

УДК 541.64:539.2

© 1990 г. М. Т. Брык, Р. Р. Нигматуллин, И. Д. Атаманенко,
Ю. П. Гомза, В. В. Шилов

**ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ
АЦЕТАЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МЕМБРАН РАЗЛИЧНОЙ
СТЕПЕНИ ОМЫЛЕНИЯ**

Методами малоугловой рентгенографии и сорбции паров инертного сорбата исследована пористая структура ультрафильтрационных ацетатцеллюлозных мембран и влияние на нее щелочного омыления. Установлено существование двухуровневой пористой структуры исследованных мембран. Омыление сопровождается уменьшением размера пор мембран, которое обусловлено увеличением числа узлов физической сшивки трехмерного сетчатого геля.

При исследовании пористой структуры полимерных мембран возникает ряд трудностей и ограничений, связанных с лабильностью надмолекулярной и макроскопической структур полимерных материалов [1]. Особые затруднения при препарировании образцов мембран для различных порометрических исследований возникают в случае мокрых мембран, высушивание которых ведет к необратимому разрушению их исходной макроскопической структуры [2]. Одним из методов, позволяющих удалить воду из мембраны при максимальном сохранении пористой структуры, является инклюидирование — замена воды, имеющей высокое поверхностное натяжение на границе с воздухом, последовательным рядом более легколетучих жидкостей, имеющих на границе с воздухом более низкое поверхностное натяжение, чем предыдущая жидкость, с последующим удалением растворителя при высушивании мембранны [3]. Пористая структура приготовленных таким образом образцов может быть исследована сорбционным методом с использованием в качестве сорбатов легколетучих жидкостей, в которых мембрана не набухает [4].

Различие электронной плотности воды ($344 \text{ е}/\text{nm}^3$) и ацетата целлюлозы (АЦ) ($334 \text{ е}/\text{nm}^3$ для АЦ со степенью замещения гидроксильных групп 2,62) обеспечивает достаточный рентгеновский контраст, который позволяет исследовать пористую структуру мембран на основе АЦ, содержащих воду, по данным рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами [5].

Использование различных методов для исследования пористой структуры полимерных мембран позволит получать наиболее достоверное описание их пористой структуры, исключив при этом проявление возможных артефактов каждого из методов. Исходя из этого, цель настоящей работы — исследование пористой структуры ультрафильтрационных АЦ-мембран и влияние на нее щелочного омыления с использованием сорбционного, рентгенографического и электронно-микроскопического методов.

В работе использовали ультрафильтрационные АЦ-мембранны УАМ-500 и УАМ-100 (НПО «Полимерсинтез», г. Владимир), омыление которых проводили со стороны рабочего слоя в буферной смеси при $\text{pH}=10$ и температуре 328 К [6].

Инклюидирование исходных и омыленных мембран осуществляли последовательной заменой воды на изопропиловый спирт и затем на гексан при двух-трехкратной обработке в соответствующем растворителе в течение 10 мин.

Сорбционные исследования проводили с использованием вакуумной сорбционной установки с кварцевыми спиральными весами Мак-Бена (чувствительность 0,16 мМ/мг) [7] с применением статического весового метода, основанного на определении равновесного количества сорбированного вещества по изменению веса сорбента. В сорбционной установке поддерживали температуру $298 \pm 0,2$ К. Для дости-

жения сорбционного равновесия образцы выдерживали в парах растворителя в течение 1 сут. В качестве инертного сорбата использовали гексан, степень набухания исходного АЦ в котором не превышает 0,1% [8]. Степень набухания АЦ в гексане при его омылении снижается. Сорбатом, вызывающим набухание АЦ, служила вода. Сорбционные исследования осуществляли на образцах инклюдированных мембран.

Малоугловые рентгенографические исследования пористой структуры мембран, набухших в воде, проводили на дифрактометре типа Кратка, снабженном монохроматором полного внутреннего отражения [9]. Дополнительную монохроматизацию излучения медного анода осуществляли с помощью никелевого фильтра. При съемке применяли режим автоматического шагового сканирования сцинтилляционного детектора. Для определения абсолютной интенсивности малоуглового рассеяния использовали стандартный образец Люполена [10]. Кривые малоуглового рассеяния обрабатывали с использованием комплекса программ, разработанных С. Фонком [11].

Изотермы сорбции гексана инклюдированными исходной и омыленными мембранными УАМ-500 имеют S-образный вид с сорбционным гистерезисом (рис. 1), на основании чего можно заключить, что в мембранах имеются поры самых различных размеров, но преимущественно с размерами 1,6–100 нм [1, 4]. Омыление мембран ведет к снижению величины равновесной сорбции гексана.

Как видно из рис. 2, дифференциальные кривые распределения пор по размерам (РПР), рассчитанные из изотерм десорбции, смещаются в область меньших размеров при увеличении глубины гидролиза мембран. Омыление мембран сопровождается снижением их суммарного объема W_0 и удельной поверхности пор $S_{уд}$ (табл. 1).

Интересно отметить, что для омыленных мембран со степенью замещения гидроксильных групп 2,21 и ниже рассчитать $S_{уд}$ не удается, так как сорбция гексана этими образцами характеризуется изотермами сорбции – десорбции с вогнутыми участками при низких давлениях паров гексана (рис. 1, кривые 3) [12]. В данном случае гидрофилизация мембраны при ее омылении ведет к тому, что энергия взаимодействия сорбат – сорбат становятся значительно выше, чем сорбент – сорбат.

Приведенные данные получены при исследовании инклюдированных образцов мембран, структура которых может несколько отличаться от структуры мембраны в ее исходном, мокром состоянии. В связи с этим представляет интерес исследование пористой структуры мембран, находящихся в равновесии с водой.

Кривые рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами исходной и омыленными мембранными, содержащими воду, имеют диффузный характер (рис. 3). Как видно из рис. 3, омыление мембран ведет к уменьшению уровня рассеянной интенсивности.

Степень кристалличности исходной АЦ-мембранны, определенная нами рентгенографически по методу Германса – Вейдингера [13], составила 56%, при этом, очевидно, кристаллиты АЦ сильно дефектны. Следовательно, на кривых рассеяния (рис. 3) имеется вклад рассеяния собственно двухфазной структурой полимерной матрицы и рассеяние, обусловленное распределением микропор в объеме образца.

Омыление мембран практически не изменяет (по крайней мере в области исследованных степеней модификации) интенсивности и углового положения кристаллических рефлексов на кривых широкоуглового рассеяния, т. е. степень кристалличности омыленных образцов близка к величине, характерной для исходной мембранны. Следовательно,

Таблица 1

Параметры пористой структуры исходной и омыленных мембран УАМ-500, определенные сорбционным методом

Мембрана	Степень замещения групп OH	$S_{уд} \cdot 10^{-4}$, $\text{м}^2/\text{кг}$	$W_0 \cdot 10^4$, $\text{м}^3/\text{кг}$
Исходная Омыленная	2,62	10,2	1,53
	2,57	9,4	1,39
	2,43	9,2	1,27
	2,39	5,8	1,25
	2,21	—	0,8

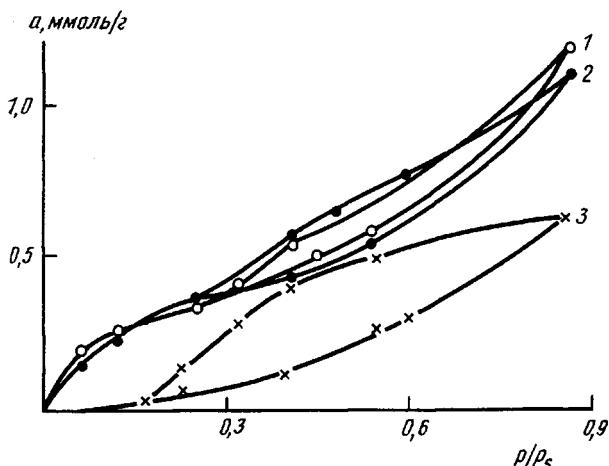


Рис. 1. Изотермы сорбции – десорбции паров *n*-гексана ион-клюидированными образцами исходной (1) и омыленных (2, 3) мембран УАМ-500. Здесь и на рис. 2 степень замещения ОН-групп АЦ: 2,62 (1), 2,57 (2) и 2,21 (3)

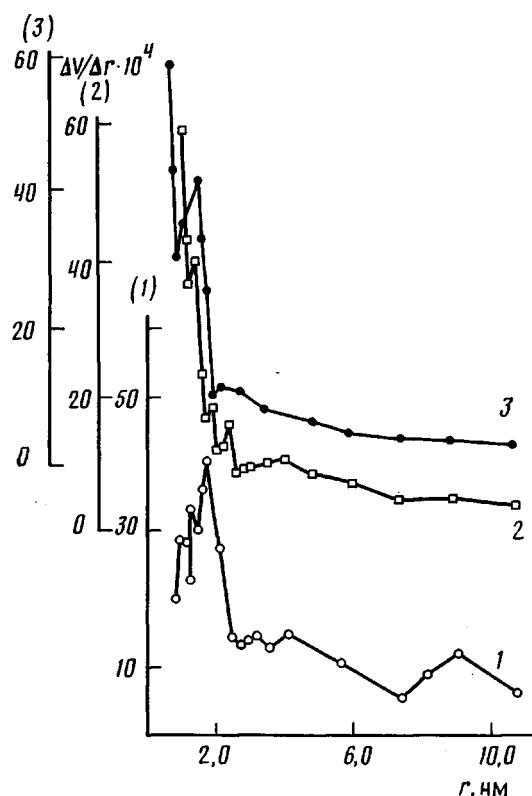


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения пор по размерам для исходной (1) и омыленных (2, 3) мембран УАМ-500

изменения малоуглового рассеяния образцами при их омылении связано главным образом с изменением пористой структуры, поэтому далее диффузное рассеяние интерпретируется в терминах микропор. Полученные экспериментальные данные после приведения их к единому рассеивающему объему, единой интенсивности первичного пучка и абсолютным единицам интенсивности подвергли машинной обработке, при этом использовали процедуры расчета функций корреляции $\gamma(r)$, функций РПР в предположении сферической формы пор, наиболее вероятных $D_{\text{н.в}}$ и

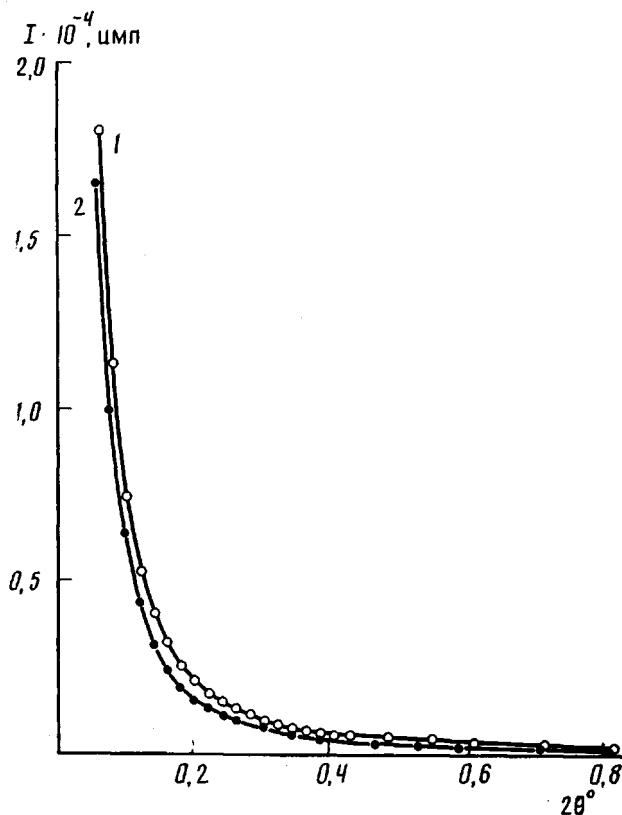


Рис. 3. Экспериментальные значения малоуглового рассеяния рентгеновских лучей исходной (1) и омыленной (2) мембранами УАМ-500. Здесь и на рис. 4-6 степень замещения ОН-групп АЦ: 2,62 (1), 2,3 (2)

средних D_{cp} размеров пор и среднего квадрата флюктуаций электронной плотности.

Как видно из рис. 4, омыление мембран сопровождается уменьшением доли крупных пор и увеличением доли мелких пор, при этом наиболее вероятные и средние диаметры пор сдвигаются в область меньших величин (табл. 2). Таким образом, данные малоугловой рентгенографии и сорбционных исследований по изменению РПР омыленных мембран находятся в качественном согласии.

Функции корреляции, определяемые из кривых малоуглового рассеяния, аналогичны для немодифицированных и модифицированных образцов мембран (рис. 5). До области радиальных расстояний порядка 15–20 нм наблюдается сравнительно резкий спад $\gamma(r)$, после которого ход кривой становится более плавным. Можно видеть, что омыление мембран приводит к небольшим, но заметным изменениям хода кривых.

Отсутствие интерференционных эффектов на кривых малоуглового

Таблица 2

Параметры пористой структуры исходной и омыленных мембран УАМ-500 по данным малоугловой рентгенографии

Мембрана	Степень замещения групп ОН	$D_{H.B}$	D_{cp}	Корреляционная длина, нм	
		нм		$l_c^{(1)}$	$l_c^{(2)}$
Исходная	2,62	4,4	10,0	13,4	25,3
Омыленная	2,57	4,4	10,0	12,2	24,7
	2,21	3,6	7,3	13,8	22,1

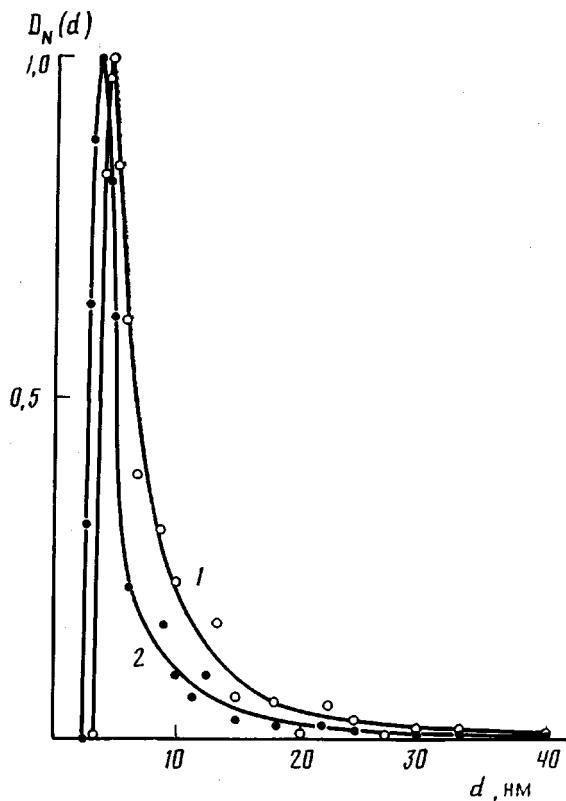


Рис. 4. Среднечисленные функции распределения пор по диаметрам исходной (1) и омыленной (2) мембран УАМ-500

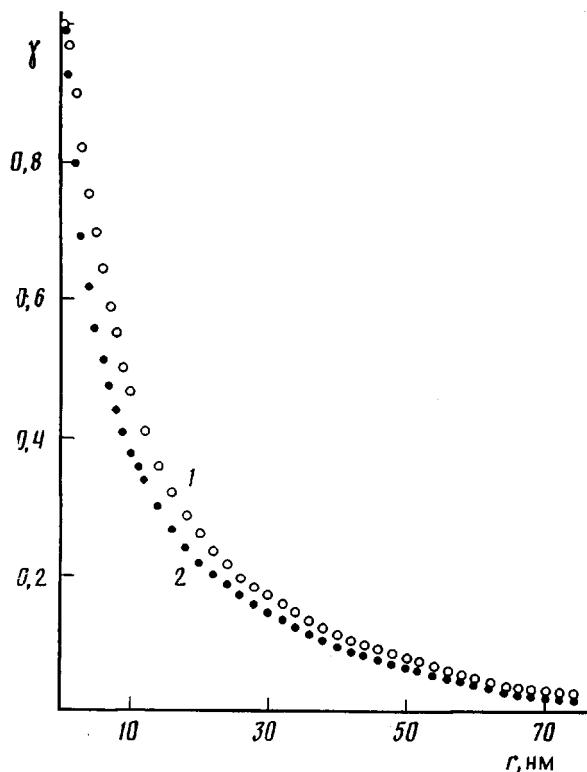


Рис. 5. Функции корреляции для исходной (1) и омыленной (2) мембран УАМ-500

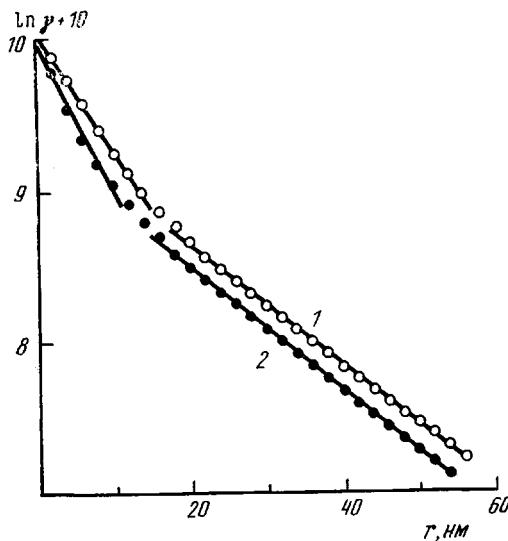


Рис. 6. Логарифмическая зависимость функции корреляции от радиуса для исходной (1) и омыленной (2) мембран УАМ-500

рассеяния позволяет рассматривать соответствующие им функции $\gamma(r)$ в приближении случайного распределения микрообластей гетерогенности. Известно [14], что в таком случае функцию $\gamma(r)$ можно представить в виде суммы взвешенных экспонент: $\exp(-r/l_c)$, где r — радиальное расстояние, l_c — так называемая корреляционная длина для таких микрообластей. Следовательно, анализируя зависимость $\ln \gamma(r) = f(r)$ по тангенсу угла наклона ее линейных участков, можно определить наиболее вероятные значения l_c . Зависимости $\ln \gamma(r) = f(r)$ для исходных и омыленных образцов характеризуются двумя линейными участками в области радиальных расстояний 0–15 и 15–55 нм (рис. 6).

Сопоставление характерных особенностей кривых РПР (рис. 2 и 4) и полученных при анализе функций корреляции значений l_c (табл. 2) свидетельствует о значительном различии соответствующих размерных характеристик. Обращает на себя внимание то, что наиболее вероятные диаметры пор исследованных мембран лежат в области 3,0–4,5 и 2,5–4,5 нм по данным малоугловой рентгенографии и сорбции паров гексана соответственно (рис. 4 и 2). Вместе с тем средний гидродинамический радиус пор мембранны УАМ-500 оценивается в 18 нм. Кажущиеся противоречия могут быть объяснены при анализе особенностей пористой структуры мембран, получаемых путем фазового распада растворов полимеров [2], а также особенностей используемых экспериментальных методик.

Сорбция паров *n*-гексана позволяет определять поры, диаметры которых лежат в пределах 2,0–22,0 нм. Используемая малоугловая камера дает возможность определять основные параметры пор микропористой структуры, размеры которых не превышают 80,0 нм (верхний предел зоны информации камеры) [9].

Электронно-микроскопические исследования скола инклюдированных УАМ-500 показали наличие ярко выраженной асимметрии пористой структуры с увеличивающимся размером пор при удалении от рабочего слоя мембранны. В ее подстилающих слоях имеются микропустоты размером от сотен нанометров до 30 мкм. Размеры этих пустот не могут быть отражены ни в РПР, определяемых обоими методами, ни в значениях l_c .

Таким образом, часть пористости исследованных мембран не может быть определена сорбционным и рентгенографическим методами. В связи с этим представляет интерес определение рентгенографической пористо-

сти мембран по среднему квадрату флюктуаций электронной плотности ($\langle \Delta \eta^2 \rangle$).

Для мембраны, набухшей в воде, средний квадрат флюктуаций электронной плотности может быть рассчитан в рамках двухфазной модели Бонарта [15]

$$\langle \Delta \eta^2 \rangle = \varphi_1 (1 - \varphi_1) (\rho_{\text{эл}}^{\text{H}_2\text{O}} - \rho_{\text{эл}}^n), \quad (1)$$

где $\rho_{\text{эл}}^n$ — электронная плотность полимерной матрицы, φ_1 — объемная доля полимерной матрицы.

Электронная плотность полимерной матрицы является аддитивной величиной электронных плотностей АЦ и воды, сорбируемой монолитной пленкой

$$\rho_{\text{эл}}^n = \varphi_1' \rho_{\text{эл}}^{\text{АЦ}} + \varphi_2 \rho_{\text{эл}}^{\text{H}_2\text{O}}, \quad (2)$$

где φ_1' и φ_2 — объемные доли АЦ и воды в набухшей монолитной пленке соответственно.

Значение φ_2 для пленки, полученной из 5%-ного раствора АЦ в ДМФА, составило 0,138. Средний квадрат флюктуаций электронной плотности исходной мембранны равен $9,307 \cdot 10^{-4}$ (моль·с)²/см⁶. Исходя из этих данных, рентгенографическая пористость (объемная доля пор) исходной мембранны УАМ-500 составляет 5%. В то же время пористость этих мембранны, определенная по общему влагосодержанию, равна 80%. Следовательно, основная часть пористости исследованных мембранны относится к порам, размеры которых выходят за границы верхнего предела зоны информации использованных методов. Однако, учитывая, что наиболее крупные поры, занимающие основной объем пор, находятся в подстилающих слоях, можно предположить, что малоугловая рентгенография и сорбционный метод в большей степени характеризуют структуру наиболее важной части объема мембранны — ее активного слоя и прилегающих к нему слоев.

Пористая структура мембранны, получаемых коагуляционным способом, формируется в резко неравновесных условиях. Быстрое застудневание и высокая вязкость матричной фазы, типичная для концентрированных растворов жесткоцепных полимеров, к которым относятся эфиры целлюлозы, ведут к разрушению под действием внутренних напряжений начальной структуры студня, содержащей изолированные ячейки низкоконцентрированной фазы малых размеров [16]. Вместо этой высокодисперсной структуры в результате слияния участков низкоконцентрированной фазы образуются полости больших размеров, стени которых сохраняют элементы начальной структуры студня (мелкие пустоты). Таким образом, пористая структура исследованных мембранны имеет два уровня пористости: ячейки полимерного каркаса и поры в стенах ячеек. Очевидно, что общее число структурных элементов второго уровня пористости гораздо больше числа ячеек полимерного каркаса, размеры которых лежат в области зоны информации использованных методов. Таким образом, полученные РПР фактически отражают размеры пор только второго уровня пористости. Анализ зависимостей $\ln \gamma(r) = f(r)$ дает размерные характеристики гетерогенной структуры без учета относительной доли соответствующих микрообластей. Значения l_c описывают наиболее вероятные размеры более крупных микрообластей, относящихся к первому уровню пористости и размер которых не превышает 80 нм.

Следует заметить, что для асимметричных мембранны полученные профили РПР не могут быть использованы при интерпретации данных по массопереносу и для предсказания разделительных свойств мембранны, так как последние определяются структурой поверхностного рабочего слоя мембранны. Вероятно, размеры l_c могут быть отнесены к размерам транспортных каналов, по которым осуществляется конвективный перенос. Более высокие значения $l_c^{(2)}$ по сравнению со средним гидродинамическим радиусом могут быть обусловлены асимметрией пористой структуры мембранны.

Смещение РПР в область меньших размеров (рис. 2 и 4), уменьшение наиболее вероятных и средних размеров пор, а также l_c (табл. 2) свидетельствуют об уменьшении размеров пор ультрафильтрационных АЦ-мембран при их щелочном гидролизе, что является доказательством ранее сделанного предположения об усадке пористой структуры мембран при их омылении [17].

Известно [18], что уже на ранних стадиях омыления АЦ-пленок формируется система межмолекулярных водородных связей, характерная для гидратцеллюлозы. С ростом числа групп ОН усиливаются межмолекулярные взаимодействия и увеличивается число узлов физической сшивки трехмерного полимерного геля. В результате этого происходит усадка пористой структуры мембраны, сопровождающаяся уменьшением размера пор (уплотнение пористой структуры). Симметричное снижение S_{ud} и общего их объема W_0 (табл. 1) при омылении мембран свидетельствует о том, что в процессе гидролиза уменьшение размеров пор, очевидно, является превалирующим процессом, который если и сопровождается увеличением числа пор из-за образования субмикротрецин (прежде всего в подстилающих слоях) вследствие возникающих при омылении внутренних напряжений, то его вклад в определяемые характеристики пористости мембран незначителен. Поэтому уменьшение размеров и количества более крупных пор и приводит к смещению РПР в область меньших размеров, при этом, как свидетельствуют данные табл. 2, происходит уменьшение размеров пор первого и второго уровней пористости.

Образование дополнительных узлов физической сшивки, очевидно, должно ограничивать сегментальную подвижность макромолекул АЦ, т. е. при омылении мембран должна возрастать жесткость макромолекул АЦ. Оценка гибкости (жесткости) цепи может быть проведена на основании данных по сорбции полимером растворителя, в котором он хорошо набухает [19, 20].

Увеличение жесткости цепи полимера ведет к уменьшению комбинаториальной энтропии смещения и, как следствие, его способность смешиваться с растворителем уменьшается. Исследуя процесс смещения полимера и растворителя, на основании уравнения [19, 20]

$$M_2^* = \frac{\omega_2}{\omega_1} \cdot \frac{p/p_s \cdot M_1}{1-p/p_s} \quad (3)$$

(ω_1 , ω_2 — весовые доли растворителя и полимера соответственно; M_1 — ММ растворителя; M_2^* — кажущаяся ММ сегмента полимера) определяют значения M_2^* , представляющие собой ММ вещества, аналогичного по строению данному полимеру, образующего с данным растворителем идеальный раствор при данной концентрации. Сравнивая зависимости $M_2^* = f(\omega_1)$, можно судить об изменении жесткости полимера.

Была рассчитана M_2^* для исходных и омыленных мембран УАМ-100 при различных влагосодержаниях из изотерм сорбции паров воды мембранами. Как видно из табл. 3, омыление мембран приводит к резкому

Таблица 3

Влияние гидролиза на эффективную ММ полимерного сегмента в геле АЦ-мембранны УАМ-100

Весовая доля воды ω_1	ММ* при продолжительности омыления $\tau \cdot 10^{-3}$, с			
	0	17,1	18,9	21,6
0,018	558	130	100	64
0,027	596	174	138	68
0,035	647	206	155	80
0,050	761	338	178	124
0,060	855	420	210	150
0,078	1060	590	259	210

Примечание. Условия омыления: pH=11,5; 328 K.

снижению M_2^* , которое тем больше, чем выше степень гидролиза. Следовательно, при омылении ультрафильтрационных АЦ-мембран повышается жесткость полимерных цепей вследствие усиления межмолекулярных взаимодействий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тагер А. А., Цилипогкина М. В. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 1. С. 152.
2. Дубляг В. П., Перепечин Л. П., Каталевский Е. Е. Полимерные мембранны. М., 1981. 231 с.
3. Тагер А. А., Цилипогкина М. В., Суворова А. И. // Докл. АН СССР. 1958. Т. 120, № 3. С. 570.
4. Брык М. Т., Атаманенко И. Д. // Коллоид. журн. 1986. Т. 48. № 2. С. 334.
5. Липатов Ю. С., Пахомов С. И., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Оранская Е. И., Фелин М. Г., Андрианова Г. П. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 18.
6. Брык М. Т., Нигматуллин Р. Р., Атаманенко И. Д. // Докл. АН УССР. Б. 1987. № 9. С. 38.
7. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии/Под ред. Киселева А. В., Древинга В. П. М., 1973. 447 с.
8. Цилипогкина М. В., Иозлева М. М., Папков С. П., Тагер А. А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 4. С. 846.
9. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев, 1973. 296 с.
10. Kratky O., Pilz I., Schmidt P. I. // J. Colloid Interface Sci. 1966. V. 21. № 1. P. 24.
11. Vonk C. G. Programms for the Processing of Small-angle X-ray Scattering Data FFSAXS 3. Gerlen, 1977. 43 p.
12. Грец С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М., 1984. 306 с.
13. Hermans P. H., Weidinger A. // J. Polymer. Sci. 1949. V. 4. № 2. P. 135.
14. Guinter A., Fournet G. Small-angle Scattering of X-rays. N. Y., 1955. 268 p.
15. Bonart R., Muller E. H. // J. Macromolec. Sci. 1974. V. 10. № 1. P. 177.
16. Папков С. П. Студнеобразное состояние полимеров. М., 1974. 256 с.
17. Брык М. Т., Нигматуллин Р. Р., Цапюк Е. А. // Укр. хим. журн. 1988. Т. 54. № 12. С. 1321.
18. Жбанков Р. Г., Иванова Н. В., Королик Е. В. // Химия древесины. 1977. № 5. С. 16.
19. Тагер А. А., Каргин В. А. // Коллоид. журн. 1948. Т. 10. № 6. С. 455.
20. Цилипогкина М. В. // Современные методы исследования полимеров. М., 1982. С. 198.

Институт коллоидной химии
и химии воды АН УССР

Поступила в редакцию
12.05.89

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

М. Т. Bryk, R. R. Nigmatullin, I. D. Atamanenko,
Yu. P. Gomza, V. V. Shilov

POROUS STRUCTURE OF ULTRAFILTRATIONAL CELLULOSE ACETATE MEMBRANES OF VARIOUS DEGREES OF SAPONIFICATINN

Summary

The porous structure of ultrafiltrational cellulose acetate membranes and effect of alkaline saponification on this structure have been studied by small-angle X-ray analysis and sorption of inert sorbate vapors methods. The existence of the two-level porous structure is shown. Saponification is accompanied by decrease of the membrane pores size being a result of increase of the number of physical «crosslinks» of the three-dimensional network gel.