

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМОВАНИЯ  
ПОЛУПРОНИЦАЕМЫХ МЕМБРАН ИЗ АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

**Л. П. Перепечкин, В. П. Дубяга, Н. И. Наимарк,  
Б. А. Фоменко**

В последние годы получают широкое развитие методы разделения растворов и коллоидных систем с помощью полупроницаемых мембран. Ряд исследователей [1, 2] отмечают высокую селективность мембран из производных целлюлозы, в частности ее ацетатов. Поскольку селективность полимерных мембран определяется не только природой полимера, но и структурой самой мембраны, исследование влияния химического состава полимера и условий формования на их структуру и свойства представляется весьма интересным и актуальным. Результаты этих исследований обеспечивают возможность направленного регулирования селективности и производительности мембран.

**Методика эксперимента**

Мембранны изготавливали из ацетатов целлюлозы различной степени замещения ( $\gamma = 256, 270$  и  $280$ ). Средняя степень полимеризации ацетатов, оцененная по данным вискозиметрии, составила  $250 \pm 20$ . Для формования мембран использовали уксусно-кислотные растворы ацетатов целлюлозы, которые с помощью специальной рамочной фильтры наносили на стеклянную подложку, после чего стекло с нанесенной на него жидкой пленкой погружали в воду или водные растворы уксусной кислоты (осадительная ванна). При этом образовывалась пленка, сильно инклюдированная смесью осадителя и растворителя.

Пленку тщательно отмывали от растворителя и подвергали отжигу в кипящей дистиллированной воде. Мембранны, изготовленные таким образом, хранили в дистиллированной воде.

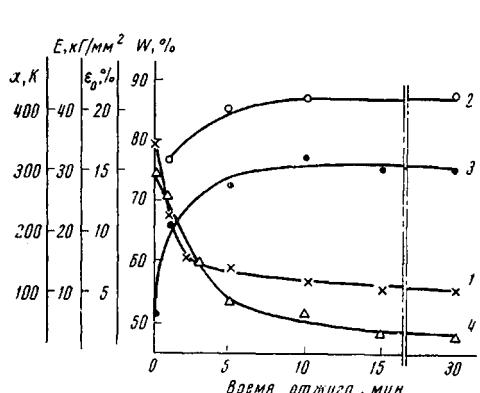


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость влажности (1), усадочной деформации (2), модуля упругости (3) и селективности полупроницаемых мембран (4) от продолжительности отжига

Рис. 2. Термомеханические кривые предварительно высушенных (1, 2) и не подвергавшихся сушке (3, 4) ацетатных мембран в водной среде при  $\gamma = 280$  (1, 3) и  $256$  (2, 4)

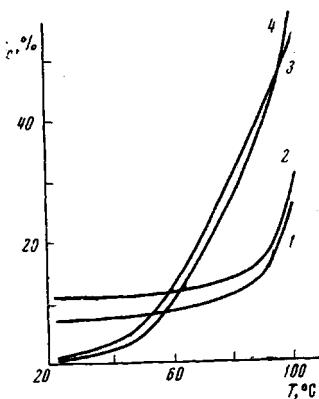


Рис. 2

Оценивали следующие характеристики мембран: влагосодержание  $w$ , усадочную деформацию при отжиге  $\epsilon_0$ , коэффициент водопроницаемости  $K$ , коэффициент солепроницаемости  $\alpha$ , предел прочности  $\sigma$ , удлинение при разрыве  $\epsilon$  и модуль упругости  $E$ . Для ряда образцов были сняты термомеханические кривые в водной среде и определены усадочные деформации при сушке  $\epsilon_s$ . Влагосодержание мембран рассчитывали как отношение разности масс образцов, инклюдированных водой, и образцов, высушенных до постоянного веса при  $110^\circ$ , к массе невысушенных образцов. Усадочные деформации оценивали путем сравнения линейных размеров образцов до и после соответствующих обработок. Коэффициенты водо- и солепроницаемости оценивали с помощью осмотметра по методике, описанной в [3]. Отношение  $\alpha / K$  рассматривали как меру селективности мембран (чем ниже значение  $\alpha / K$ , тем выше селективность). Разрывные характеристики мембран определяли следующим образом. Образцы для испытания длиной 80 и шириной 10 мм вырезали из мокрых мембран

с помощью прибора ПВП, причем продолжительность операции не превышала 30 сек. Вырезанные образцы снова помещали в воду. Разрыв осуществляли на машине типа ЗМ (ГДР) со шкалой нагрузок 2 кГ. Перед испытанием образец обертывали мокрой марлей. В нижний зажим машины заправляли только образец. При этом марля прилегала к образцу по всей его длине. Разрыв осуществляли при скорости 0,4 мм/сек, записывая диаграмму растяжения, из которой определяли модуль упругости.

Средние радиусы пор в мембранах рассчитывали из уравнения Пуазейля [4], решенного относительно искомой величины

$$r_{cp} = \sqrt{\frac{8\eta \cdot d \cdot Q}{w \cdot F \cdot p}},$$

где  $r_{cp}$  — средний радиус пор в мембранах;  $\eta$  — вязкость жидкости, проходящей через мембрану;  $d$  — толщина мембраны;  $Q$  — поток жидкости, проходящий через мембрану в единицу времени;  $p$  — разность давлений по обе стороны мембраны;  $F$  — площадь мембраны;  $w$  — влажность мембраны.

### Результаты и их обсуждение

Основными характеристиками мембран, определяющими эффективность их работы, являются селективность и водопроницаемость, поскольку первая характеристика отражает эффективность разделения, а вторая — производительность. Кроме того, большое значение имеют механические свойства мембран, так как зачастую они эксплуатируются в условиях высоких давлений. Ниже излагаются результаты исследования влияния основных параметров изготовления мембран на эти характеристики.

Существенное влияние на свойства полимерных студней (а мембранны, видимо, следует рассматривать как долгоживущий полимерный студень) оказывает концентрация полимера в исходном растворе [5]. Концентрированные растворы полимеров представляют собой пространственную сетку, где постоянно возникают и нарушаются контакты цепных макромолекул между собой и контакты макромолекул с молекулами растворителя, причем раствор как таковой существует до тех пор, пока средняя продолжительность контактов между макромолекулами и молекулами растворителя больше, чем продолжительность контактов полимер — полимер. Возможности возникновения и время жизни взаимных контактов между полимерными цепями уменьшаются с понижением концентрации полимера. За счет этого при осаждении полимера из менее концентрированного раствора образуется меньшее число центров структурообразования, что приводит, с одной стороны, к уменьшению стерических препятствий росту структурных элементов, и, с другой — к более легкому прохождению релаксационных процессов в системе. Образующийся в этих условиях студень будет более рыхлым, и конформации полимерных цепей, из которых он состоит, будут ближе к равновесным, чем в случае осаждения полимера из более концентрированного раствора.

Вопреки ожиданиям, показатели мембран, сформованных из растворов различной концентрации в одинаковую осадительную ванну, оказались не столь различными, а характеристика селективности во всех случаях была низкой (табл. 1).

Таблица 1

#### Влияние концентрации полимера в растворе и длительности отжига на показатели полуупроницаемых мембран

Концентрация полимера в растворе, %	Продолжительность отжига, мг.н.	Показатели мембран					
		$w$ , %	$\varepsilon_t$ , %	$a/K$	$\sigma$ , $\text{kG/mm}^2$	$\varepsilon$ , %	$E$ , $\text{kG/mm}^2$
11	0	84	—	225	0,3	24	6
	1	79	8	194	0,4	23	8
	5	79	8	163	0,5	24	8
13	0	81	—	148	0,4	26	6
	1	75	8	45	0,5	27	10
	5	74	8	41	0,6	28	10
15	0	77	—	272	0,8	41	11
	1	67	11	35	0,7	41	17
	5	64	13	1	1,4	43	29

П р и м е ч а н и е. Мембранны изготовлены из ацетата целлюлозы с  $\gamma = 270$  формированием в водную осадительную ванну при  $2^\circ$ . Отжиг осуществляли в кипящей воде.

Однако вследствие того, что скорость осаждения полимера из растворов разной концентрации различна, логично было предположить, что степень равновесности структуры пленок тоже будет различна. Действительно, подвергнув пленки отжигу в кипящей воде, обнаружили, что структура их существенно изменяется, причем в процессе отжига характеристики мембран, сформованных из растворов более высокой концентрации, претерпевают большие изменения, чем характеристики мембран, сформованных из менее концентрированных растворов.

Так, если пятиминутный отжиг мембран, сформованных из 11%-ного раствора, приводит к изменению их влагосодержания на 6%, величины  $\alpha/K$  на 28%, модуля упругости на 33%, то для мембран, сформованных из 15%-ного раствора, эти характеристики изменяются на 17, 99,6 и 164% соответственно.

В результате из 15%-ного раствора с последующим отжигом получены мембранны с высокой селективностью и относительно высоким уровнем физико-механических показателей (табл. 1). Поэтому в дальнейших экспериментах сформованные мембранны подвергали отжигу в кипящей воде.

Как правило, зависимость свойств мембран от продолжительности отжига стремится к некоторым предельным значениям, причем этих значений она достигает через 10–15 мин. (рис. 1).

Одним из решающих факторов, определяющих структуру и свойства мембран, является тепловой режим формования, который оказывает влияние как на скорость диффузии растворителя и осадителя, так и на скорость фазового разделения раствора полимера. Наряду с этим заметное влияние на свойства мембран может оказывать и степень замещения ацетатов целлюлозы.

Скорость процесса разделения полимерного раствора на фазы тем выше, чем ниже растворимость полимера в данных условиях. Поэтому, меняя растворимость полимера, можно регулировать скорость его осаждения. Известно, что снижение степени замещения ацетата целлюлозы [6] и повышение температуры его раствора в уксусной кислоте [7] приводят к улучшению растворимости, т. е. снижению скорости осаждения. Снижение же скорости осаждения полимера приводит, во-первых, к тому, что за время осаждения в большей мере проходят релаксационные процессы и полимерные цепи приобретают более равновесные конформации, и во-вторых, при этом образуются более крупные надмолекулярные структурные элементы [8]. Последующее температурное воздействие при отжиге вызывает более значительную перестройку (по релаксационному механизму) мелких структурных элементов, состоящих из макромолекул, конформации которых далеки от равновесия, чем крупных структурных элементов, построенных из цепей, конформации которых более или менее близки к равновесным. На это указывает уровень различных показателей отожженных мембран (табл. 2).

Из приведенных в таблице данных следует, что по мере увеличения степени замещения ацетата снижается влагосодержание мембран, возрастает модуль упругости. Предел прочности на разрыв и разрывное удлинение для мембран из ацетата с  $\gamma = 270$ – $280$  заметно выше, чем для мембран из ацетата с  $\gamma = 256$ . Все это может быть следствием различной гидрофильности разнозамещенных ацетатов. В то же время наблюдается различие в показателях мембран из ацетата одной степени замещения, сформованных в разных условиях. Так, повышение температуры формования приводит к увеличению влагосодержания мембран, некоторому увеличению их солепроницаемости. Эти различия уже не могут быть объяснены разной гидрофильностью полимера, и, по всей видимости, связаны только со структурой мембран. При этом подтверждается предположение о том, что замедление осаждения полимера приводит к образованию более рыхлой структуры мембран. Об этом же говорят результаты изучения физико-механических показателей высущенных пленок, когда гидрофильность полимера не оказывается на показателях пленки. Эти данные приведены в табл. 3.

Таблица 2

Влияние степени замещения ацетата целлюлозы и температуры формования на свойства полупроницаемых мембран, отожженных в течение 15 мин.

$\gamma$ ацетата целлю- лозы	Темпера- туря фор- мования, °C	Показатели мембран									
		$w$ , %	$\varepsilon_0$ , %	$\varepsilon_c$ , %	$K \cdot 10^6$	$\alpha \cdot 10^6$	$\alpha/K$	$\sigma, \text{ нГ/мм}^2$	$\varepsilon, \%$	$E, \text{ нГ/мм}^2$	
256	2	76	10	12	4,4	200	45,5	0,4	16	11	
	10	81	4	10	4,6	213	46,5	0,3	17	11	
270	9	60	16	26	3,8	225	59,5	1,5	68	18	
	10	63	16	24	3,1	244	78,5	1,0	44	21	
280	2	56	20	31	4,5	150	33,4	1,3	54	30	
	10	61	20	28	3,2	156	48,7	1,1	66	28	

Образование крупных надмолекулярных элементов структуры, вероятно, влечет за собой возникновение значительных по объему пустот между ними из-за стericических препятствий к сближению структурных элементов [8]. Эти пустоты образуют сеть лабиринтообразных каналов (пор), обеспечивающих проницаемость мембран для различных веществ. В табл. 4 приведены результаты измерения средних радиусов пор мембран, сформованных из ацетатов разных степеней замещения при 2°. В этой же таблице приведены данные по усадочным деформациям мембран в процессе их сушки.

Таблица 3

**Физико-механические показатели высушившихся пленок, сформованных из ацетатов разной степени замещения**

$\gamma$	$\sigma, \text{кГ/мм}^2$	$\varepsilon, \%$	$E, \text{кГ/мм}^2$
280	7	7	200
256	0,4	5	16

Таблица 4

**Влияние степени замещения ацетата целлюлозы на размеры пор и усадочные деформации мембран**

Характеристики мембран	Степень замещения ацетата целлюлозы		
	256	270	280
$r_{cp}, \text{А}$	200	120	60
$\varepsilon_c, \%$	12	26	31

Как следует из приведенных данных, с уменьшением степени замещения ацетата целлюлозы размеры пор в мембранах возрастают, что приводит к уменьшению усадочных деформаций при сушке. Аналогичная картина наблюдалась и при отжиге мембран. Однако природа усадочных деформаций при нагревании мембран в воде и при их сушке, по-видимому, различна. Вероятно, усадочные деформации мембран при прогреве в воде связаны главным образом с релаксацией напряжений, возникших в мембранах при формировании. Усадка при сушке, по-видимому, обусловлена главным образом капиллярной контракцией [9].

При сушке структура мембран изменяется необратимо. Об этом свидетельствуют результаты исследования термомеханического поведения предварительно высушившихся (кривые 1, 2) и не подвергавшихся сушке (кривые 3, 4) мембран (рис. 2). Кривые сняты в среде воды при напряжении  $\sigma = 100 \text{ Г/мм}^2$ . Если для образцов, не под-

Таблица 5

**Влияние концентрации уксусной кислоты в осадительной ванне на показатели отожженных полупроницаемых мембран**

Концентрация $\text{CH}_3\text{COOH}$ в осадительной ванне, %	$w_0, \%$	$w_{15}^*, w_0$	$K \cdot 10^6$	$a \cdot 10^6$	$a/K$	$\sigma, \text{кГ/мм}^2$	$\varepsilon, \%$	$E, \text{кГ/мм}^2$
0	82	0,87	11,2	11,8	1,1	0,7	24	18
5	81	0,88	10,6	50,5	4,7	0,5	22	12
10	84	0,93	7,4	136,0	18,4	0,4	21	11
15	86	0,91	7,4	83,0	11,1	0,4	22	12
20	82	0,92	8,2	19,5	2,4	0,3	18	11

\*  $w_0$  — влагосодержание неотожженной мембранны и  $w_{15}$  — после 15 мин. отжига.

вергавшихся сушке, наблюдаются значительные деформации, характерные для высокоэластического состояния уже при 40—50°, то для образцов, предварительно высушившихся, расстекловывание наступает при 80—90°; причем нарушение целостности образца для этих мембран наблюдается при деформациях, значительно меньших, чем для мембран, не подвергавшихся сушке. Степени замещения ацетата и температура формования в указанных выше диапазонах не оказывают заметного влияния на характер термомеханических кривых.

Определенное влияние на свойства мембран оказывает соотношение осадителя и растворителя в осадительной ванне. Повышение концентрации растворителя приводит к удалению из полимера низкомолекулярных фракций, замедляет процесс фазового разделения полимерного раствора.

В табл. 5 приведены данные по влиянию концентрации уксусной кислоты в осадительной ванне на показатели мембран, сформованных из ацетата целлюлозы с  $\gamma = 256$ .

Из приведенных данных видно, что при увеличении концентрации уксусной кислоты в осадительной ванне от 0 до 10% несколько возрастает влагоемкость мембран,

уменьшается реакция мембран на отжиг, ухудшается их селективность, уменьшаются разрывная прочность и модуль упругости. Все это свидетельствует об увеличении прыхости полимерного геля с повышением концентрации растворителя в осадительной ванне. При дальнейшем повышении содержания уксусной кислоты в осадительной ванне реакция на отжиг и физико-механические свойства не изменяется. В то же время вновь улучшается селективность мембран, и при концентрации уксусной кислоты в ванне 20% уменьшается их влагосодержание. Это создает иллюзию образования более плотной структуры. Однако при наблюдении за процессом осаждения в этих условиях видно, что в данном случае образуется сильно набухший «недоформованный» гель. При последующей промывке такого геля водой происходит его «доформование», и фактически условия структурообразования в этом случае оказываются более жесткими, чем в случае применения осадительной ванны с меньшей концентрацией уксусной кислоты. Содержание в осадительной ванне более 15% уксусной кислоты привело к получению образцов неравномерных по характеристикам, с небольшой воспроизводимостью показателей.

### Выводы

1. Показано, что степень замещения ацетатов целлюлозы, температура формования мембран, концентрация полимера в исходном растворе, содержание растворителя в осадительной ванне и продолжительность отжига готовых мембран влияют на их структуру и, следовательно, на селективность и механические свойства.

2. Варьируя указанные параметры, можно направленно изменять структуру и свойства полупроницаемых мембран в зависимости от их назначения.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
16 IX 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. C. E. Reid, E. G. Breton, J. Appl. Polymer Sci., 1, 133, 1959.
2. S. Loeb, S. Sourirajan, Advances Chem., 38, 117, 1963.
3. Ф. Н. Карелин, Ж. физ. химии, 42, 2990, 1968.
4. G. Jander, J. Zakowski, Membranfilter, Cell- und Ultrafeinfilter, Leipzig, 1929.
5. С. П. Папков, Физико-химические основы переработки растворов полимеров, изд-во «Химия», 1971.
6. Л. П. Перепечкин, В. П. Дубяга, Л. В. Миронова, Сб. Химия и технология производных целлюлозы, Владимир, 1971, стр. 143.
7. Л. П. Перепечкин, Н. И. Наймарк, Л. В. Миронова, Химич. волокна, 1967, № 2, 47.
8. Л. П. Перепечкин, В. П. Дубяга, Пласт. массы, 1971, № 4, 49.
9. П. А. Ребиндер, И. Н. Владавец, Сб. Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов, изд-во «Знание», 1967, стр. 5.

## INVESTIGATIONS OF THE FORMING OF SEMI-PERMEABLE MEMBRANES FROM CELLULOSE ACETATES

*L. P. Perepechkin, V. P. Dubyaga, N. I. Naimark,  
B. A. Fomenko*

### Summary

A study has been made of the influence of the substitution degree of cellulose acetate, forming temperature, solvent/precipitator ratio and polymer concentration in solution on the properties of semi-permeable membranes formed from cellulose acetate solutions in acetic acid with the use of water as precipitator. By varying these parameters, it is possible to change in the desired direction the structure and properties of semi-permeable membranes.