt fra en 0,5 % Sylgard-oppløsning og prøvet som tidligere beskrevet. I dette 15 tilfelle ble imidlertid oxygen-nitrogenstrømningshastighetene målt ved 30°C og en trykkforskjell av $1,4 \times 10^4\text{Pa}$ ΔP .

20

25

30

35

Tabell 12

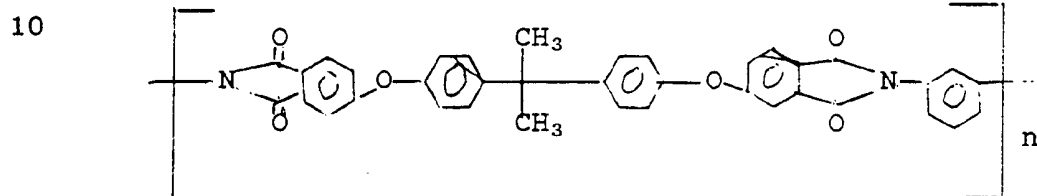
Virkning av Lewis A:B-kompleks på gassepareringsegenskapert
av akrylnitril-styrenkopolymer*

Ikke-opp- løsn.middel	Oppløsn.middel % vekt/vekt	A:B		O ² P/ℓ (x10 ⁶)	α _{N₂}	koagulerings- verdi, g
		komplekssstatus (ja/nei)				

Formaldehyd	DMF	25/75	Nei	1,7	6,3	3,8
Eddiksyre	DMAc	47/53	Ja	10,4	6,0	*

+Prøvet ved 30⁰ C - 1,4 x 10⁴ Pa Δp. * 47 vekt% akrylnitril*. På grunn av blakketheten til oppløsningen av denne polymer i oppløsningsmiddelet/ikke-oppløsnings- middelet kunne ingen nøyaktig bestemmelse av koaguleringsverdien foretas ved visuelle observasjoner. Oppløsningen ble blakket før vann ble tilsatt.

Tabell 13 viser forbedringen i gassepareringsegenskaper som kan oppnås ved anvendelse av syre-basekompleks-oppløsningsmidlet i henhold til oppfinnelsen sammenlignet med egenskaper som kan oppnås under anvendelse av teknikkens stand
5 for fremstilling av hulfibermembraner fra Ultem® 1000, et polyetherimid. Denne polymer har den nedenstående kjemiske strukturformel



Hulfibermembraner ble fremstilt fra 37 vekt% polymer-oppløsning under anvendelse av metoder som beskrevet tidligere under overskriftene Forsøksdetaljer - Fiberspinner og ble
20 fabrikert til 2,54 x 30,48 cm prøveelementer. Disse elementer ble belagt med 0,5 % Sylgard og prøvet for å fastslå oxygen- og nitrogengjennomtrengningsstrømmen ved 30° C og en trykkforskjell på fra 1,4 x 10⁴ til 7,2 x 10⁴ Pa. Utilstrekkelig
oxygen/nitrogenpermeatgasstrøm ble oppnådd ved en trykkforskjell
25 av 7,2 x 10⁴ Pa i det første tilfelle til å oppnå en nøyaktig sammensetningsmessig analyse for permeatgassen. En strømningsmengde pr. tidsenhet ble derfor oppnådd under anvendelse av én-komponentgasspåmatninger av helium og nitrogen. P/ø ble deretter beregnet som tidligere beskrevet.

30

35

Tabell 13

Virkning av Lewis-A:B-kompleks på gassepareringsegenskaper*
for polyetherimid ULTEM 1000®

Ikke-opp- løsn.middel	Oppløsn.middel	% vekt/vekt	A:B				Koagulerings- verdi g
			kompleks- status (ja/nei)	O ₂ P/ℓ (x10 ⁶)	α _{N₂} O ₂ (x10 ⁶)	He α _{H₂} (x10 ⁶)	

Formamid	NMP	12/88	Nei	NQ	NQ	3,7	20,3	1,0
Propionsyre	NMP	25/75	Ja	0,5	7,0	13,5	167	0,3

*Prøvet ved 30° C, 1,4 x 10⁴ til 7,2 x 10⁴ Pa.NQ -- fluks utilstrekkelig for analyse ved
35 kg/cm² manometertrykk

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for å separere minst én gass i en gass-
5 formig blanding fra minst én annen gass i den nevnte gassform-
ige blanding ved selektiv gjennomtrengning og tilveiebringelse
av et gjennomtrengt produkt som inneholder minst én gjennom-
trengende gass, hvor den gassformige blanding bringes i kon-
takt med en belagt asymmetrisk, makrohulromfri membran med en
10 hud med gradert densitet som utgjøres av glassaktige, hydro-
fobe polymerer, og idet den nevnte i det minste ene gjennom-
trengende gass trenger inn i og gjennom den belagte membran
med hud med gradert densitet, og et gjennomtrengt produkt
fjernes fra nærheten av den motsatte overflate idet dette pro-
15 dukt har et annet forhold mellom den nevnte i det minste ene
gass i den gassformige blanding og den nevnte i det minste ene
annen gass i den gassformige blanding,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en membran
med øket fritt volum som tilkjenngitt ved membranens glass-
20 temperatur (T_g) ved den første oppvarming, idet denne T_g er
større enn T_g for en bulkprøve av de glassaktige hydrofobe
polymerer, og at membranen har et belegg i innesluttende kon-
takt med huden med gradert densitet og er blitt fremstilt ved
løsningsmiddelspinning av en spinnemasse med en g-verdi av
25 ikke over 1,8, idet spinnemassen utgjordes av aromatiske sul-
fonpolymerer, et løsningsmiddelsystem av en Lewis-syre og en
Lewis-base og et Lewis-syre:basekompleks som oppløser poly-
merene, og hvor løsningsmiddelsystemet er istand til lett å
bli dissosiert av et vandig medium, og at den motsatte over-
30 flate av den belagte membran med hud med gradert densitet hol-
des på et lavere kjemisk potensial for den nevnte i det minste
ene gjennomtrengende gass enn det kjemiske potensial på den
belagte overflate.

35 2. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en membran
med en hud med gradert densitet som har et aktivt lag og et
overgangslag som kommuniserer med det aktive lag og et porøst
substrat for membranen, idet alle tre gir membranen dens økede

frie volum.

3. Asymmetrisk, belagt gassepareringsmembran med hud med gradert densitet og makrohulromfri morfologi og bestående av
5 glassaktige, hydrofobe polymerer,
k a r a k t e r i s e r t v e d at membranen har øket fritt volum som tilkjennegitt ved membranens glasstemperatur (T_g) ved den første oppvarming som er større enn T_g for en bulkprøve av de glassaktige, hydrofobe polymerer, og at mem-
10 branen har et belegg i innesluttende kontakt med huden med gradert densitet og er blitt fremstilt ved løsningsmiddel spinning av en spinnemasse med en g -verdi av ikke over 1,8, idet spinnemassen utgjordes av aromatiske sulfonpolymerer, et løsningsmiddelsystem av en Lewis-syre og en Lewis-base og et
15 Lewis-syre:basekompleks som oppløser polymerene, og hvor løsningsmiddelsystemet er istand til lett å bli dissosiert av et vandig medium.

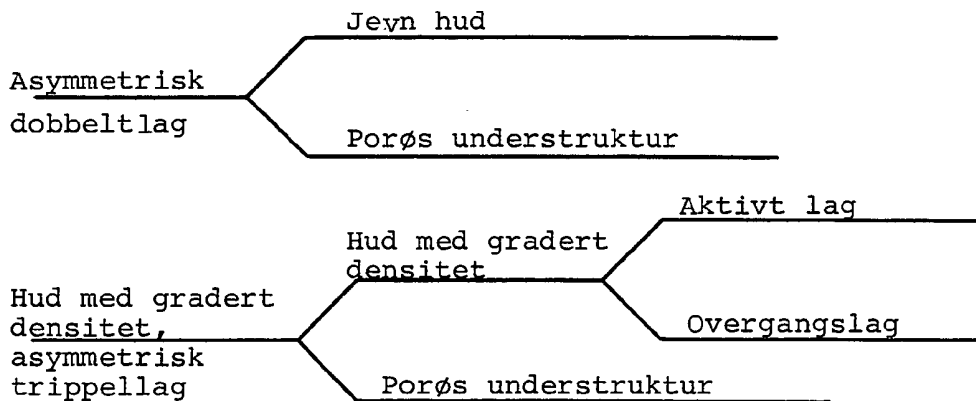
20

25

30

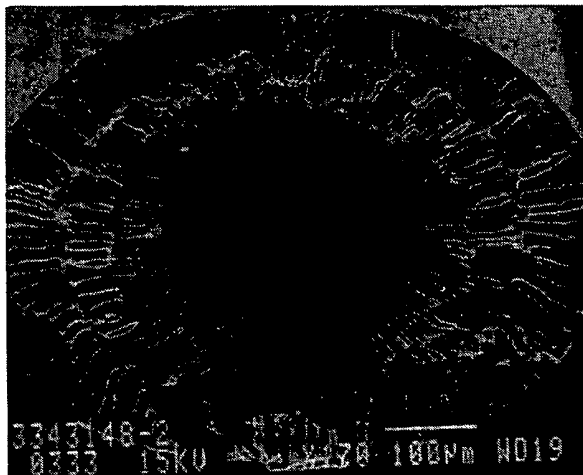
35

173003



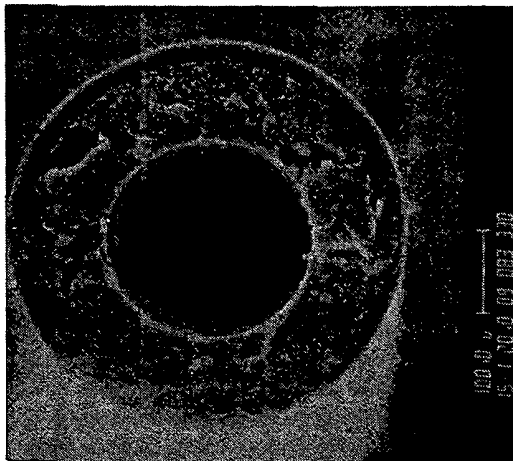
Skjematisk presentasjon av et asymmetrisk dobbeltlag og et asymmetrisk trippellag med hud med gradert densitet

FIG. 1.



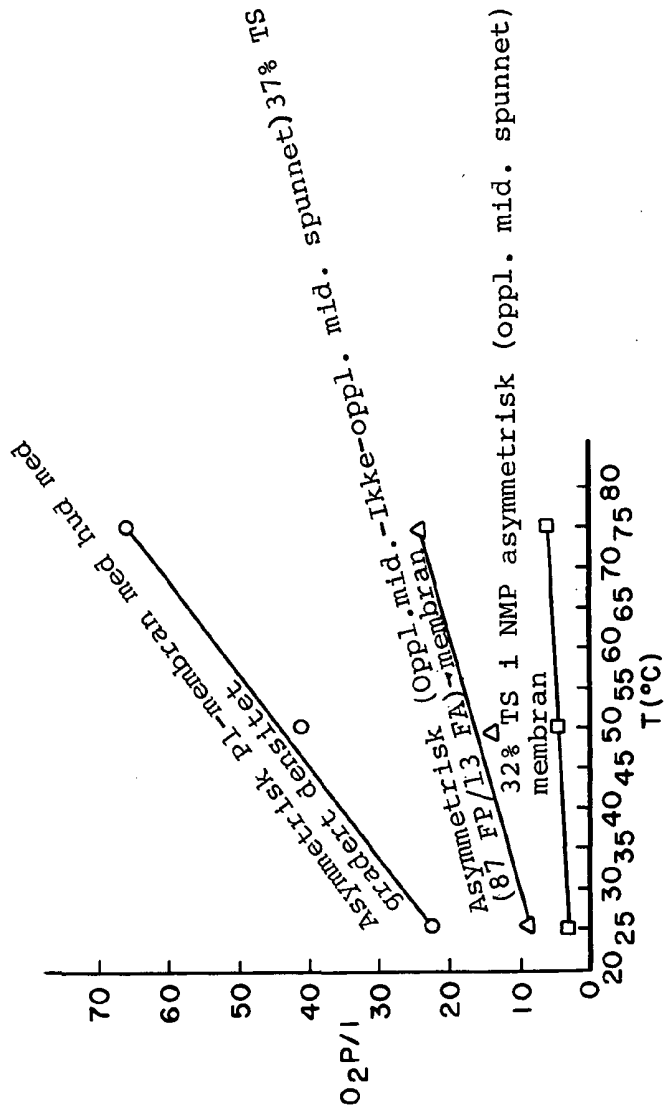
SOL UF
17% samlet faststoff
~2000 cps @ 23°C
g = 4.4
A:B = 0.42
GEL
Makrohulrombelastet
O₂ P/I 25; ⁰2 3.1
N₂
Belegg ineffektivt

FIG. 2.



PI -gassep.
 SOL
 37% samlet faststoff
 ~105 cps @ 70°C
 g=0.6
 A:B=1.0
GEL
 Ingen makrohulrom
 O₂ P/I 43; O₂ 5-5.2
 Belegg effektivt

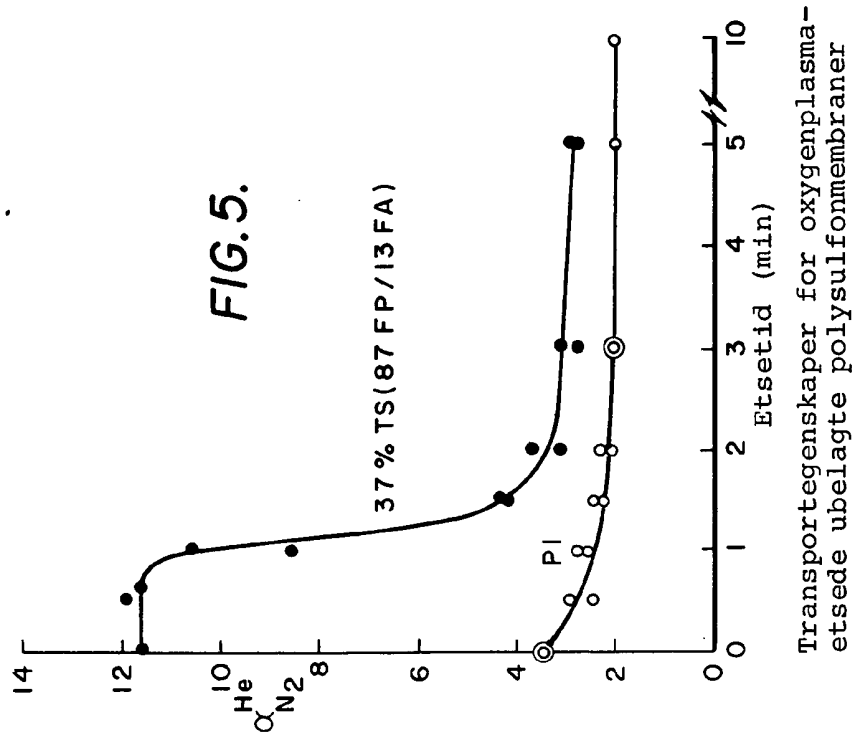
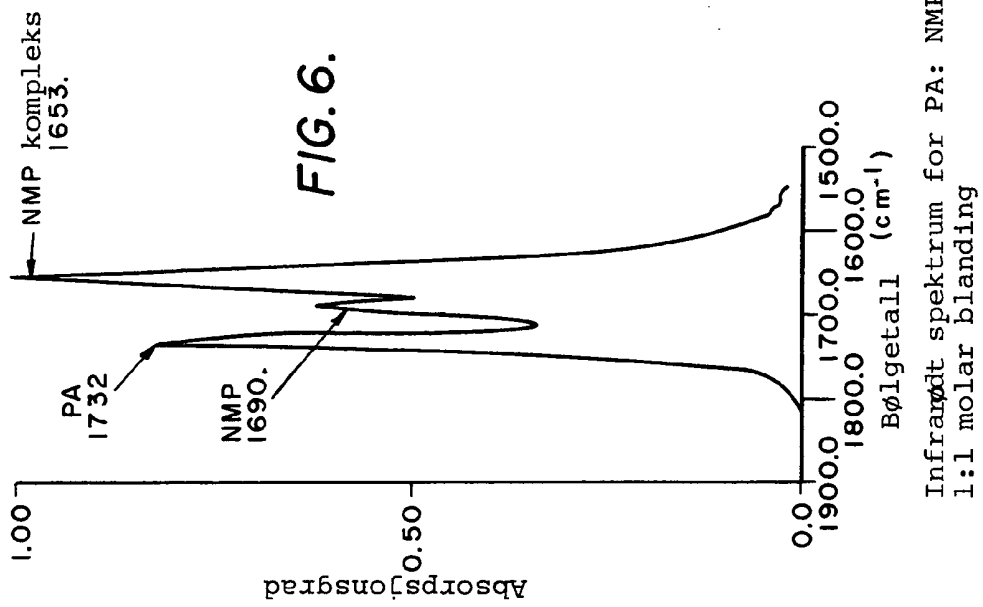
FIG. 3.

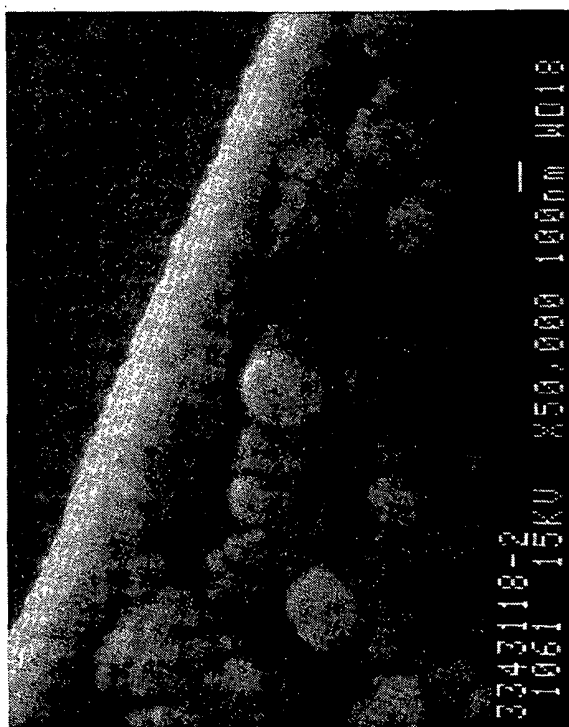


Transportegenskaper VS temperatur

FIG. 4.

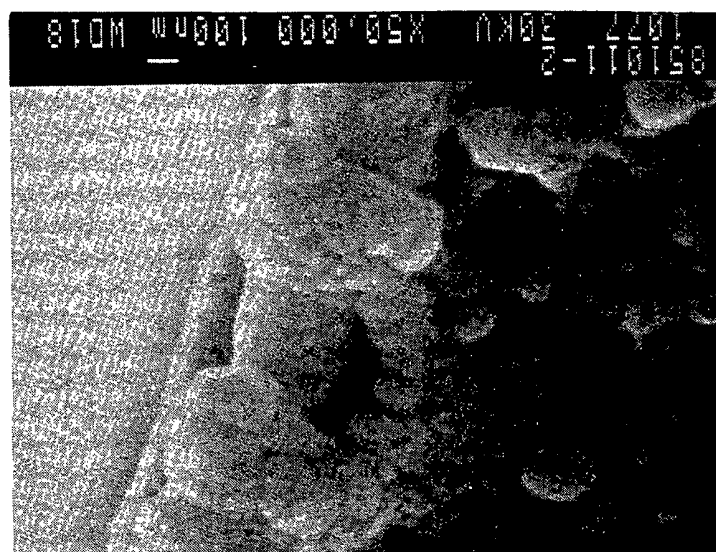
173003





Tverrsnitt, ytre del av og med gradert densitet til asymmetrisk trippellags gassepareringsmembran

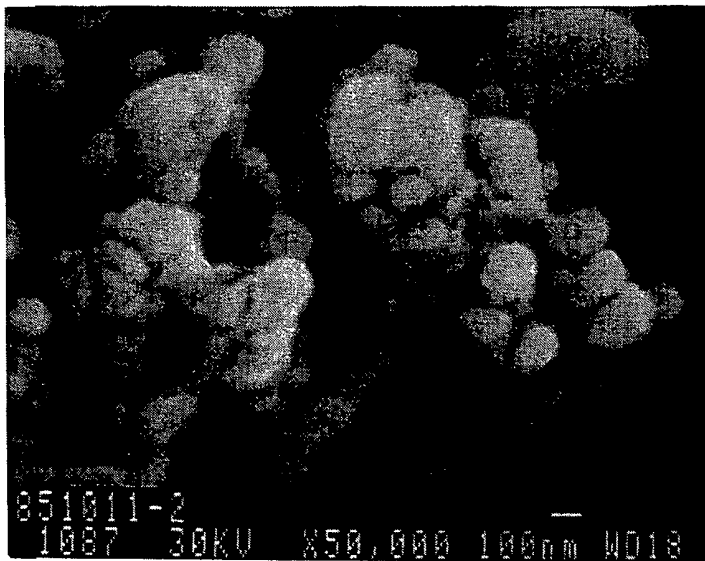
FIG. 8.



Tverrsnitt, ytre del av og hud til asymmetrisk dobbeltlags gassepareringsmembran

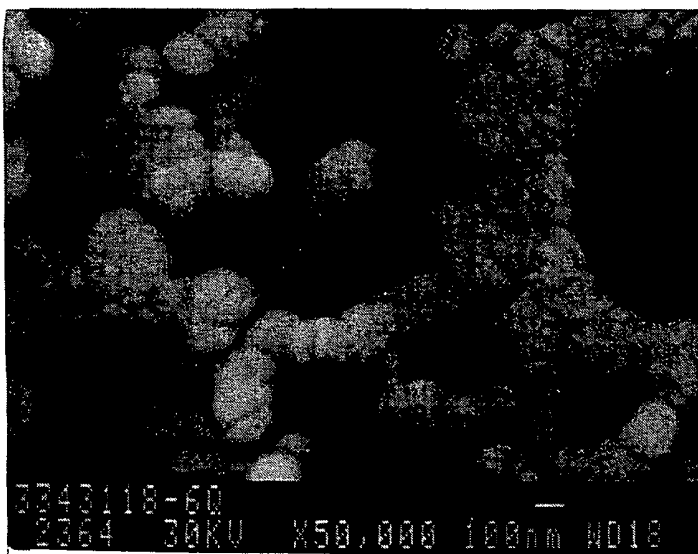
FIG. 7.

173003



Tverrsnitt, porøs understrukturdel av
asymmetrisk dobbeltlags gassepareringsmembran

FIG. 9.



Tverrsnitt, porøs understrukturdel av
asymmetrisk trippellags gassepareringsmembran

FIG. 10.