

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ РАСТВОРОВ АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Л. П. Перепечкин, В. А. Кочетова, В. П. Дубяга

Условия распада раствора полимера на фазы оказывают решающее влияние на свойства получаемых из этих растворов ультрафильтров, представляющих собой полупроницаемые пленочные мембранны, которые могут быть получены методом спонтанного гелеобразования [1].

Для того, чтобы пленка могла служить ультрафильтром, она должна представлять собой гетерогенную систему, характеризующуюся наличием более или менее крупных объемов, не заполненных полимерным материалом. Эти «пустоты» образуют лабиринт каналов (пор), обеспечивающих проникновение одних и задерживание других веществ.

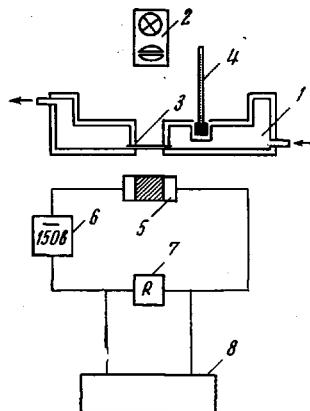


Рис. 1. Схема прибора для изучения процесса разделения на фазы растворов полимеров:

1 — термостатируемая кювета;
2 — осветитель Н5-ОУ1; 3 — ячейка для раствора полимера;
4 — термометр; 5 — фотодиод ФС-К1; 6 — источник тока;
7 — сопротивления; 8 — электронный потенциометр ЭПП-09А

В качестве исходного (формовочного) раствора для получения мембран используют раствор полимера в смеси растворителя и нерастворителя, причем растворитель имеет более высокую упругость паров, чем нерастворитель. При испарении растворителя формовочный раствор, представляющий собой однофазную систему, распадается на две фазы, одна из которых представляет собой полимер, инклюдированный смесью растворителя и нерастворителя, а другая — смесь растворителя и нерастворителя, в которой растворено небольшое количество полимера (главным образом, низкомолекулярные фракции). Условия фазового разделения формовочного раствора в значительной степени влияют на структуру и свойства ультрафильтров, в частности на размер пор.

Обычно момент фазового разделения раствора фиксируют визуально, что вносит в получаемые результаты определенную долю субъективного восприятия и, как следствие этого, ошибку в определениях. Поэтому применение инструментальных методов изучения процесса разделения растворов полимеров на фазы является весьма актуальной задачей.

Экспериментальная часть

Для изучения процесса распада полимерного раствора на фазы использовали прибор [2], схематически изображенный на рис. 1.

Исследуемый раствор 1 мл помещали в ячейку (3), через которую пропускали луч света, фиксируемый фотодиодом ФС-К1 (5), электрическая схема прибора обеспечивала пропорциональность тока, возникающего в цепи, световому потоку, проходящему через ячейку с раствором. Таким образом диаграммы, записанные с помощью электронного автоматического потенциометра ЭПП-09А (8), отражали изменение оптической плотности системы во времени.

Исследовали трехкомпонентную систему ацетат целлюлозы – ацетон – вода. В экспериментах использовали ацетон квалификации ч.д.а., дополнительно перегнанный. Воду очищали от растворенных примесей дистилляцией.

Исследовали влияние на процесс фазового разделения температуры, состава исходного раствора и степени полимеризации ацетата целлюлозы. Концентрацию полимера в растворе изменяли от 4 до 20 вес.%. Содержание воды в растворяющей смеси варьировали от 5 до 35 вес.%. Измерения проводили в температурном диапазоне 8–48°.

Для изучения влияния степени полимеризации ацетата целлюлозы на процесс фазового разделения раствора из полимера выделяли фракции с различным молекулярным весом. Фракционирование вели путем дробного осаждения гептаном ацетата целлюлозы из его раствора в ацетоне. Степень полимеризации рассчитывали из вискосиметрических данных.

Результаты и их обсуждение

На кривых рис. 2 можно выделить три характерных участка. Первый – горизонтальный участок соответствует неизменной оптической плотности однофазной системы. Второй – наклонный участок соответствует процессу распада раствора на две фазы, причем тангенс угла наклона кривых к оси абсцисс в известной степени характеризует скорость процесса. Третий – горизонтальный участок соответствует установившейся оптической плотности после завершения процесса фазового разделения.

Рис. 2. Влияние концентрации полимера на процесс фазового разделения раствора ацетата целлюлозы:

1 — 4, 2 — 6, 3 — 8, 4 — 10, 5 — 12, 6 — 14,
7 — 16, 8 — 18 и 9 — 20 %

Рис. 3. Зависимость времени начала распада (а) и скорости разделения на фазы v (б) раствора ацетата целлюлозы от концентрации полимера c

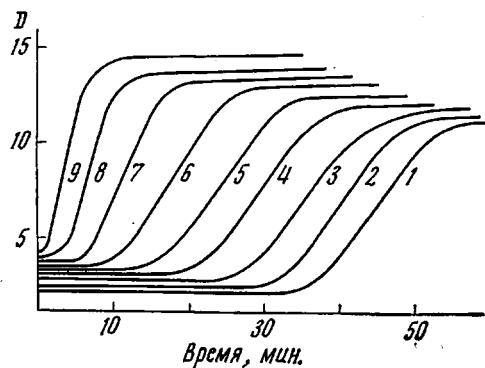


Рис. 2

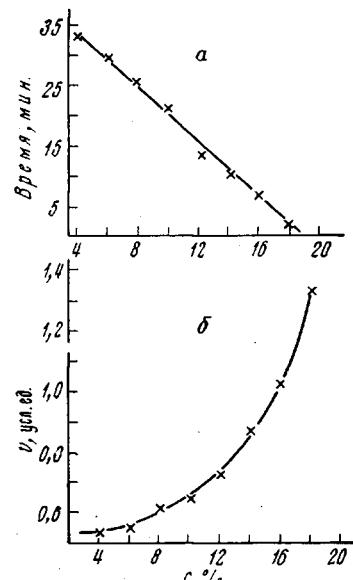


Рис. 3

Как следует из полученных результатов, при повышении концентрации полимера в растворе фазовое разделение не только раньше начинается, но и проходит с большей скоростью. Время до начала распада системы на фазы почти линейно зависит от концентрации полимера (рис. 3, а). Скорость процесса фазового разделения оказывается более чувствительной к изменению концентрации полимера, чем время начала распада системы на фазы (рис. 3, б). Оптическая плотность исходной системы, а также системы после завершения распада на фазы изменяется симбатно изменению концентрации полимера в исходном растворе.

Поскольку растворимость ацетатов целлюлозы в значительной степени зависит от степени полимеризации \bar{P} , то и скорость процесса фазового разделения растворов ацетатов целлюлозы с различной \bar{P} должна

быть различной. Из рис. 4 видно, что раствор, содержащий ацетат целлюлозы с более высокой \bar{P} , быстрее начинает распадаться на две фазы.

Естественно, что большое влияние на скорость происходящих процессов оказывает содержание в системе нерастворителя. Из рис. 5, а видно, что увеличение содержания нерастворителя в исходной системе приводит к ускорению начала процесса фазового разделения. Оптическая плотность

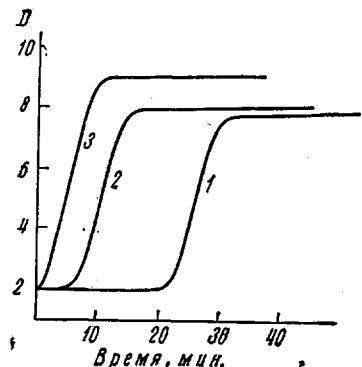


Рис. 4. Изменение оптической плотности системы при фазовом разделении растворов ацетатов целлюлозы со степенью полимеризации 150 (1); 220 (2) и 300 (3)

двухфазной системы оказывается тем выше, чем больше нерастворителя было в исходном растворе. Большое влияние на скорость происходящих процессов оказывает температура. С ее повышением резко ускоряется начало и течение процесса фазового разделения (рис. 5, б). Совершенно очевидно, что это связано с быстрым испарением растворителя при повы-

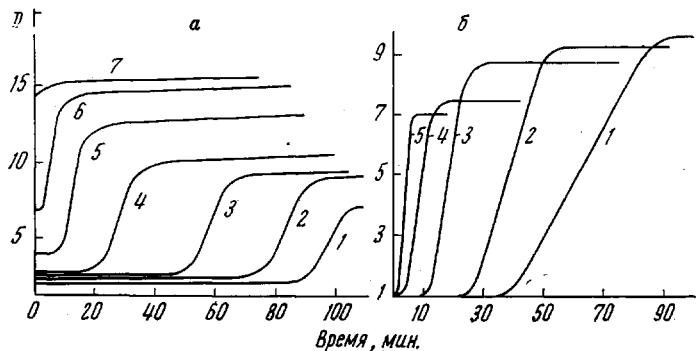


Рис. 5. Влияние концентрации нерастворителя (а) и температуры (б) на процесс фазового разделения раствора:

а: 1 — 5, 2 — 10, 3 — 15, 4 — 20, 5 — 25, 6 — 30, 7 — 35%; б: 1 — 8, 2 — 18, 3 — 28, 4 — 38, 5 — 48°

шении температуры. Необходимо отметить, что оптическая плотность системы после завершения процесса распада на фазы оказывается тем выше, чем ниже была температура.

Сопоставляя данные по влиянию на конечную оптическую плотность системы содержания нерастворителя и температуры процесса, можно сделать следующее предположение. Вероятно, при удалении растворителя в зависимости от состава системы она может либо распадаться на две фазы, либо оставаться однофазной.

Рассмотрим диаграмму состояния системы полимер — растворитель — нерастворитель (рис. 6). Точки A_1 , A_2 и A_3 соответствуют исходному составу системы, отличающейся соотношением растворитель — нерастворитель. При испарении растворителя изменение состава системы A_1 происходит в направлении A_1B_1 , B_1G , системы A_2 — в направлении $A_2B_2B_2G$,

системы A_3 – в направлении $A_3B_3B_3\Gamma$. В точках $B_1B_2B_3$ и т. д. однофазная система распадается на две фазы. На участке $B\Gamma$ из системы удаляется нерастворитель, и в точке Γ система вновь должна стать гомогенной [3]. Однако при испарении растворителя и нерастворителя вязкость системы повышается на несколько десятичных порядков. Поэтому время перехода системы на участке $\Gamma\Gamma'$ в однофазную практически бесконечно велико.

Рассматриваемая система имеет верхнюю критическую температуру фазового разделения. Поэтому при повышении температуры от T до T' граница раздела фаз смещается (рис. 6).

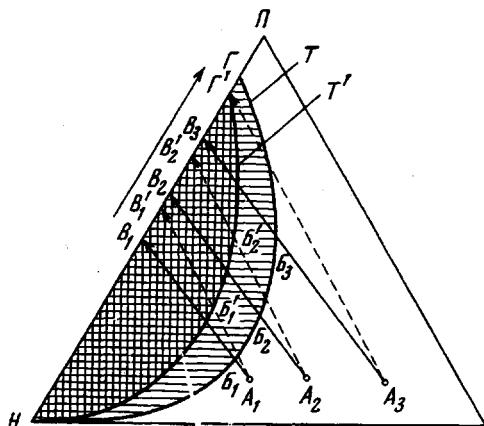


Рис. 6. Диаграмма фазового равновесия трехкомпонентной системы полимер – растворитель – нерастворитель

Поскольку упругость паров ацетона с ростом температуры увеличивается в меньшей степени, чем упругость паров воды, при нагревании системы изменение состава будет соответствовать направлению, показанному на рис. 6 штриховыми линиями. Не исключен случай, что при повышении температуры изменение состава может происходить в направлении $A\Gamma'$, минуя область, соответствующую распаду системы на фазы при T' .

По-видимому, возможен случай, когда какая-то часть системы распадается на фазы, в то время как другая остается однофазной. Вероятно, с этим случаем мы имеем дело при повышенной температуре и небольшом содержании нерастворителя в системе. Из рис. 5, б видно, что по мере повышения температуры, при которой ведется эксперимент, оптическая плотность двухфазной системы уменьшается. Это свидетельствует о том, что, чем выше температура, тем более значительная часть системы не успевает разделиться на фазы, оставаясь гомогенной. Эта не распавшаяся на фазы часть системы представляет собой тонкий монолитный слой, находящийся на поверхности пористой пленки. Если испарять растворитель из системы, не содержащей нерастворителя, то ее оптическая плотность сохранится почти без изменения. Система остается гомогенной вплоть до полного удаления растворителя. Образующаяся при этом пленка будет монолитной. То же произойдет, если нерастворитель будет иметь более высокую упругость паров, чем растворитель. Таким образом, варьируя скоростью испарения растворителя и нерастворителя, можно направленно изменять плотность полупроницаемых мембран, а следовательно, их селективность.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
14 VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Elford, Proc. Roy. Soc., B106, 216, 1930.
2. Ю. М. Киселев, В. О. Черноусов, Г. С. Бондарев, Производство и переработка пластмасс, НИИПМ, 1968, № 7, 116.
3. С. П. Папков, Физико-химические основы переработки растворов полимеров, «Химия», 1971.