

УДК 541.64:547.458.81:546.212

ВЛИЯНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРАТЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ПАРАМИ ВОДЫ НА СВОЙСТВА ЕЕ ГИДРОГЕЛЕЙ

Рудман А. Р., Еремеев В. Б., Венгерова Н. А.,
Эльцефон Б. С.

Рассмотрена проблема взаимодействия гидратцеллюлозы с водой в паровой и жидкой фазе на примере гидратцеллюлозных мембран с разрыхленной структурой. Показано, что в условиях повышенной влажности наблюдается тенденция к докристаллизации гидратцеллюлозы, что приводит к уплотнению структуры вследствие образования новых физических узлов и меняет соотношение свободной и связанной воды в геле в сторону уменьшения количества свободной воды. Следствием является уменьшение проницаемости мембран по воде и растворенным в ней веществам.

Целлюлозные материалы в связи с их широкой распространностью до настоящего времени остаются предметом пристального внимания. Разработка, промышленное освоение и внедрение в клиническую практику отечественных гидратцеллюлозных мембран для гемодиализа потребовали глубокого изучения свойств гидрогелей гидратцеллюлозы. Подобного рода мембранны получают известными методами регенерации целлюлозы, существенно разрыхляя структуру полимерной матрицы для придания им высокой водопроницаемости и проницаемости в отношении растворенных веществ [1]. В сухом состоянии гидратцеллюлозные мембранны представляют собой пленки из сильно пластифицированного глицерином полимера. После помещения пленки в воду, набухания и образования гидрогеля проявляются ее мембранные свойства: высокая проницаемость и селективность, которые существенно зависят от изменений в структуре, заложенной при формировании пленки.

Изучению взаимодействия гидратцеллюлозы в мемbrane с парами воды и его влиянию на свойства гидрогеля, образующегося при набухании в жидкой фазе, посвящена настоящая работа. Представляло интерес также связать транспортные свойства мембран со структурой гидрогелей гидратцеллюлозы при изменении влажности окружающей среды в процессе хранения пленки.

В работе использованы промышленно выпускаемые гидратцеллюлозные мембранны: Купрофан («Энка», ФРГ; толщина в сухом состоянии 11 мкм, содержание глицерина 14%); Диацелл (ТУ 6-06-И75-85; 14 мкм, 20% глицерина); Ультрацелл (опытная; 15 мкм, 25% глицерина).

Исходные образцы Купрофана были получены при относительной влажности φ 35–38%, а Диацелла и Ультрацелла при 40–45%.

Относительную влажность окружающей среды φ (%) задавали с помощью стандартных водно-солевых растворов в эксикаторах, в которые помещали образцы гидратцеллюлозы, пластифицированной глицерином, на 48 ч при $22 \pm 2^\circ$.

При изменении относительной влажности окружающей среды для сухих мембранны контролировали содержание воды, толщину пленки, для гидрогелей – степень набухания, изменение линейных размеров, количество свободной и связанной воды, модуль упругости и индекс кристалличности.

Изучали транспортные характеристики гидрогелей, определяя константу диффузии проницаемости по витамину B_{12} и гидравлическую проницаемость при 37° , как описано в работе [2]. Перед измерением характеристик гидрогеля мембранны замачивали в течение 1 ч в воде при 20 – 22° , немедленно перенося образец из эксикатора с определенной влажностью воздуха в воду. Степень набухания гидрогелей гидратцеллюлозы изучали весовым методом и рассчитывали по формуле $S = (m_n - m_0)/m_0$, где m_n и m_0 – масса набухшего и высушеннего образцов соответ-

ственno. Состояние воды (т. е. свободную и связанную воду) в геле определяли методом ДСК с помощью прибора ДСМ-2. Образцы геля, отмытого от пластификатора, массой 10–70 мг замораживали до -30° , а затем нагревали со скоростью 6,25 или 3,125 град/мин до 30° . Рассчитывали количество свободной воды в мемbrane, принимая значение стандартной теплоты плавления льда $\Delta H=79,7$ кал/г. Количество связанной с матрицей геля воды (незамерзающей) находили по разности между общим содержанием воды в геле и содержанием свободной воды. Толщину пленок и гелей замеряли с помощью толщиномера модели 16857 фирмы «Карл Франк» (ФРГ). Модуль упругости набухших гелей E определяли на динамометре настольном ДУ-20В фирмы «Адамель Ломаржи» (Франция). Образцы размером 50×5 мм вырезали параллельно и перпендикулярно оси вытяжки мембраны. Скорость растяжения 10 мм/мин. Содержание воды в «сухих» гидратцеллюлозных пленках W определяли весовым методом и рассчитывали по формуле

$$W = \frac{m - m_{\text{гц}} - m_{\text{гл}}}{m_{\text{гц}} + m_{\text{гл}}},$$

где m – масса мембраны; $m_{\text{гц}}$ – масса гидратцеллюлозы в мемbrane; $m_{\text{гл}}$ – масса глицерина в мемbrane. При изучении структуры ИК-спектры записывали на UR-20. Индекс кристалличности α рассчитывали по методике [3], используя интенсивность полос поглощения 1375 и 2900 см $^{-1}$ по формуле $\alpha=D_{1375}/D_{2900}$, где D – оптическая плотность соответствующей полосы [4]. Дифрактограммы записывали на приборе ДРОН-ЗМ¹.

Явления взаимодействия целлюлозных волокон с парами воды хорошо изучены в связи с их применением в качестве пряжи для изготовления текстиля [5]. Для гидратцеллюлозных пленок, выполняющих роль мембраны, исследование водопоглощения из паровой фазы приобретает особо важное значение для понимания изменения транспортных характеристик в процессе хранения и эксплуатации.

В первую очередь необходимо изучить сорбционные явления в таких системах. На рис. 1 представлены изотермы сорбции и десорбции паров воды пленками гидратцеллюлозы, пластифицированными глицерином (изотермы сняты при $20 \pm 1^\circ$). Поскольку условиями получения гидратцеллюлозных мембран являются $T=20 \pm 1^\circ$ и $\varphi=35-38\%$ для Купрофана и 40–45% для Диацелла и Ультрацелла, то кривые сорбции получены в интервале $50 < \varphi < 100$ для Диацелла и Ультрацелла и $40 < \varphi < 100$ для Купрофана, а кривые десорбции во всем интервале реализуемой влажности. При анализе полученных закономерностей следует отметить резкое увеличение содержания воды при влажности более 80% в случае сорбции и резкое падение кривых десорбции при тех же значениях φ , а также гистерезисный характер процесса.

Подобное поведение гидратцеллюлозных мембран при взаимодействии с парами воды можно объяснить тем, что на первом этапе при малых значениях относительной влажности, а следовательно, и малых значениях парциального давления паров воды происходит их диффузия в полимерную матрицу. Затем с увеличением давления паров вода проникает в межфибрillярное пространство, при этом реализуется капиллярная конденсация, что и приводит к резкому возрастанию значений W (рис. 1, кривые 1, 3, 5). Аналогичную картину наблюдали в работе [5] для вискозных волокон. У мембраны Купрофан наблюдается более пологая кривая сорбции (кривая 1), чем у мембраны Диацелл (кривая 3) и особенно Ультрацелл (кривая 5). Это свидетельствует, по-видимому, о более гомогенной структуре матрицы целлюлозы, получаемой регенерацией из медно-аммиачного комплекса, что находится в соответствии с электронно-микроскопическими данными Джейма и Бальсера [6]. Наши данные по изучению образцов мембран методом растровой электронной микроскопии позволяют сделать вывод о том, что для мембраны Ультрацелл характерна более крупнопористая структура, чем для мембран Диацелл и Купрофан [7].

Кривые десорбции паров воды находятся выше кривых адсорбции особенно в области $\varphi > 80\%$ (рис. 1, кривые 2, 4, 6), что связано с капиллярным удерживанием влаги. Данные по адсорбции при малых значениях водопоглощения, представленные на рис. 1, были перестроены в коорди-

¹ Авторы благодарят Н. Н. Кузьмина за снятие дифрактограмм.

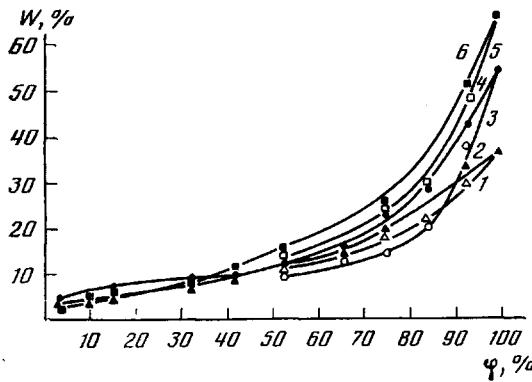


Рис. 1

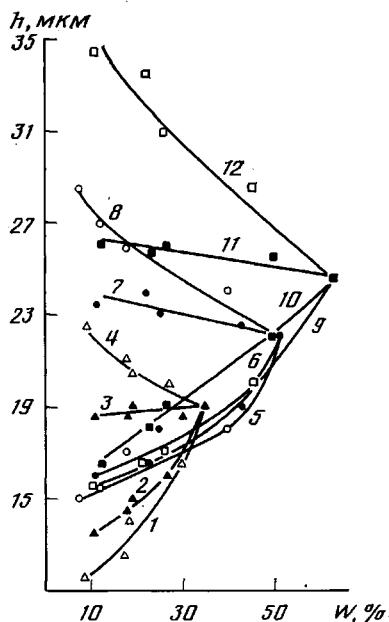


Рис. 2

Рис. 1. Изотермы сорбции (1, 3, 5) и десорбции (2, 4, 6) паров воды мембранами Купрофан (1, 2), Диацелл (3, 4) и Ультрацелл (5, 6)

Рис. 2. Зависимость толщины h набухающей в парах воды пленки (1, 2, 5, 6, 9, 10) и соответствующего ей геля (3, 4, 7, 8, 11, 12) от содержания воды в исходной пленке при сорбции воды пленкой (1, 5, 9, 4, 8, 12) и при ее десорбции (2, 6, 10, 3, 7, 11) для мембран Купрофан (1-4), Диацелл (5-8) и Ультрацелл (9-12)

натах уравнения БЭТ для определения так называемой водной поверхности пленок. Истинную поверхность гидратцеллюлозных пленок можно рассчитывать, используя сорбат, который не взаимодействует с целлюлозой, однако величина водной поверхности для разных пленок, но полученная в одинаковых условиях, может служить мерой разрыхленности структуры гидратцеллюлозы. Водная поверхность для мембран Диацелл и Купрофан составляла 120 и 140 м²/г соответственно, тогда как для мембранны Ультрацелл 260 м²/г. Таким образом, подтверждается вывод о более разрыхленной структуре мембранны Ультрацелл по сравнению с мембранными Купрофан и Диацелл.

Поглощение влаги, естественно, увеличивает толщину пленки гидратцеллюлозы, что представлено на рис. 2 для образцов всех изученных мембран кривыми 1, 5 и 9. Пленки не восстанавливают свою первоначальную толщину при десорбции влаги после максимального ее поглощения (рис. 2, кривые 2, 6 и 10).

В процессе набухания в жидкой фазе при 20° образца с содержанием воды ~10% его толщина увеличивается в ~2 раза. Однако дальнейшая сорбция воды исходной пленкой приводит к тому, что толщина соответствующего геля уменьшается (рис. 2, кривые 4, 8 и 12). Десорбция влаги после максимального ее поглощения исходной пленкой не приводит к восстановлению толщины соответствующего геля (рис. 2, кривые 3, 7 и 11). Его толщина остается на минимальном уровне, задаваемом максимальным поглощением влаги из паровой фазы. При этом отметим, что у геля и исходной пленки, выдержанной при 100%-ной влажности, т. е. с максимальным W , толщины равны (рис. 2). Толщина геля может служить мерой его набухаемости, так как изменение объема геля за счет изменения других линейных размеров мало.

Описанное выше поведение пленок гидратцеллюлозы при набухании в парах воды при разных значениях относительной влажности и существование гистерезисных явлений при высушивании свидетельствуют о существенной неравновесности исходной структуры полимерной матрицы

гидратцеллюлозы и необратимости процессов, протекающих при взаимодействии с водой. Таким образом, процесс набухания гидратцеллюлозных мембран в воде идет до квазиравновесного состояния. Поглощение паров воды пленками гидратцеллюлозы приводит, как видно, к существенному сжатию их геля по сравнению с исходным состоянием (рис. 2). При этом структура геля претерпевает необратимые изменения.

Основываясь на представленных данных, можно предположить, что сорбированная вода действует на гидратцеллюлозу как пластификатор и существенно понижает ее температуру стеклования. Система переходит в высокоэластическое состояние, в котором цепи обладают достаточной подвижностью между ними могут возникать дополнительные водородные связи. Этим обстоятельством, по-видимому, обусловлена тенденция к докристаллизации, как это следует из таблицы, где представлены данные

Индекс кристалличности различных целлюлозных мембран

Мембрана	Значения индекса кристалличности * по данным	
	ИК-спектров	дифрактографии
Купрофан	0,875/0,91	0,56/0,66
Диацелл	0,72/0,85	0,54/0,55
Ультрапелл	0,8/0,81	0,54/0,66

* В числителе данные при относительной влажности 52, в знаменателе — при 100%.

по дифрактографии и ИК-спектроскопии, которые позволяют сделать заключение об изменении степени кристалличности. Существенную информацию о возникновении дополнительных узлов в сетке геля гидратцеллюлозы можно также получить из анализа деформационно-прочностных кривых, а именно по изменению начального модуля при растяжении. Однако только этими фактами трудно объяснить столь значительное сжатие геля при набухании, наблюдающееся при повышении исходной влажности (рис. 2). Процессу докристаллизации, по-видимому, сопутствуют также изменения в аморфных областях полимерной матрицы и уменьшение порового пространства. Об упорядочении структуры в аморфных областях можно судить по возрастанию начального модуля геля гидратцеллюлозы в зависимости от содержания влаги, поглощенной пленкой, до ее набухания в водной среде (рис. 3). Это обстоятельство — следствие увеличения числа физических узлов сетки в аморфной области.

О структурных изменениях гидрогелей гидратцеллюлозы, связанных с уменьшением порового пространства, свидетельствуют результаты измерения количества и состояния воды в них. На рис. 4 для гидрогеля мембранны Диацелл представлено изменение общей набухаемости, а также содержания свободной и связанной воды при адсорбции влаги исходной пленкой. Из рисунка следует, что при росте количества поглощенной влаги общая набухаемость и содержание свободной воды падает, а связанной — практически не меняется. Поскольку все понижение набухания геля реализуется за счет уменьшения свободной воды, которая занимает поровое пространство, можно с уверенностью говорить о его заметном уменьшении и об уплотнении структуры геля. Этим же обстоятельством, по-видимому, можно объяснить контракцию геля и гистерезисные явления при сорбции и десорбции влаги, которые были рассмотрены выше. Из рисунков видно, что при адсорбции влаги исходной пленкой падает как гидравлическая, так и диффузионная проницаемость соответствующего геля (рис. 5, кривые 2, 4). Десорбция влаги не приводит к восстановлению проницаемости гелей (рис. 5, кривые 1, 3). Таким образом, транспортные свойства гелей весьма чувствительны к их структурным изменениям.

Анализ полученных данных позволяет заключить, что при получении гидратцеллюлозных мембран достигалась весьма разрыхленная неравновесная структура, которая закреплялась при сушке гель-пленки. При по-

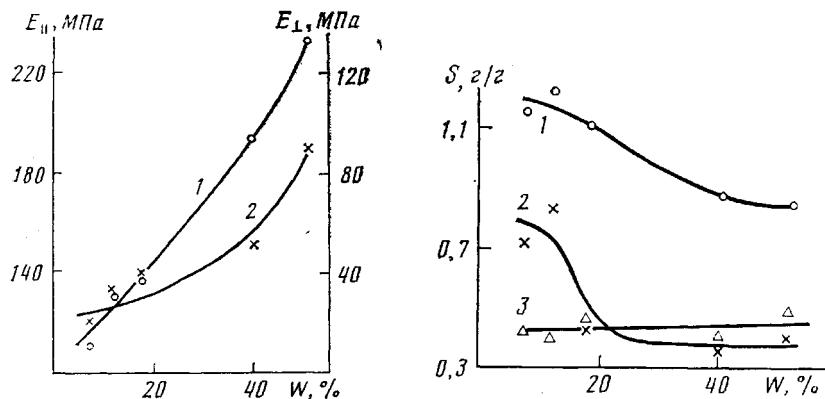


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость модуля упругости набухшей мембраны Диацелл в продольном E_{\parallel} (1) и поперечном E_{\perp} (2) направлениях от содержания влаги в исходной пленке при сорбции ею влаги

Рис. 4. Зависимость степени набухания (1), содержания свободной (2) и связанный (3) воды в геле мембраны Диацелл от содержания воды в исходной мембране при сорбции ею влаги

Рис. 4

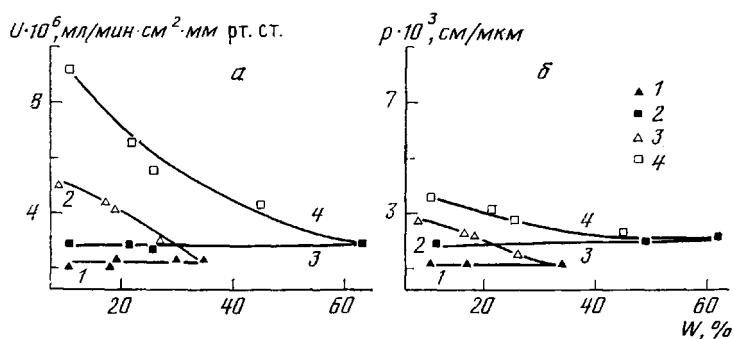


Рис. 5. Изменение гидравлической проницаемости U (а) и константы диялизной проницаемости P (б) от содержания влаги в исходных мембранных при адсорбции влаги (2, 4) и при ее десорбции от максимального поглощения (1, 3). 1, 2 – Купрофан, 3, 4 – Ультрацелл

глажении пленкой гидратцеллюлозы паров воды происходит пластификация, температура стеклования понижается. В этих условиях гидратцеллюлоза получает возможность докристаллизовываться и уплотняться в аморфных областях, что приводит к сжатию структуры и уменьшению порового пространства. Вследствие этого понижаются транспортные характеристики мембран, что существенно при использовании гидратцеллюлозных пленок в качестве мембран, например, для гемодиализа. Полученные результаты оказались полезными для определения условий эксплуатации и хранения гидратцеллюлозных мембран для гемодиализа.

ЛИТЕРАТУРА

- Гетце К. Производство вискозных волокон М., 1972. С. 522.
- Бенгерова Н. А., Высотина Т. А., Селина Т. М., Тарасова Т. Н., Эльцефон Б. С., Рейфман Л. С., Гомолицкий В. Н. // Хим.-фарм. журн. 1980. № 7. С. 82.
- Hermans P. H., Weidinger A. // J. Appl. Phys. 1948. V. 19. № 5. P. 491.
- Nelsen M. I., O'Konnor R. T. // J. Appl. Polymer Sci. 1964. V. 8. № 3. P. 1325.
- Папков С. П., Файнберг Э. З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М., 1976. С. 232.

6. Jayme G., Balser K. // Paper. 1967. B. 21. S. 678.
7. Венгерова Н. А., Эльцефон Б. С., Шилохвост В. П., Снегирева Н. С., Высотина Т. А., Старостина О. П., Рябченко А. С., Ирклей В. М. // Хим.-фарм. журн. 1980. № 7. С. 80.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт медицинских полимеров

Поступила в редакцию
5.V.1986

EFFECT OF INTERACTION OF CELLULOSE HYDRATE WITH WATER
VAPORS ON PROPERTIES OF ITS HYDROGELS

Rudman A. R., Eremeev V. B., Vengerova N. A., El'tsefon B. S.

S u m m a r y

Interaction of cellulose hydrate with water in vapor and liquid phases has been studied for cellulose hydrate membranes having the loosened structure. For elevated humidity the postcrystallization of cellulose hydrate is observed resulting in increase of the structure density because of formation of new physical crosslinks. The ratio of free and bound water in a gel is changed – the amount of free water is decreased and as a result the permeability of membranes towards water and compounds dissolved in water is decreased.