

УДК 541.64:539.2:547.458.81

© 1989 А. В. Бильдюкович, В. И. Торгашов, Е. В. Герт,
Ф. Н. Капуцкий

ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ МЕМБРАН ИЗ РЕГЕНЕРИРОВАННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Уточнена и экспериментально подтверждена предложенная ранее схема формирования пористой структуры мембран для ультрафильтрации из растворов целлюлозы в ДМФА, содержащем оксид азота (IV). Схема предусматривает образование анизотропной пленки вследствие различной кинетики фазового распада поверхностных и глубинных слоев раствора на стадии предформования. Непосредственной причиной фазового разделения формовочного раствора является изменение химического состава пленкообразующего полимера.

Ранее при получении мембран из растворов целлюлозы в ДМФА, содержащем оксид азота (IV), отмечено аномальное изменение характеристик мембран в зависимости от продолжительности предформования [1]. Установлено, что при выдерживании формовочного раствора на воздухе основным фактором, определяющим характер его фазового распада и структуру формирующейся мембранны, является поглощение раствором влаги из газовой фазы. Мембранны, сформованные в условиях повышенной влажности воздуха, обладают анизотропной структурой с активным слоем, обращенным к границе раствор — воздух, и характеризуются более высокими значениями производительности и задерживающей способности по сравнению с изотропными пленками, полученными без предформования (таблица). В соответствии с теорией просеивания [2], увеличение задерживающей способности мембран предполагает уменьшение среднего размера пор, что должно приводить при прочих равных условиях к соответствующему уменьшению водопроницаемости. С целью установления причин одновременного возрастания этих характеристик для исследуемых систем проведено дальнейшее изучение растворов целлюлозы в смесях органический растворитель — оксид азота (IV) и процессов, протекающих при их переработке в мембранны.

Экспериментальная процедура приготовления формовочных растворов, получение мембран и оценка их фильтрационных характеристик описаны ранее [1].

Регистрацию ИК-спектров поглощения растворов целлюлозы в системах ДМСО — оксид азота (IV) и ДМФА — оксид азота (IV) проводили на спектрофотометре «Specord IR-75» (ГДР) с использованием специально изготовленных кювет из металлического германия, устойчивых в данных средах.

Для приготовления растворов использовали микрокристаллическую целлюлозу марки LT (ЧССР), тщательно высушенные и очищенные органические растворители. Оксид азота (IV) предварительно доокисляли током кислорода и перегоняли над пятиокисью фосфора. Использовали фракцию с температурой кипения 21,2—21,5°.

При получении полимерных мембран возникает необходимость хотя бы качественного понимания причин и условий, обеспечивающих определенную кинетику и характер фазового разделения формовочного раствора. Это предполагает в данном случае детальное знание механизма перевода целлюлозы в растворенное состояние. Опубликованные в литературе сведения, касающиеся процесса растворения целлюлозы в органических жидкостях, содержащих оксид азота (IV), противоречивы. Считается [3], что растворение целлюлозы происходит в результате ее химического взаимодействия с оксидом азота (IV) с образованием нитрита целлюлозы. При этом органический растворитель (ДМСО, ДМФА и т. п.) наряду с растворением нитрита связывает образующуюся азотную кислоту, что способствует этерификации целлюлозы.

Альтернативная точка зрения, высказанная Фоулером [4] и в последствии в различных модификациях встречающаяся у других авторов [5,

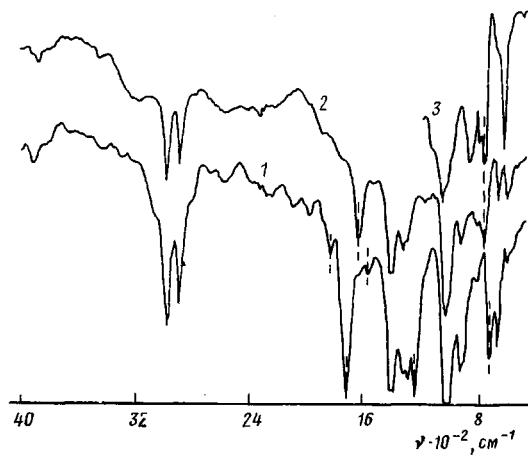


Рис. 1

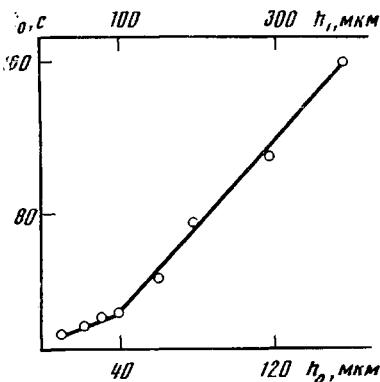


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры поглощения: 1 — исходная растворяющая смесь ДМСО : оксид азота (IV) = 73 : 17 вес.%; 2 — раствор целлюлозы в ДМСО — оксид азота (IV) (10 : 73 : 17 вес. %); 3 — раствор целлюлозы в ДМФА — оксид азота (IV) (10 : 73 : 17 вес. %)

Рис. 2. Зависимость времени застудневания от толщины слоя раствора целлюлозы h_1 ; h_2 — толщина конечной мембранны

6], предполагает отсутствие химического взаимодействия между целлюлозой и оксидом азота (IV), а перевод целлюлозы в растворенное состояние объясняется образованием тройного комплекса целлюлоза — органический растворитель — оксид азота (IV). В настоящее время вопрос о том, существует ли целлюлоза в данных средах в химически немодифицированном состоянии или в виде производного, остается открытым [7].

С целью выяснения причин растворения целлюлозы проведено ИК-спектроскопическое изучение растворов целлюлозы в системах ДМСО — оксид азота (IV) и ДМФА — оксид азота (IV). Полученные спектры приведены на рис. 1.

Как следует из рисунка, в спектре раствора целлюлозы в ДМСО — оксид азота (IV) отсутствует характерная для валентных колебаний гидроксильных групп полоса поглощения в области 3100—3500 cm^{-1} , отчетливо проявляются полосы поглощения при 1650 и 780 cm^{-1} , что соответствует валентным колебаниям связей O—N и N=O в органических нитритах [8]. Сопоставление спектров растворяющей смеси и раствора целлюлозы свидетельствует о том, что после растворения целлюлозы (при мольном отношении целлюлоза:оксид азота (IV)=1:3) полностью исчезают полосы поглощения 1840, 1730, 1580, 1260 и 740 cm^{-1} , соответствующие оксиду азота (IV) в ДМСО.

В спектре раствора целлюлозы в ДМФА — оксид азота (IV) также наблюдается характерное для нитритов поглощение в области 780 cm^{-1} (рис. 1, кривая 3).

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что растворение целлюлозы в системе органический растворитель — оксид азота (IV) про-

**Изменение свойств мембран (проницаемости G и задерживания R)
в зависимости от условий предформования — продолжительности
предформования T и относительной влажности воздуха z**

$T, \text{ с}$	$z, \%$	$G, \text{ л}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$	$R, \%$	$T, \text{ с}$	$z, \%$	$G, \text{ л}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$	$R, \%$
5	10	20.5	56	5	56	20.5	56
180	10	22.5	58	180	56	42.0	96
600	10	21.0	58	600	56	40.7	95

Примечание. Состав формовочного раствора целлюлоза : N_2O_4 : ДМФА = 6 : 13,8 : 80,2 вес. %.

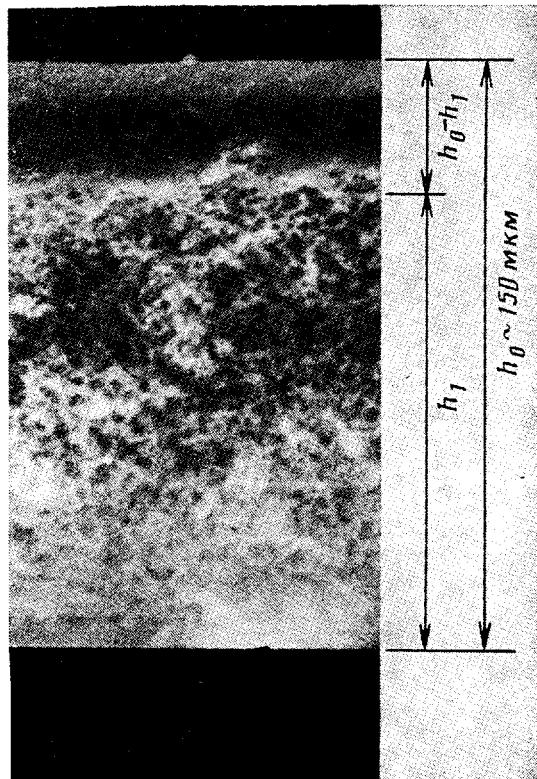


Рис. 3. Поперечный срез целлюлозной мембраны

текает через образование ее нестабильного азотно-кислого эфира. Это хорошо согласуется с установленной возможностью получения высокозамещенных нитритов целлюлозы при гетерогенном нитрозировании целлюлозы растворами оксида азота (IV) в ДМФА, ДМСО и других растворителях [9].

Приведенные данные о механизме растворения целлюлозы позволяют нам глубже раскрыть и детализировать предложенную ранее схему формирования пористой структуры ультрафильтрационных мембран, получаемых из растворов целлюлозы в ДМФА – N_2O_4 .

При погружении тонкого слоя формовочного раствора без предварительного выдерживания на воздухе в водную осадительную ванну омыление азотисто-кислого эфира целлюлозы происходит практически одновременно по всей толщине полимерного раствора. Подтверждением этому могут служить результаты опытов, описанные в работе [10], свидетельствующие о чрезвычайно низкой устойчивости нитритов целлюлозы к гидролизу.

При выдерживании раствора на воздухе быстрое омыление нитрита и соответственно осаждение целлюлозы имеет место только в поверхностных слоях раствора; распад на фазы в объеме раствора замедлен из-за уменьшения скорости сорбции и, как следствие, диффузии в объем поглощенной влаги. В этом случае, исходя из нуклеационного механизма разделения фаз, следует ожидать уменьшения количества и увеличения размеров зародышей структурообразования [11], что приводит к образованию системы крупных пор, отвечающей субструктуре мембранны.

Непосредственное количественное определение динамики сорбции влаги воздуха в случае исследуемых систем затруднено из-за одновременно протекающего испарения оксида азота (IV). В связи с этим для подтверждения высказанного предположения о различной скорости омыления нитрита целлюлозы и соответственно фазового распада в поверхностных и глубинных слоях раствора изучено влияние толщины пленки раствора на скорость его застудневания при выдерживании на воздухе.

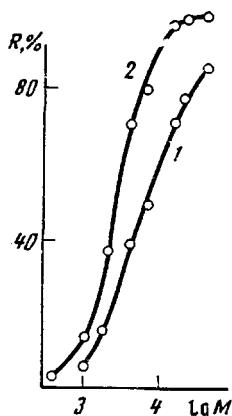


Рис. 4

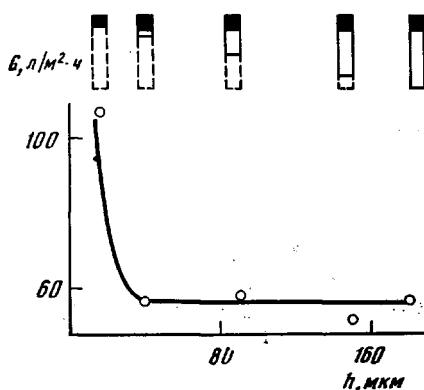


Рис. 5

Рис. 4. Кривые задерживания R целлюлозных мембран, полученных без предформования (1) и с предварительным выдерживанием раствора на воздухе (2)

Рис. 5. Зависимость водопроницаемости G мембран от их толщины. В верхней части рисунка схематично показано изменение размеров активного слоя (заштрихованный участок) и субструктуры мембран в зависимости от их толщины

Цель проведения подобных исследований состоит в том, что в случае справедливости приведенной выше схемы, на кривой время застудневания t_0 — толщина раствора h должен наблюдаться излом в результате уменьшения скорости желатинизации полимерного раствора по достижении некоторой предельной толщины, отвечающей активному слою конечной мембранны.

Как видно из рис. 2, такой излом действительно имеет место. Из рисунка следует также, что толщина активного слоя составляет ~ 40 мкм, что подтверждается результатами электронно-микроскопических исследований (рис. 3).

Различия задерживающей способности мембран, полученных без предформования и с предварительным выдерживанием раствора на воздухе, объясняются в данном случае с позиций двухпористой модели мембран, предложенной в работе [12]. Фазовое разделение формовочного раствора под действием влаги воздуха приводит, на наш взгляд, к формированию более однородной структуры поверхностного слоя мембран по сравнению с пленками, полученными без предформования. Иными словами, увеличение задерживания R происходит вследствие уменьшения количества крупных неселективных пор. Это положение подтверждается данными, приведенными на рис. 4. Как видно, кривая задерживания у мембран, полученных без предформования, имеет более пологий характер, что свидетельствует о более широком распределении пор по размерам по сравнению с анизотропной мембранны.

В свою очередь, исходя из закона Дарси [13]

$$G = \frac{K}{h} \frac{\Delta p}{\mu} \quad (1)$$

(K — коэффициент проницаемости пористого материала, h — толщина мембранны, Δp — перепад давления, μ — вязкость жидкости) нетрудно показать, что сопротивление анизотропной мембранны ниже по сравнению с изотропной

$$\frac{h_0 - h_1}{K_1} < \frac{h_0}{K_0}, \quad (2)$$

где h_0 — толщина изотропной мембранны, h_1 — толщина субструктуры анизотропной мембранны, K_1 — коэффициент проницаемости активного слоя, K_0 — коэффициент проницаемости изотропной мембранны. Справед-

ливость неравенства (2) обусловлена тем, что K_1 и K_0 в данном случае сопоставимы по величине, а $h_0 - h_1 < h_0$ (рис. 3). Следовательно, анизотропная мембрана должна обладать более высокой водопроницаемостью.

На основе развитых представлений находят объяснение экспериментальные данные по изменению производительности C мембран в зависимости от их толщины h (рис. 5). Поскольку основное сопротивление потоку через мембрану оказывает активный слой, уменьшение h с 40 до 15–29 мкм соответствует приблизительно двукратному снижению сопротивления, а следовательно, увеличению проницаемости мембраны. Дальнейшее увеличение толщины мембранны, как следует из схемы, также приведенной на рис. 5, происходит за счет изменения толщины крупнопористой подложки, не оказывающей существенного влияния на поток. Величина активного слоя при этом постоянна и не зависит от общей толщины пленки. Из полученных результатов следует, что термин «анизотропная мембрана» применим к исследуемым пленкам только тогда, когда их толщина превышает 40 мкм, в противном случае они являются изотропными.

Таким образом, проведенное исследование подтверждает высказанное ранее предположение об определяющей роли на формирование пористой структуры целлюлозных мембран процессов химической сорбции влаги из газовой фазы, обеспечивающих различный характер фазового распада поверхностных и глубинных слоев формовочного раствора. При этом непосредственной причиной разделения раствора на фазы является изменение химического состава пленкообразующего полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бильдюкович А. В., Гриншпан Д. Д., Капуцкий Ф. Н. // Коллоид. журн. 1983. Т. 14. № 4. С. 743.
2. Renkin E. M. // J. Gen. Physiol. 1954. V. 38. P. 225.
3. Hudson S. M., Cuculo J. A. // J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. 1980. V. 18. № 1. P. 1.
4. Fowler W. F., Jr., Unruh C. C., McGee P. A., Kenyon W. O. // J. Amer. Chem. Soc. 1947. V. 69. № 7. P. 1636.
5. Гриншпан Д. Д. Дис. ... канд. хим. наук. Минск: БГУ им. В. И. Ленина, 1978. 178 с.
6. Лайша Г. М., Шарков В. И. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 5. С. 999.
7. Голова Л. К., Куличихин В. Г., Папков С. П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 9. С. 1795.
8. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., 1965. С. 62.
9. Капуцкий Ф. Н., Торгашов В. И., Бильдюкович А. В., Герт Е. В. А. с. 1237672 СССР // Б. И. 1986. № 22.
10. Торгашов В. И., Бильдюкович А. В., Герт Е. В., Капуцкий Ф. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 8. С. 632.
11. Дубяга В. П., Перепечкин Л. П., Каталевский Е. Е. Полимерные мембранны. М., 1984. С. 96.
12. Michaels A. S. // Progress in Separation and Purification. N. Y., 1968. P. 297.
13. Брок Т. Мембранный фильтрация. М., 1987. С. 352.

Институт физико-органической
химии АН БССР

Поступила в редакцию
07.07.88

Научно-исследовательский институт
физико-химических проблем
Белорусского государственного
университета им. В. И. Ленина

A. V. Bil'dyukovich, V. I. Torgashov, Ye. V. Gert, F. N. Kaputskii

FORMATION OF THE POROUS STRUCTURE OF REGENERATED
CELLULOSE MEMBRANES

Summary

The proposed earlier scheme of formation of porous structure of membranes for ultrafiltration from cellulose colutions in DMFA containing nitrogen (IV) oxide has been refined and experimentally confirmed. This scheme includes the formation of an anisotropic film because of the difference in kinetics of phase degradation of surface and depth layers of the solution on the stage of preformation. The change of the chemical composition of the film-forming polymer is the immediate reason of phase separation of the forming solution.