

УДК 541.64:547.458.82

© 1990 г. Р. Р. Нигматуллин, М. Т. Брык, И. Д. Атаманенко

ЩЕЛОЧНОЕ ОМЫЛЕНИЕ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ АЦЕТАЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МЕМБРАН

Проведены исследования кинетики процесса омыления ультрафильтрационных ацетатцеллюлозных мембран и его влияния на их транспортные характеристики и некоторые физико-химические свойства. Установлено, что скорость и эффективная энергия активации процесса омыления возрастают при уменьшении размера пор, при этом переход от крупнопористых к тонкопористым мембранам ведет к переходу процесса их омыления из диффузионной области в кинетическую. Показано, что при асимметричном гидролизе мембран процесс происходит при наличии движущейся границы прореагированного слоя с сильно размытым фронтом. Омыление мембран сопровождается изменением их транспортных характеристик и состояния воды в порах мембранны.

Одним из недостатков ацетата целлюлозы как мембранообразующего полимера является его низкая гидролитическая устойчивость при высоких и низких значениях pH [1]. Омыление обратноосмотических ацетатцеллюлозных (АЦ) мембран ведет к резкому ухудшению их разделительных свойств [2]. В литературе отсутствуют данные по исследованию процесса омыления более крупнопористых ультра- и микрофильтрационных АЦ мембран и его влиянию на структуру и свойства последних. Вместе с тем для получения пористых мембран из регенерированной целлюлозы для ультра- и микрофильтрации используют метод щелочного гидролиза мембран из сложных эфиров целлюлозы [3, 4]. Ранее было показано [5], что разделительные свойства частично омыленных ультрафильтрационных АЦ-мембран зависят от глубины их гидролиза. В связи с этим исследования закономерностей гидролиза АЦ-мембран и его влияния на их свойства и структуру позволяют определить наиболее благоприятные условия их эксплуатации, а также могут быть основой для получения модифицированных мембран из ацетата целлюлозы.

В данной работе проведены исследования кинетических закономерностей омыления ультрафильтрационных АЦ-мембран и его влияния на гидрофильтность и проницаемость таких мембран.

Гидролитическое расщепление эфирных групп катализируется кислотами и щелочами, однако в кислых средах наряду с омылением возможен гидролиз гликозидных связей, соединяющих звенья макромолекул [6]. Поэтому для изучения закономерностей омыления, не осложненных побочными процессами, исследован гидролиз мембран в присутствии щелочи в качестве катализатора процесса омыления.

Использовали промышленные ультрафильтрационные АЦ-мембранны УАМ-100, УАМ-300 и УАМ-500 (НПО «Полимерсинтез», Владимир), характеризующиеся средним гидравлическим диаметром пор 10, 22 и 47 нм соответственно. Общая пористость исследованных мембран 80%. Гидролиз осуществляли со стороны рабочего слоя мембрани, зажатых в специальной изготовленной рамке, в буферных смесях при pH = -10 и 11,5 и температурах 298–328 К. В состав буферных растворов входили фосфорная, уксусная, борная кислоты и гидрооксид натрия в мольном соотношении 1 : 1 : 1 : 3,75 (pH=10) и 1 : 1 : 1 : 4,5 (pH=11,5) соответственно [7]. Для приготовления буферных растворов использовались реактивы квалификации х.ч. Кинетику омыления мембран изучали по изменению степени замещения гидроксильных групп, определяемой ИК-спектрофотометрическим методом по стандартной методике [8].

Кинетические параметры омыления ультрафильтрационных АЦ-мембран

Марка мембранны	Температура омыления, К	$k \cdot 10^7, \text{с}^{-1}$		$E_{\text{эф}}, \text{кДж/моль}$	
		pH=10	pH=11,5	pH=10	pH=11,5
УАМ-100	298	2,0	6,2	103,8	103,6
	308	14,3	28,0		
	318	29,2	87,0		
	328	111,0	267,5		
УАМ-300	298	4,7	7,8	68,9	70,7
	308	10,7	18,5		
	318	19,2	57,2		
	328	65,0	96,2		
УАМ-500	298	2,9	5,8	52,2	51,7
	308	5,5	7,8		
	318	10,4	16,1		
	328	19,7	38,8		

Изменения молекулярной структуры полимера в поверхностных слоях исследовали методом ИК-спектроскопии МНПВО с использованием приставки с отражательной призмой из КРС-5 (14 отражений под углом 45°).

Исследование состояния воды в мембранах проводили методом ДСК на микрокалориметре ДСМ-2М. Образцы исследуемых мембран, запрессованные в алюминиевые капсулы, быстро охлаждали до 233 К и затем нагревали со скоростью 4 К/мин, фиксируя фазовые переходы при плавлении льда. Расчет содержания замерзающей воды проводили по эндотермам плавления льда и калибровочной зависимости масса воды – площадь пика. В случае эндотерм с двумя пиками и четко выраженным минимумом между ними для расчета содержания «промежуточной» и свободной воды эндотермы делились на два участка осью, перпендикулярной базовой линии и проходящей через минимум. Содержание незамерзающей воды определяли по разности общего влагосодержания и содержания замерзающей воды.

Производительность мембран определяли по дистиллированной воде на стандартном мембранным фильтре ФМ-02-200 при температуре 293±1 К.

Проведенные исследования показали, что процесс омыления ультрафильтрационных мембран УАМ-100, УАМ-300 и УАМ-500 во всем диапазоне исследованных температур и pH описывается кинетическим уравнением первого порядка по изменению концентрации ацетатных групп, определяемой по ИК-спектрам поглощения. В таблице приведены константы скорости k омыления ультрафильтрационных мембран при исследованных условиях и эффективные энергии активации $E_{\text{эф}}$, определенные на основании уравнения Аррениуса [9]. При определении k и $E_{\text{эф}}$ использована процедура обработки прямолинейных зависимостей по методу наименьших квадратов. Как видно из таблицы, скорость процесса возрастает с увеличением температуры и pH омыляющего раствора.

Ранее первый порядок процесса гетерогенного омыления АЦ-мембран был установлен Восом с сотр. [10], Мак-Крейем и Дж. Глейтером [2] в случае обратноосмотических мембран. В работе [10] процесс омыления обратноосмотических мембран характеризуется как квазигомогенный, т. е. протекающий при наличии двух фаз, но не лимитируемых диффузией. Очевидно, что такая ситуация возможна только для высокодисперсных гетерогенных систем. Представляется, что для более крупнопористых ультрафильтрационных мембран, степень дисперсности структурных элементов которых ниже, чем у обратноосмотических, вклад диффузионного переноса катализатора омыления и воды в объем плотной полимерной матрицы в общую кинетику процесса должен возрастать.

При одинаковых условиях омыления константа скорости реакции снижается в ряду УАМ-100>УАМ-300>УАМ-500. Следовательно, кинетические параметры омыления зависят от характеристик пористой структуры материала, что характерно для гетерогенных реакций [9]. Скорость гетерогенной реакции прямо пропорциональна площади поверхности раздела фаз. При незначительном отличии общей пористости исследованных мембран (~80%) более тонкопористые мембранны должны обладать большей

Рис. 1. Изменение соотношения интенсивностей полос поглощения при 1750 и 3430 cm^{-1} в ИК-спектрах МНПВО в зависимости от времени гидролиза мембран УАМ-500. Условия омыления: pH=11,5; 318 K. Спектры МНПВО записаны для поверхностей со стороны активного (1) и подстилающего слоев (2)

Рис. 2. Эндотермы плавления льда в исходных (1) и омыленных (2, 3) мембрanaх УАМ-100 (a), УАМ-300 (b) и УАМ-500 (в). Степень омыления мембраны 3 больше, чем мембранны 2

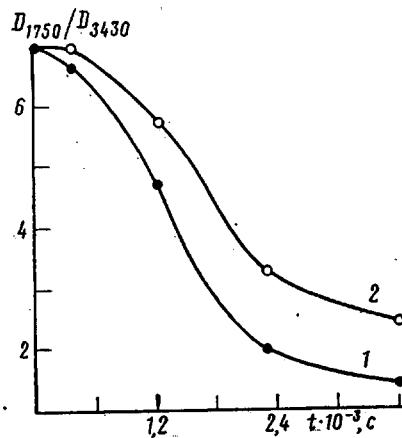


Рис. 1

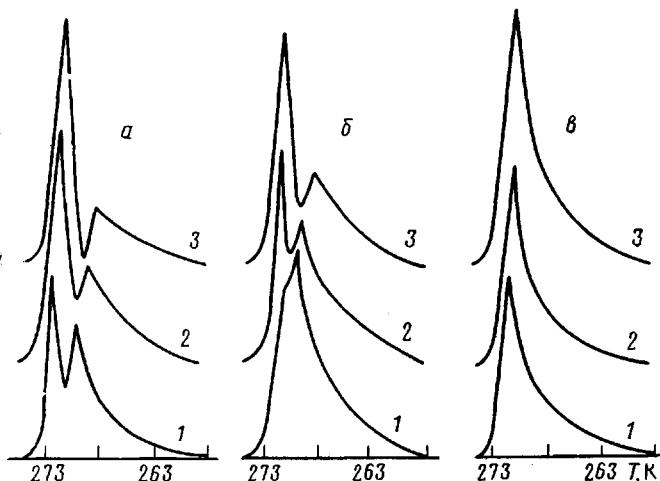


Рис. 2

удельной поверхностью пор, что, вероятно, и обуславливает увеличение скорости их омыления. Увеличение степени дисперсности гетерогенной системы способствует переходу реакции из диффузионной области в кинетическую, что должно сопровождаться увеличением наблюдаемой энергии активации, так как для химических реакций она, как правило, значительно больше энергии активации процесса диффузии.

Как видно из таблицы, эффективная энергия активации омыления максимальна в случае гидролиза УАМ-100 и снижается в ряду УАМ-100 > УАМ-300 > УАМ-500. Следовательно, переход от крупнопористых к тонкопористым мембранам ведет к переходу реакции их омыления из диффузионной области в кинетическую.

В работах [2, 10] было установлено, что энергия активации щелочного омыления обратноосмотических мембран составляет $84,1 \pm 2,1$ и $98,4 \pm 0,8$ кДж/моль соответственно. Как видно, соответствие энергии активации процесса омыления наиболее тонкопористой ультрафильтрационной мембраны УАМ-100 удовлетворительно близко к литературным данным с учетом различия в типах мембран. Таким образом, в процессе омыления крупнопористых мембран УАМ-500 и УАМ-300 значительную роль играет диффузионный перенос реагентов в материале мембраны. По степени дисперсности структурных элементов наиболее тонкопористая мембрана УАМ-100 близка к обратноосмотическим мембранам, и процесс ее омыления, очевидно, может быть определен как квазигомогенный.

В ИК-спектрах МНПВО поверхностных слоев омыленных мембран наблюдается снижение относительной интенсивности характеристических

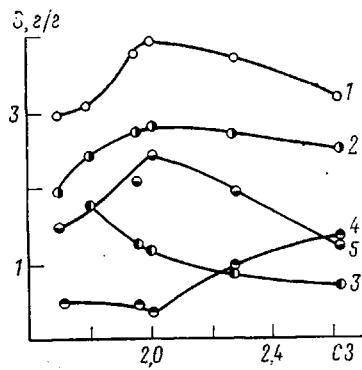


Рис. 3

Рис. 3. Изменение содержания S различных типов воды в мемbrane УАМ-100 при ее омылении: 1 – общее влагосодержание, 2 – замерзающая вода, 3 – незамерзающая, 4 – «промежуточная», 5 – свободная

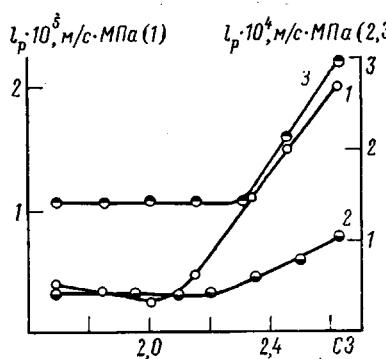


Рис. 4

Рис. 4. Изменение производительности по дистиллированной воде мембран УАМ-100 (1), УАМ-300 (2) и УАМ-500 (3) в зависимости от степени замещения гидроксильных групп ацетата целлюлозы. $\Delta p = 0,2$ МПа

частот карбонильной группы (1750 см^{-1}) и увеличение интенсивности широкой полосы валентных колебаний OH-групп целлюлозы (3430 см^{-1}). С увеличением времени гидролиза соотношение D_{1750}/D_{3430} снижается как для рабочего слоя, находившегося в непосредственном контакте с омыляющим раствором, так и для нижнего подстилающего слоя. Однако для подстилающего слоя это соотношение выше, т. е. изменения молекулярной структуры поверхности со стороны подстилающего слоя меньше, чем со стороны активного слоя (рис. 1). Таким образом, в случае ультрафильтрационных мембран омыление происходит при наличии границы прореагировавшего слоя, однако фронт этой границы для крупнопористых мембран сильно размыт, что обусловлено возможностью диффузии катализатора омыления по порам мембранны, заполненным водой. В случае непористых или тонкопористых мембран реакция щелочного гидролиза проходит при наличии резко выраженной границы прореагировавшего слоя [11].

Изменение молекулярной структуры мембраны при ее гидролизе, результатом которого является увеличение числа гидрофильных OH-групп, ведет к изменению ее транспортных характеристик. Для мембранного разделения эффективность процесса зависит от характера взаимодействий мембрана – растворенное вещество, мембрана – растворитель, растворитель – растворенное вещество. Так, нами было показано [5], что омыление ультрафильтрационных АЦ-мембран может привести к улучшению или ухудшению их разделительной эффективности в зависимости от природы растворенных веществ.

Для изучения характера взаимодействия мембрана – растворитель и влияния на него омыления нами проведено исследование состояния воды в мембранах различной степени гидролиза методом ДСК [12]. Мембранны УАМ-100 и УАМ-300 характеризуются наличием двух эндотермических переходов вблизи 273 K (рис. 2), что соответствует двум состояниям замерзающей воды.

При отсутствии взаимодействия молекул воды с полимерной матрицей и пространственных ограничений для образования льдоподобной структуры вода в мембране близка по свойствам к объемной и замерзает при температуре $\sim 273 \text{ K}$ (псевдоэзерненная вода).

Более низкотемпературный эндотермический пик соответствует «промежуточной» воде, существование которой обусловлено, с одной стороны, адсорбционным взаимодействием воды с мембраной [13] и, с другой – ограниченностью пространства в порах [14]. При этом, вероятно, для промежуточной воды в исследуемых мембранах превалирует второй фактор. Так, на эндотермах более крупнопористой мембраны УАМ-500 (рис. 2, в)

отсутствует низкотемпературный эндотермический пик. В то же время более мелкопористые мембранны характеризуются наличием двух эндотермических пиков, что свидетельствует об увеличении доли промежуточной воды при уменьшении размеров пор. Таким образом, данные ДСК могут быть использованы для качественной оценки пористой структуры мембран [15]. Отсутствие низкотемпературного пика на эндотермах крупнопористых мембран не означает, что в них нет промежуточной воды, так как температура начала плавления льда в таких мембранах, равная 258 К, не может соответствовать началу плавления замороженной свободной воды, которая по свойствам близка к обычной воде.

Тепловые эффекты наблюдаемых эндотермических переходов и их соотношения зависят от глубины гидролиза, что свидетельствует об изменениях гидрофильтрности и, возможно, пористой структуры.

Характер изменения содержания различных типов воды в ультрафильтрационных мембранных УАМ-100, УАМ-300 и УАМ-500 аналогичен: при увеличении степени гидролиза наблюдается рост содержания незамерзающей воды (рис. 3, кривая З), что свидетельствует об увеличении гидрофильтрности мембраны. Анализ зависимостей содержания различных типов воды от степени замещения (СЗ) ОН-групп показывает, что для исследованных мембран существует критическое значение СЗ, при котором происходит изменение характера почти всех этих зависимостей (рис. 3). Критическое значение СЗ составляет 2,3, 2,2 и 2,0 для мембранных УАМ-500, УАМ-300 и УАМ-100 соответственно. При этих же значениях СЗ происходит изменение характера зависимости производительности мембран от СЗ (рис. 4), что свидетельствует о влиянии природы полимерной матрицы на состояние воды в порах и мембранный транспорт.

Для исследованных мембран при степенях омыления до критического значения СЗ характерно увеличение содержания замерзающей и незамерзающей воды, в результате чего наблюдается рост общего влагосодержания. При более глубоких степенях гидролиза происходит снижение содержания замерзающей воды, а у наиболее тонкопористой мембранны УАМ-100 снижается и общее влагосодержание. Следовательно, существует предел водопоглощения мембран при их омылении, что связано с образованием пространственной сетки, возникающей за счет физического взаимодействия макромолекул полимерного геля и усиления ее роли при омылении АЦ-мембран.

Как видно из рис. 4, омыление ультрафильтрационных АЦ-мембран сопровождается падением производительности. Известно [16], что незамерзающая вода проявляется при фильтрации в существовании гидродинамически неподвижной фазы. Увеличение доли незамерзающей воды в порах мембран при их гидролизе должно привести к росту толщины пристенных слоев, что вносит некоторый вклад в снижение производительности мембран.

Если принять, что гидродинамически неподвижная фаза обусловлена незамерзающей водой, то толщина пристенных слоев, оцениваемая по уравнению Пуазейля [1], для исходных мембран не превышает $2,6 \cdot 10^{-10}$ м, что практически близко к размеру молекулы воды ($2,7 \times 10^{-10}$ м). Оценка толщины пристенных слоев другими методами [16] дает более высокие их значения. Вероятно, гидродинамически неподвижные пристенные слои образуют не только молекулы незамерзающей воды, но и некоторая часть промежуточной воды, обладающей ограниченной подвижностью.

При учете только незамерзающей воды толщина пристенных слоев в гидролизованных мембранных возрастает и составляет для мембранных УАМ-500 $5 \cdot 10^{-10}$ м. Следовательно, можно предположить, что толщина гидродинамически неподвижной фазы в целом увеличивается с ростом степени гидролиза АЦ мембран. Однако совершенно очевидно, что практически двукратное падение производительности мембран при достижении критического значения СЗ не может быть результатом снижения эффективного размера пор только вследствие роста толщины пристенных слоев воды. При омылении АЦ-мембран наряду с изменением их молекулярной структуры происходит и изменение пористой структуры, сопровождающее-

ся, как показали полученные нами результаты [17], уменьшением размера пор.

Таким образом, изменение молекулярной и макроскопической структур ультрафильтрационных АЦ-мембран при их омылении приводит к изменению состояния в них воды, что может быть использовано для регулирования переноса воды и растворенных веществ через мембранны. Закономерности процесса гетерогенного омыления зависят от характеристик пористой структуры мембран.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дытнерский Ю. И. Обратный осмос и ультрафильтрация. М., 1978. 352 с.
2. Glater J., McCray S. // Desalination. 1983. V. 46. № 4. P. 389.
3. Uragami T., Namura M., Sugihara M. // Angew. Makromolek. Chemie. 1978. B. 68. № 2. S. 213.
4. Брок Т. Мембранные фильтрации. М., 1987. 464 с.
5. Брык М. Т., Нигматуллин Р. Р., Цапюк Е. А. // Укр. хим. журн. 1988. Т. 54. № 12. С. 1321.
6. Роговин З. А. Химия целлюлозы. М., 1972. 520 с.
7. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1962. 208 с.
8. ОСТ 6-05-444-78.
9. Панченко Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. М., 1961. 552 с.
10. Vos K. D., Burris F. O., Rilley R. L. // J. Appl. Polymer Sci. 1966. V. 10. № 5. P. 825.
11. Yasuda H., Lamaze C. E. // Appl. Polymer Symp. 1970. V. 13. № 2. P. 157.
12. Брык М. Т., Нигматуллин Р. Р., Атаманенко И. Д. // Докл. АН УССР. Сер. Б. 1987. № 9. С. 39.
13. Grossman C., Turell D., Fogel O. // Вода в полимерах/Под ред. Роуленда С. М. М., 1984. С. 347.
14. Деодар С., Лундер Ф. // Вода в полимерах/Под ред. Роуленда С. М. М., 1984. С. 273.
15. Рудман А. Р., Венгерова Н. А., Эльцефон Б. С. // Коллоид. журн. 1986. Т. 48. № 4. С. 741.
16. Черкасов А. Н., Свентицкий Е. Н., Бизунок С. Н., Царева С. В., Погоцкий А. Е., Течина В. В., Лукьянов А. Е. // Мембранные процессы разделения жидкких и газовых смесей Вып. 122. М., 1982. С. 167.
17. Брык М. Т., Нигматуллин Р. Р., Атаманенко И. Д., Гомза Ю. П., Шилов В. В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 7.

Институт колloidной химии
и химии воды АН УССР

Поступила в редакцию
17.06.89

R. R. Nigmatullin, M. T. Bryk, I. D. Atamanenko

ALKALINE SAPONIFICATION AND ITS EFFECT ON PROPERTIES OF ULTRAFILTRATIONAL CELLULOSE ACETATE MEMBRANES

Summary

Kinetics of saponification of ultrafiltrational cellulose acetate membranes and its effect on their transport characteristics and some physico-chemical properties have been studied. The rate and effective activation energy of saponification increase with decrease of the pores size, the transition from large- to fine-porous membranes results in the transition of the process from the diffusional regime to the kinetic one. Asymmetric hydrolysis of membranes is characterized by the presence of the moving boundary of the reacted layer with the essentially smeared front. Saponification of membranes is accompanied by the change of their transport characteristics and state of water in membrane pores.