

УДК 541.64:547.458.82

© 1990 г. Г. А. Полоцкая, Л. Д. Туркова, Ю. П. Кузнецов,
В. В. Нестеров

**ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТИ МЕМБРАН
ИЗ ДИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ
ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ**

На промышленной и лабораторной установках измерены диффузионные характеристики и характеристики проницаемости мембран из диацетата целлюлозы, пластифицированного ПЭГ-600. Рассчитаны корреляционные соотношения $\lg D$ от квадрата диаметра молекулы газа, позволяющие определить D для любого инертного газа без постановки эксперимента. Выявлено аномальное поведение мембран с содержанием ПЭГ-600 30–40% в отношении диффузии CO_2 , позволяющее рекомендовать мембранны такую композицию для высокоеффективного выделения CO_2 из газовых смесей. Показано, что переход к мембранам с асимметричной морфологией более чем на порядок увеличивает их производительность.

Производные целлюлозы – одни из первых полимерных материалов, из которых готовили мембранны для ультрафильтрации и обратного осмоса [1]. Представляет интерес попытка их использования и для целей газоразделения.

Жесткоцепной диацетат целлюлозы (ДАЦ) не относится к числу хороших газопроницаемых полимеров из-за наличия межцепенных водородных связей и малой подвижности скелета относительно шарнирных связей $-\text{C}-\text{O}-$. Мембранны на основе ДАЦ имеют достаточно высокий уровень селективности при разделении некоторых смесей; например, фактор разделения смеси CO_2-CH_4 равен 65 [2]. Известна также аномально высокая по сравнению с другими полимерами растворимость CO_2 в ДАЦ [3], что способствовало практическому использованию этого полимера в качестве асимметричных мембранны для очистки природного газа от примесей CO_2 [4].

Можно ожидать, что пластификация жесткоцепного ДАЦ гибкоцепными олигомерными добавками позволит получить газоразделительные мембранны с новыми свойствами.

Настоящая работа посвящена изучению газопроницаемости мембран из ДАЦ, модифицированного олигомерами ПЭГ.

Мембранны в виде тонких пленок толщиной 30–60 мкм отливали из 5%-ного раствора ДАЦ/ПЭГ в ацетоне на подложку с последующим высушиванием до постоянного веса. Величины коэффициентов диффузии D и газопроницаемости P оценивали хроматографическим методом на установке ПГД-01 [5] при постоянном перепаде давлений в 1 атм по обе стороны мембранны. Кроме того, использовали изготовленную в лаборатории установку на базе газового хроматографа ПАЙ-104 с диффузионной ячейкой (рис. 1).

Распределение потока газа-носителя предусматривает как продувку обеих камер измерительной ячейки по линиям I и II, так и обеспечивает регулируемый поток через сравнительную ячейку катарометра (линия III). Трехходовой кран K_2 обеспечивает поступление пенетранта, а шестиходовой кран K_3 возможность автономной калибровки установки при измерении проницаемости мембран.

Проверку работы лабораторной установки проводили при измерении D аргона в хорошо изученных мембранных из поливинилтриметилсила (ПВТМС). По данным работы [7], измеренная и рассчитанная величина D составляла соответственно $4,8 \cdot 10^{-7}$ и $5,1 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$. Величину D по данным измерений на лабораторной установке рассчитывали тремя способами

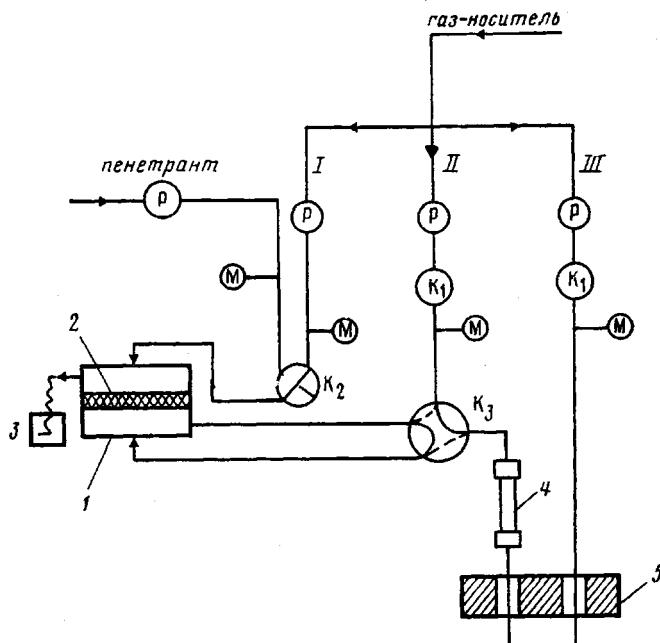


Рис. 1. Схема лабораторной установки: 1 – измерительная ячейка, 2 – испытуемая мембрана, 3 – барботер, 4 – колонка, 5 – детектор, Р – редуктор низкого давления, К₁ – краны тонкой регулировки, М – образцовый манометр, К₂ – трехходовой кран, К₃ – шестиходовой кран

ми: из наклона прямолинейного участка кривой [6], по характеристическим временам [5] и по формуле $D = 0,143 \cdot H^2 / (t_2 - t_1)$, где H – толщина мембраны, см; t_2 и t_1 – времена (с), соответствующие величинам диффузионного потока 0,7303 и 0,0740 от максимальной величины. Расчетные величины составили соответственно $4,4 \cdot 10^{-7}$; $0,83 \cdot 10^{-7}$; $4,8 \cdot 10^{-7}$ см²/с. Видно, что величина D , рассчитанная из экспериментальной кривой по приведенной формуле, лучше всего соответствует независимым данным [7].

Данные по проницаемости мембран из ПВТМС для Н₂ и СО₂ измерены

Таблица 1

Проницаемость мембраны из ПВТМС для Н₂ и СО₂

Пенетрант	$P \cdot 10^8$, см ³ ·см/см ² ·с·см Hg		
	на лабораторной установке	по данным работы [7]	
		найдено	вычислено
H ₂	1,7	2,0	2,5
CO ₂	1,4	1,9	1,6

Таблица 2

Значения коэффициентов D (см²/с) и P (см³·см/см²·с·см Hg)
для мембран из ДАЦ, модифицированных ПЭГ разной ММ

Состав мембраны	$D \cdot 10^8$	$P \cdot 10^{10}$	$D \cdot 10^8$	$P \cdot 10^9$
	аргон	гелий	аргон	гелий
ДАЦ+30% этиленгликоля	1,5	0,6	6,5	13,4
ДАЦ+30% триэтиленгликоля	0,5	1,7	9,0	1,7
ДАЦ+30% ПЭГ-600	0,9	2,3	15,3	1,5
ДАЦ+30% ПЭГ-1000	0,6	0,5	26,2	1,2
ДАЦ+30% ПЭГ-1500	2,0	0,5	25,2	2,3

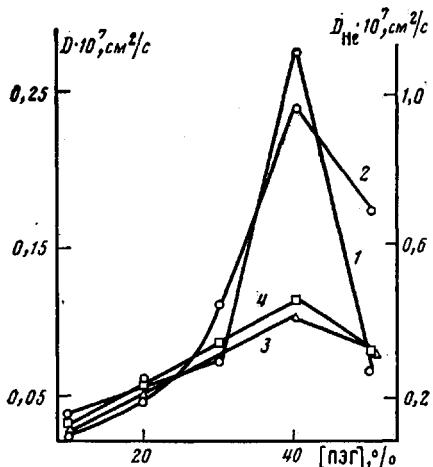


Рис. 2

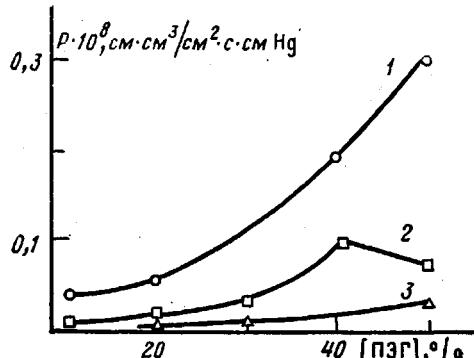


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость коэффициента диффузии от содержания ПЭГ-600 в мембране для He (1), CO₂ (2), Kr (3) и Ar (4)

Рис. 3. Зависимость коэффициента проницаемости от содержания ПЭГ-600 в мембране для CO₂ (1), Ar (2) и Kr (3)

ные на лабораторной установке и представленные в табл. 1, также хорошо коррелируют с результатами независимых измерений [7]. Было показано также, что воспроизводимость величин D и P , рассчитанных для одной и той же мембраны, при незначительных изменениях условий эксперимента составляла 2,5%.

В табл. 2 представлены данные по диффузии аргона и гелия в мембранных из ДАЦ с ПЭГ разной ММ, введенном в количестве 30 вес.%; там же приведены данные по проницаемости этих мембран для указанных газов. Определенных зависимостей D и P от ММ ПЭГ не наблюдается. Изучение различных композиций ДАЦ и ПЭГ показало, что с использованием ПЭГ-600 можно получить более эластичные, чем из ДАЦ, пленки с удовлетворительными физико-механическими характеристиками. Наличие для каждой из смесей одной температуры стекловидного состояния указывает на хорошую совместимость компонентов. Было изучено влияние доли ПЭГ-600 в мембране на величину D и P некоторых газов.

Результаты этих экспериментов представлены на рис. 2 и 3. Видно (рис. 2), что с увеличением доли ПЭГ от 10 до 30% величина D всех исследованных газов плавно растет вследствие пластифицирующего действия добавляемого ПЭГ. Характер зависимостей D аргона и криптона сохраняется и при дальнейшем увеличении ПЭГ до 40%, тогда как для He и CO₂ значения D аномально увеличиваются (в ~5 раз). Обнаруженный экспериментальный факт в отношении CO₂, с учетом известной повышенной растворимости CO₂ в ДАЦ [3] позволяет прогнозировать перспективное применение композиций с 30–40% ПЭГ в качестве мембран высокоселективного выделения CO₂ из газовых смесей. Последнее убедительно подтверждается и ходом зависимости P для CO₂ (рис. 3).

На основании данных, представленных на рис. 2, можно рассчитать по аналогии с работой [7] корреляционные зависимости $\lg D$ от квадрата эффективного диаметра молекул анализируемого газа. Такие корреляционные зависимости, приведенные на рис. 4, позволяют определить D неисследованных газов без постановки эксперимента для них. В частности, определенные из этих зависимостей величины D для O₂ и N₂ хорошо соответствовали значениям для этих газов, полученным в прямых экспериментах.

Для более точной оценки газоселективности полимерных мембран следует учитывать межмолекулярное взаимодействие полимера и пенетранта, как показано в работе [8]. Можно полагать, что для инертных газов вклад этого фактора менее значителен, чем для CO₂. Анализ транспортных свойств

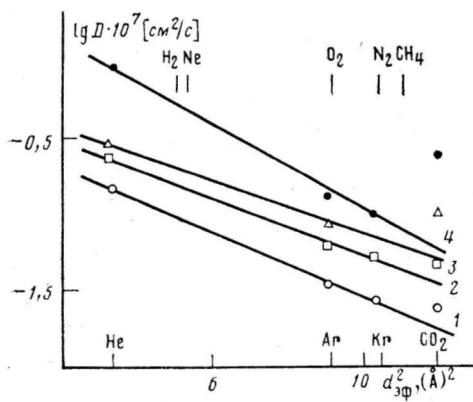


Рис. 4

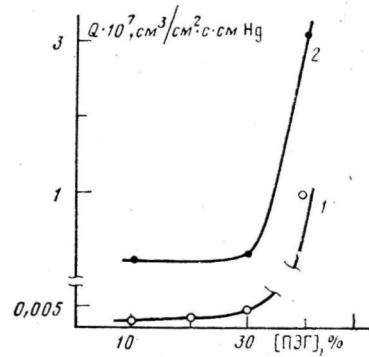


Рис. 6

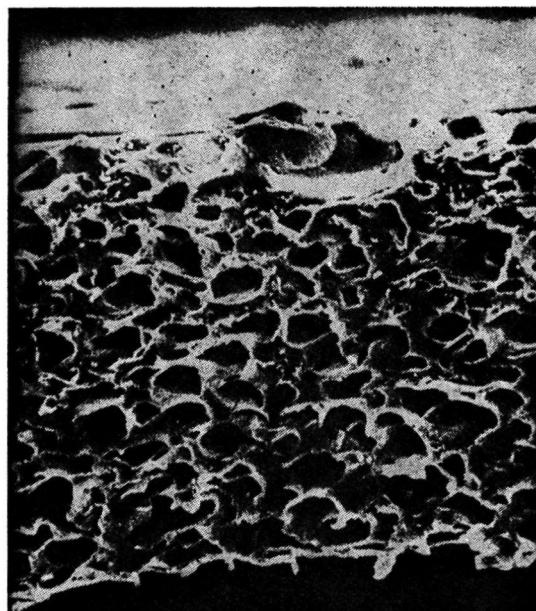


Рис. 5

Рис. 4. Корреляционные зависимости коэффициентов диффузии от диаметра молекул газа для мембран ДАЦ-ПЭГ с содержанием ПЭГ-600 10 (1), 20 (2), 30 (3) и 40% (4)

Рис. 5. Микрофотография поверхности низкотемпературного скола асимметричной мембранны ДАЦ-ПЭГ

Рис. 6. Влияние структуры на производительность гомогенных (1) и асимметричных мембранны из смеси ДАЦ-ПЭГ

мембран с учетом коэффициентов растворимости является предметом наших дальнейших исследований.

Важным фактором, определяющим возможность практического использования мембран, является повышение их производительности Q . Для решения этой задачи относительно изучаемых композиций был разработан способ получения мембран с асимметричной структурой. На рис. 5 показан поперечный скол такой мембранны, который состоит из пористого слоя и тонкого (~ 1 мкм) диффузационного слоя.

Из данных рис. 6 видно, что проницаемость асимметричных мембранны повышается с увеличением содержания ПЭГ в композиции и значительно выше, чем для гомогенной тонкой пленки. При этом уровень селективно-

сти асимметричных мембран, определенный для пар CO_2-O_2 , O_2-N_2 , аналогичен таковому для гомогенной пленки, что подтверждает наличие на поверхности мембран тонкого бездефектного слоя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kesting R. S. // Synthetic Polymeric Membranes. N. Y. 1985. P. 237.
2. Funken H. // Materials Science of Synthetic Membranes/Ed. by Lloyd D. R. Washington, 1985. P. 257.
3. Chern R. T., Koros W. J., Hopfenberg H. B., Stannett V. T. // Materials Science of Synthetic Membranes/Ed. by Lloyd D. R. Washington, 1985. P. 34.
4. Mazur W. H., Cham M. F. // Chem. Engng Progr. 1982. V. 78. № 10. P. 38.
5. Тепляков В. В., Евсеенко А. Л., Новицкий Э. Г., Дургарьян С. Г. // Пласт. массы. 1978. № 5. С. 48.
6. Pasternak R. A., Schimscheinur I. F., Heller J. // J. Polymer Sci. A-2. 1970. V. 8. P. 467.
7. Тепляков В. В., Дургарьян С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1498.
8. Гуль В. Е., Белавенцева Е. К. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 9. С. 716.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию:
22.12.88

G. A. Polotskaya, L. D. Turkova, Yu. P. Kuznetsov,
V. V. Nesterov

STUDY OF GAS PERMEABILITY OF CELLULOSE DIACETATE MEMBRANES PLASTICIZED WITH POLYETHYLENE GLYCOL

Summary

Diffusional and permeability characteristics of cellulose diacetate membranes plasticized with PEG-600 have been measured on industrial and laboratory plants. The correlational dependences of $\lg D$ on the square of the diameter of a gas molecule were calculated permitting to determine D for any gas without experimental studies. The anomalous behaviour of membranes containing 30-40% of PEG-600 towards CO_2 diffusion was observed permitting to recommend them for the high-effective separation of CO_2 from gaseous mixtures. The transition to membranes having the asymmetric morphology was shown to enhance more than one order their productivity.