

УДК 541.64:678.027

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМОВАНИЯ КАПИЛЛЯРОВ С СЕЛЕКТИВНО ПРОНИЦАЕМЫМИ СТЕНКАМИ

*Перепечкин Л. П., Собакин В. Г., Будницкий Г. А.,
Бибер Б. Л., Байбакова З. В., Рудько Л. В.,
Кутнова Р. К., Ефимова С. Г., Сокира А. Н.*

При исследовании процесса формования асимметричных капиллярных мембран показано, что их структура и свойства определяются составом формовочного раствора, скоростью частичного испарения растворителя, температурой и составом осадительной ванны.

Капилляры с селективно проницаемыми стенками — наиболее рациональная форма полупроницаемых мембран, предназначенных для разделения растворов и коллоидных систем. Удельная разделяющая поверхность разделительных аппаратов на основе капиллярных мембран в 10—20 раз выше, чем разделяющая поверхность аппаратов на основе пленочных мембран. Однако, как предсказывает теория, проницаемость стенок капилляров должна быть в $\ln(r_n/r_b)$ раз ниже, чем проницаемость плоских пленок [1]. Здесь r_n и r_b — соответственно наружный и внутренний диаметры капилляра. На практике различия часто оказываются более значительными, особенно у мембран, предназначенных для разделения растворов методом обратного осмоса. Это связано с тем, что для получения капилляров правильной цилиндрической формы приходится использовать растворы полимеров с высокой вязкостью η (не ниже 100 Па·с), а это, как правило, сопряжено с повышением концентрации полимера в растворах и соответственно с уменьшением проницаемости формуемых мембран. На растворы, используемые для формования пленочных мембран, такие ограничения не распространяются.

Для разделения растворов методом обратного осмоса целесообразно использовать мембранны (независимо от формы) асимметричной структуры, в которых задерживающая способность обеспечивается наличием на поверхности тонкой полимерной оболочки, а высокая проницаемость — пористостью матрицы. Поэтому основная задача при получении мембран для обратного осмоса — создание плотной поверхностной оболочки и по возможности рыхлой матрицы.

Асимметричные капиллярные мембранны получали методом сухо-мокрого формования из растворов ацетата целлюлозы с $\gamma=250$, (по ОСТ 6-05-451-80) в смеси ацетона (по ГОСТ 2768-69) с формамиодом (по ТУ-6-09-3884-75). Полая струйка формовочного раствора, выходя из кольцеобразного отверстия фильеры, поступала в термостатирующую шахту с газовоздушной смесью, а затем в емкость с осадителем. На стадии предформования в шахте с поверхности струйки частично испарялся растворитель, на стадии формования происходил распад на фазы формовочного раствора. Сформованный таким образом капилляр бесконечной длины с наружным диаметром ~ 250 мкм и диаметром канала ~ 120 мкм отмывали от растворителя и для увеличения плотности поверхностной оболочки подвергали гидротермической обработке (отжигу) в течение 10 мин при 85° .

Изменение пористости матрицы, а следовательно, проницаемости стенок капилляра регулировали варьированием соотношения компонентов растворяющей смеси, условий частичного испарения растворителя на стадии предформования, условий осаждения полимера. Эксплуатационные характеристики мембранны оценивали по их селективности R , т. е. степени задерживания растворенного в воде хлорида натрия при разделении 0,5%-ного раствора, и по коэффициенту проницаемости K_p стенок. О структурных особенностях мембранны судили по скорости распространения в них ультразвука [2], влагодержанию, величине усадки при отжиге, данным низкотемпературной сорбции криптона. Константу скорости испарения растворителя рассчитывали аналогично тому, как это делали в работе [3].

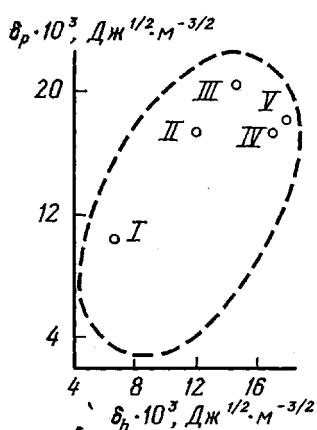


Рис. 1

Рис. 1. Диаграмма растворимости в координатах Хансена. Номера точек соответствуют составам растворяющих смесей, приведенным в табл. 1. Выделена область растворимости ацетата целлюлозы

Рис. 2. Изотермы низкотемпературной сорбции криктона капиллярными мембранными, сформованными при концентрации паров ацетона в шахте 60 (1), 200 (2), 300 г/м³ (3)

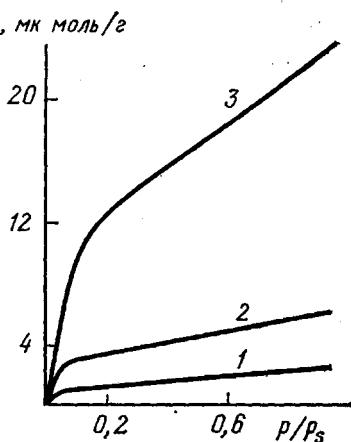


Рис. 2

Известно, что концентрированные растворы полимеров представляют собой структурно-вязкие системы, причем надмолекулярная структура формовочных растворов, носящая флуктуационный характер, оказывает влияние на структуру и свойства мембран [4].

В свою очередь флуктуационная структура раствора зависит от взаимодействия полимера с растворителем, которое определяется соотношением их параметров растворимости. Учитывая, что величина параметра растворимости Гильдебранда δ обусловлена водородными связями δ_h , полярными силами δ_p и дисперсионными силами δ_d , Хансен [5] рассмотрел область растворимости как эллипсоид вращения в координатах $\delta_p - \delta_h - \delta_d$. С учетом того, что величина δ_d для подавляющего большинства веществ имеет почти одинаковые значения, область растворимости может быть представлена как эллипс в координатах $\delta_p - \delta_h$ (рис. 1). Параметр растворимости δ для смеси может быть рассчитан по формуле

$$\delta^2 = \frac{n_1 \bar{V}_1 \delta_1^2 + n_2 \bar{V}_2 \delta_2^2 + \dots + n_i \bar{V}_i \delta_i^2}{n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 + \dots + n_i \bar{V}_i},$$

где n — мольная доля компонента растворителя в смеси, \bar{V} — парциальный мольный объем компонента.

Было исследовано влияние состава растворяющей смеси (соотношения ацетона, формамида, воды) на значения параметров растворимости, вязкость 30%-ных растворов и свойства капиллярных мембран, сформованных из этих растворов. Полученные результаты представлены в табл. 1.

На рис. 1 приведена диаграмма растворимости в координатах Хансена. Из приведенных данных следует, что при увеличении в формовочном растворе содержания нерастворителя (формамида или воды) система удаляется от центра области растворимости и вместе с тем повышается проницаемость мембран. При частичном испарении летучего компонента (ацетона) из растворов II—V величины δ_p и δ_h изменяются таким образом, что система приближается к границе области растворимости и повышается вязкость растворов. В результате подвижность полимерных цепей снижается, что, по-видимому, ведет к увеличению размеров флуктуационных образований в растворе, причем рост флуктуаций тем больше, чем ближе к границе области растворимости находится система. «Время жизни» флуктуационных надмолекулярных образований в таких растворах соизмеримо с продолжительностью распада растворов на фазы [4]. Это значит, что матрицы мембран, сформованных из растворов, находящихся близ-

Таблица 1

Зависимость параметров растворимости смеси и свойств капиллярных мембран от состава растворяющей смеси

Раствор, №	Содержание, %			$\delta \cdot 10^{-3}$, $\text{Дж}^{1/2} \cdot \text{м}^{-3/2}$		η , Па·с	R, %	$K_{\Pi} \cdot 10^{18}$, $\frac{\text{м}^3 \cdot \text{м}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}}$
	ацетона	формамида	воды	δ_p	δ_h			
I	100	0	0	10,45	6,97	400	90	1,1
II	60	40	0	17,12	12,07	500	88	8,7
III	40	60	0	20,15	14,55	3600	87	17,4
IV	58,3	38,9	2,8	17,01	17,70	1000	86	11,6
V	57,5	38,3	4,2	17,61	18,45	1200	80	12,7

Таблица 2

Зависимость скорости испарения ацетона и свойств капиллярных мембран от условий предформования

t, с	I			II		
	$w \cdot 10^3$, г/г полимера	R, %	$K_{\Pi} \cdot 10^{18}$, $\frac{\text{м}^3 \cdot \text{м}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}}$	$w \cdot 10^3$, г/г полимера	R, %	$K_{\Pi} \cdot 10^{18}$, $\frac{\text{м}^3 \cdot \text{м}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}}$
0,82	158	80	47,5	269	70	23,7
1,64	294	80	49,5	402	79	19,2
2,18	305	78	45,2	472	77	13,4

же к границе области растворимости, должны быть образованы более крупными структурными элементами и иметь более крупные межструктурные объемы (поры), чем матрицы мембран, сформированные из растворов, удаленных от границы растворимости.

Значительное влияние на свойства капиллярных мембран оказывает концентрация паров летучего растворителя в шахте предформования. Состав газовоздушной смеси в шахте может оказывать влияние на количество испаряющегося ацетона и на скорость его испарения. При варьировании продолжительности предформования величина константы скорости испарения оставалась постоянной, в то время как количество испарившегося растворителя изменялось весьма существенно.

В табл. 2 показано влияние продолжительности t предформования и условий в шахте на количество испарившегося ацетона w (выраженного в г на г полимера) и свойства капиллярных мембран, сформованных из 30%-ных растворов ацетата целлюлозы в смеси ацетона с формамидом (6 : 4). При этом исследовали два режима предформования: по первому режиму концентрация паров ацетона в шахте составляла 260 г/м³ и константа скорости испарения 0,10 с⁻¹; по второму режиму эти показатели были равны соответственно 60 г/м³ и 0,24 с⁻¹. Температура предформования 20±1°.

Как следует из представленных данных, не количество испарившегося растворителя, а скорость его испарения определяет проницаемость мембран. Действительно, при содержании паров ацетона в шахте 260 г/м³ и продолжительности предформования 1,64 с количество испарившегося ацетона почти такое же, как при содержании ацетона в шахте, равном 60 г/м³, и продолжительности предформования 0,82 с. Константы скорости испарения k_i при этом различаются в ~2,5 раза, соответственно более чем в 2 раза различается проницаемость стенок капилляров.

При увеличении содержания паров ацетона φ в зоне предформования уменьшается толщина слоя, из которого испаряется растворитель. Как видно из данных, представленных в табл. 3, снижение k_i с 0,37 до 0,20 с⁻¹ приводит к уменьшению толщины активного слоя мембранны Δ в ~2 раза. Одновременно увеличивается суммарный объем пор V и внутренняя удельная поверхность мембранны S . О том же свидетельствуют изотермы низкотемпературной сорбции криптона мембранными, из которых вода бы-

Таблица 3

Зависимость скорости испарения ацетона и характеристик капиллярных мембран от концентрации паров ацетона в шахте предформования

Φ , г/м ³	k_A , с ⁻¹	S , м ² /г	$V \cdot 10^{10}$, м ³ /г	R , %		$K_P \cdot 10^{10}$, м ³ ·м м ² ·с·Па	Δ , мкм
				до отжига	после отжига		
30	—	—	—	70	86	32	9,2
70	0,37	0,01	1,04	45	88	58	11,0
90	—	—	—	36	85	97	23,2
120	—	—	—	20	85	151	25,0
200	0,26	0,31	2,72	3	84	366	27,8
300	0,20	1,65	10,50	0	84	490	30,2
							8,5

Таблица 4

Зависимость свойств капиллярных мембран от температуры осадительной ванны

t_0 , °	c , %	v , м/с	R , %		$K_P \cdot 10^{10}$, м ³ ·м/м ² ·с·Па	
			до отжига	после отжига	до отжига	после отжига
0	62	925	0	78	308	34,8
10	63	892	0	76	327	41,0
15	63	890	0	75	361	58,0
20	64	821	0	74	404	89,5

ла удалена путем инклюидирования с последующим вакуумированием (рис. 2).

Помимо испарения растворителя на формирование активного слоя оказывают влияние поверхностные силы.

Тенни [6] отметил, что если поверхностное натяжение на границе растворитель — воздух σ_1 выше, чем поверхностное натяжение на границе раствор — воздух σ_2 , концентрация полимера в поверхностном слое из-за стремления системы к уменьшению свободной энергии увеличивается. Напротив, если $\sigma_2 > \sigma_1$, поверхностный слой раствора обогащается растворителем. Учитывая [7], что $\sigma \approx \delta^{\alpha}$, а также что в исследуемом нами случае δ раствора меньше, чем δ растворителя, можно считать, что $\sigma_1 > \sigma_2$. Следовательно, на стадии предформования поверхностный слой формовочного раствора обогащается полимером, что создает предпосылки для образования асимметричных мембран даже при незначительном испарении летучего компонента с поверхности струйки раствора. Таким образом, при низкой скорости испарения ацетона с поверхности формовочного раствора может быть обеспечена удовлетворительная селективность мембран при достаточно высокой их проницаемости.

Помимо состава растворителя и условий предформования на структуру и свойства капиллярных мембран оказывают влияние условия распада на фазы формовочного раствора, который поступает в осадительную ванну. Раствор ацетата целлюлозы в ацетон-формамидной смеси представляет собой систему с верхней критической температурой смешения. Поэтому понижение температуры, во-первых, ускоряет его фазовое разделение, а во-вторых, как это следует из диаграмм фазового равновесия [8], вызывает увеличение концентрации полимера в каркасной фазе. Оба фактора приводят к возрастанию плотности матрицы, что, естественно, ведет к уменьшению ее проницаемости. В табл. 4 представлена зависимость свойств мембран (влагосодержания c , скорости ультразвука v , селективности R и коэффициента проницаемости K_p) от температуры t_0 осадительной ванны.

Из приведенных данных видно, что повышение температуры фазового распада приводит к уменьшению плотности полимерного материала. Об этом свидетельствует уменьшение скорости распространения ультразвука

в материале, одновременно наблюдается увеличение влагосодержания мембран.

Состав осадительной ванны также оказывает влияние на скорость фазового распада формовочного раствора и на скорость диффузионных процессов. Были получены образцы капиллярных мембран с использованием в качестве осадительной ванны водных растворов растворителей, причем содержание в них ацетона было постоянным (3 вес. %), а концентрацию формамида Φ_F изменяли от 0 до 28 вес. %. Влияние состава осадительной ванны на свойства капиллярных мембран иллюстрируется данными, представленными в табл. 5, где приведены значения селективности R , коэффициента проницаемости K_n , удельной поверхности S , объема пор V , влагосодержания c , усадки при отжиге ε и плотности ρ для неотожженных и отожженных мембран.

Таблица 5:

Зависимость свойств капиллярных мембран от содержания формамида в осадительной ванне

$\Phi_F A$, %	R, %	$K_n \cdot 10^{18}$, $\frac{M^3 \cdot M}{m^2 \cdot c \cdot Pa}$	$S, m^2/g$	$V \cdot 10^4$, cm^3/g	$c, \%$	$\varepsilon, \%$	$\rho, g/cm^3$	$R, \%$	$K_n \cdot 10^{18}$, $\frac{M^3 \cdot M}{m^2 \cdot c \cdot Pa}$	$S, m^2/g$	$V \cdot 10^4$, cm^3/g	Изменение при отжи- гге, % *	
неотожженные мембранны													
0	0	465	25,3	144	63	—	0,311	84	41	20,4	129	-20	-10
8	0	435	—	—	64	2,6	—	85	41	—	—	—	—
16	0	334	8,0	49	66	4,8	0,307	85	36	20,2	133	+250	+270
20	0	267	—	—	66	6,0	—	87	32	—	—	—	—
28	0	220	2,4	14	67	9,4	0,370	87	29	9,7	58	+400	+400

* Знак + указывает на увеличение, знак - на уменьшение измеряемых показателей.

женных и отожженных мембран. При анализе этих данных можно представить себе следующую картину. С увеличением содержания формамида в осадительной ванне замедляется диффузия воды внутрь струек формовочного раствора и распад этого раствора на фазы. Поэтому полимерные молекулы дольше сохраняют подвижность, что, вероятно, способствует их большему упорядочению и возникновению крупных межструктурных пространств (пор). Такое предположение подтверждается результатами определения геометрической плотности и данными по низкотемпературной сорбции криптона. Поскольку сорбционные характеристики материала определяются лишь порами малого размера (меньше 100 нм), низкие значения сорбционного объема и удельной поверхности могут быть связаны с наличием в материале пор большого размера. Об этом же свидетельствует и увеличение влагосодержания мембран с ростом концентрации формамида в осадительной ванне. Однако несмотря на увеличение размеров пор, проницаемость стенок капилляра уменьшается с ростом содержания формамида в осадительной ванне. Можно предположить, что суммарное живое сечение сквозных пор в матрице, ответственное за ее проницаемость, оказывается большим у образцов, сформованных при низком содержании формамида в ванне. Кроме того, возможно, что за счет длительного сохранения подвижности полимерных цепей при мягких условиях формования часть сквозных пор из-за стремления системы к уменьшению свободной энергии (а значит, к уменьшению поверхности) «затягивается» с образованием замкнутых микровакуолей, не доступных для адсорбтива и снижающих проницаемость матрицы.

При гидротермической обработке капиллярных мембран происходит усадка полимерного материала и уменьшается размер пор. У образцов, сформованных в мягких условиях, увеличивается доля пор, оказывающих влияние на сорбционные характеристики материала, как это схематично представлено на рис. 3. Поэтому происходит увеличение сорбционного объема и удельной поверхности этих мембран.

Для мелкопористой структуры (образец, сформованный в чистую воду) характерно частичное смыкание пор при отжиге. Это проявляется в умень-

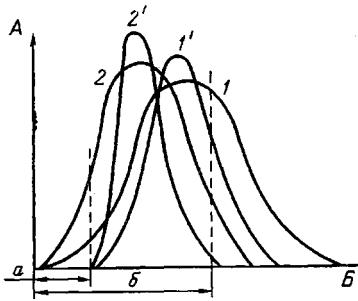


Рис. 3

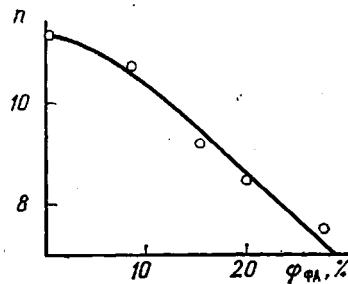


Рис. 4

Рис. 3. Схема изменения распределения пор по размерам в матрицах капиллярных мембран для неотожженных (1, 2) и отожженных (1', 2') образцов, сформованных в мягкую (1, 1') или жесткую (2, 2') осадительную ванну. (A – число пор, B – размер пор, a – область смыкания пор при отжиге, б – область, оказывающая решающее влияние на сорбцию криптона)

Рис. 4. Зависимость относительного уменьшения проницаемости n стенок капилляров при отжиге от содержания формамида в осадительной ванне

шении сорбционного объема и удельной поверхности. Не исключено, что и в крупнопористых образцах происходит смыкание наиболее мелких пор. Это также вносит вклад в уменьшение проницаемости стенок капилляров при гидротермической обработке. Однако для образцов, сформованных в мягких условиях, этот вклад меньше, чем для образцов, полученных в жестких условиях формования.

Вероятно, при отжиге общее живое сечение пор значительно уменьшается у образцов, сформованных при низкой концентрации формамида в осадительной ванне, что может быть причиной резкой потери ими проницаемости в результате гидротермической обработки (рис. 4).

Таким образом, показано, что для повышения проницаемости стенок капиллярных мембран необходимо увеличить содержание агента набухания в формовочном растворе, уменьшить скорость испарения растворителя на стадии предформования и повысить температуру фазового распада раствора полимера.

ЛИТЕРАТУРА

- Res. Develop. Progr. Report № 549. Wash.: US Department of the Interior. Office of Saline Water, 1970, p. 178.
- Рейбарх Я. Р., Перепечкин Л. П., Будницкий Г. А., Бибер Б. Л. Высокомолек. соед. Б, 1977, т.19, № 3, с. 207.
- Kunst B., Sourirajan S. J. Appl. Polymer Sci., 1970, v. 14, № 8, p. 1983.
- Перепечкин Л. П. Дис. на соискание уч. ст. докт. техн. наук. Мытищи: ВНИИВ-проект, 1978.
- Hansen C. M. Industr. Engng Chem. Product. Res. and Development, 1969, v. 8, № 1, p. 2.
- Tanny G. B. J. Appl. Polymer Sci., 1974, v. 18, № 7, p. 2149.
- Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976. 416 с.
- Папков С. П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М.: Химия, 1971. 363 с.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
11.III.1982

STUDY OF THE PROCESS OF FORMATION OF CAPILLARIES WITH SELECTIVELY PERMEABLE WALLS

Perepechkin L. P., Sobakin V. G., Budnitskii G. A.,
Biber B. L., Baibakova Z. V., Rud'ko L. V.,
Kutnova R. K., Yefimova S. G., Sokira A. N.

Summary

The process of formation of asymmetric capillary membranes has been studied. The structure and properties of these membranes are shown to depend on the composition of initial solution, the rate of partial evaporation of solvent and composition of setting bath.