

УДК 541.64:532.72

## АЦЕТАТЦЕЛЛЮЗНЫЕ МЕМБРАНЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ ПОЛИМЕРАМИ

© 2002 г. Л. Ф. Стернина\*, В. В. Струкова\*, В. М. Копылов\*,  
В. А. Ковязин\*, А. Ф. Федотов\*, В. В. Киреев\*\*

\*Государственный научный центр Российской Федерации “Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений”  
111123 Москва, ш. Энтузиастов, 38

\*\*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
125047 Москва, Миусская пл., 9

Поступила в редакцию 28.05.2001 г.  
Принята в печать 02.10.2001 г.

Проведена поверхностная модификация обратноосмотических ацетатцеллюзных мембран продуктами гидролитической поликонденсации олигоорганосилоксанов формулы  $\text{EtO}[\text{SiMe}_2\text{O}]_n[(\text{EtO})(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}]_m\text{Et}$ . Модифицированные мембранны исследованы для первапорационного разделения смеси вода–изопропанол. Найдено, что существенное влияние на селективные свойства композитных мембран при заданной длине диметилсилоксановой цепи между узлами сетки (отношение  $n/m$ ) оказывает способ нанесения силоксанового слоя и его толщина. Увеличение  $n/m$  от 4 до 8 повышает сорбционные свойства мембраны по отношению к воде. Оптимальной для разделения смесей вода–изопропанол различного состава являются мембранны, полученные нанесением кремнийорганического полимера с  $n/m = 4$  из 2%-ной водной дисперсии. Установлена возможность модификации ацетатцеллюзных мембран непосредственно в модуле рулонного фильтрующего элемента.

Ранее нами были получены композитные мембранны (КМ) путем нанесения на поверхность асимметричных полимерных мембран кремний-содержащих блок-сополимеров и последующего их сшивания за счет реакции гидросилилирования [1]. Эти КМ оказались эффективными при первапорационном разделении смесей низших спиртов с водой.

В настоящей работе мы осуществили модификацию обратноосмотических ацетатцеллюзных мембран гидрофильными олигоорганосилоксанами с аминопропильными и этоксигруппами у атома кремния



I

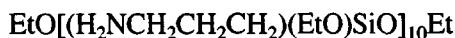
E-mail: unkopyl@cityline.ru (Копылов Виктор Михайлович).

Выбор гидрофильных (растворимых или самодиспергирующихся в воде) олигоорганосилоксанов I обусловлен возможностью модификации мембранны водным раствором (или водной дисперсией) кремнийорганического олигомера в модуле промышленного аппарата, где герметичность межмембранных каналов обеспечивается склеиванием мембранны и дренажного материала.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными соединениями для синтеза олигоорганосилоксанов I служили 3-аминопропилтриэтоксисилан (II) с  $T_{\text{кип}} = 68^\circ\text{C}/400 \text{ Па}$ ,  $n_D^{25} = 1.4220$ , содержание основного вещества 99% (определен методом ГЖХ) и октаметилциклотетрасилоксан (D<sub>4</sub>) с  $T_{\text{кип}} = 176^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{20} = 1.3968$ , содержание основного вещества 99% (определен методом ГЖХ). Синтез олигоорганосилоксанов I проводи-

ли в две стадии. На первой стадии осуществляли частичный гидролиз продукта II при мольном отношении II : H<sub>2</sub>O = 1 : 0.9 с последующим удалением летучих продуктов при остаточном давлении 133 Па при температуре 100°C в течение 2 ч, получая олигосилоксан III брутто-формулы



### III

Состав и среднее значение коэффициента полимеризации полученного олигомера подтверждено содержанием аминогрупп (найдено: 9.10% N; вычислено 9.06% N) и соотношением интегральных интенсивностей сигналов протонов этокси- и пропиленовых групп в спектрах ПМР. Методом ГЖХ показано отсутствие исходного продукта II в продукте гидролиза. На второй стадии проводили соолигомеризацию III с D<sub>4</sub> в присутствии α,ω-бис-(тетраметиламмоний)олигодиметилсилоксанолята (TMAC) при мольном соотношении III : D<sub>4</sub> = 0.5; 1; 1.5 или 2, обеспечивающем 4 (I-4), 6 (I-6), 8 (I-8)<sup>1</sup> диметилсилоксигрупп n на одну аминопропильную группу. Реакцию осуществляли в массе при 80°C и концентрации тетраметиламмониевых групп 0.01 моль/л в течение 6 ч до содержания D<sub>4</sub> в продуктах реакции 3%. После завершения реакции продукт прогревали в течение 3 ч при 130°C для разложения концевых тетраметиламмониевых групп. Остаток выдерживали при 133 Па и температуре 100°C в течение 2 ч.

Анализ значений хим. сдвигов и интегральных интенсивностей сигналов протонов в спектрах ПМР синтезированных продуктов I указывает на соответствие их состава предполагаемому. Ниже приведены значения молекулярных масс (ПИХ) и содержание азота (в числителе – найдено, в знаменателе – вычислено) для олигомеров I.

Олигомер	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	N, %
I-4	4400/4504	4.7	3.29/311
I-6	5800/5984	4.2	2.51/2.34
I-8	7300/7464	3.8	2.01/1.88

Продукт I-4 хорошо растворяется в воде в присутствии уксусной кислоты при pH 4 и ниже. Соединения I-6 и I-8 в присутствии уксусной кислоты при pH 4 и ниже самодиспергируются в воде с образованием опалесцирующих растворов<sup>2</sup>. При

<sup>1</sup> Далее по тексту и в таблицах условно принято m = 1 и значение n соответствует не реальной длине диметилсилоксановых блоков в формуле I, а отношению числа диметилсилокси- и этоксиаминопропилсилокси-звеньев.

<sup>2</sup> Для удобства системы I + вода будем называть растворами, несмотря на их возможную коллоидно-химическую природу.

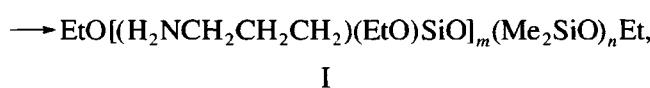
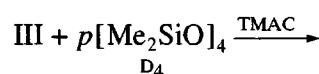
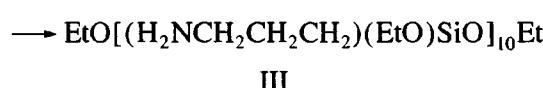
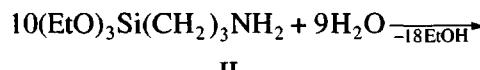
растворении продуктов I в воде, подкисленной уксусной кислотой, происходит образование ацетатных аммониевых групп и одновременный гидролиз этоксигрупп у атома кремния; это способствует растворению или самодиспергированию указанных продуктов. Вследствие поликонденсации образующихся силанольных групп начинается постепенное гелирование в водных системах, содержащих продукты I.

Полное гелирование водных растворов происходит за 3–4 дня. Указанные превращения будут иметь место и при обработке мембран водными растворами I с образованием сшитого силоксанового слоя на поверхности.

В качестве базовых гидрофильных материалов для композитных мембран использовали ацетатцеллюлозные обратноосмотические мембранны марки МГА-95. Модификацию осуществляли путем продавливания водного раствора I различной концентрации через активную поверхность мембранны (1 мл/на 1 см<sup>2</sup> поверхности) при вакуумировании подложки с обратной стороны и с последующей сушкой мембранны. В результате такой модификации получены устойчивые к воздействию воды и органических растворителей покрытия на базовых ацетатцеллюлозных мембранных. Испытания модифицированных мембранны проводили при испарении смесей изопропанол-вода с содержанием спирта от 10 до 95 мас. % в интервале рабочих температур 20–75°C и давлении со стороны пермеата 0.66–4.00 кПа.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез гидрофильных олигоорганосилоксанов с аминопропильными и этоксигруппами у атома кремния (олигомеры I), включающий частичный гидролиз продукта II и последующую соолигомеризацию образующегося продукта III с D<sub>4</sub> можно представить уравнениями:



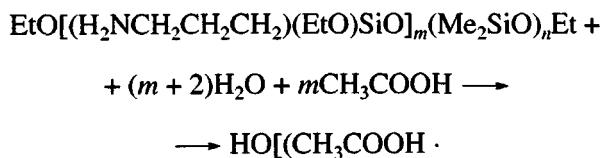
где m = 10; n/m = 4 (I-4), 6 (I-6), 8 (I-8).

**Таблица 1.** Селективные характеристики композитных мембран. Исходная смесь изопропанол–вода с содержанием спирта 86% (давление со стороны пермеата 2.66 кПа)

Модифицирующий олигомер	<i>c</i> , %	<i>T</i> , °C	<i>G</i> , л ч/м <sup>2</sup>	Селективность $\phi$ , %		<i>A<sub>B/C</sub></i>	<i>E<sub>a</sub></i> , кДж/моль
				по спирту	по воде		
I-4	2	40	0.47	57	-563	15	5.51
		50	0.47	68	-514	19	
		55	0.48	70	-650	25	
		65	0.50	79	-595	33	
I-6	2	50	0.51	59	-580	17	9.73
		60	0.55	66	-715	24	
		70	0.63	62	-990	28	
I-8	2	60	0.67	47	-657	14	22.60
		70	0.85	52	-680	16	
I-4	5	50	1.04	46	-493	11	17.55
		55	1.27	45	-596	13	
		65	1.39	52	-472	12	
I-6	10	50	0.72	50	-486	12	16.38
		55	0.79	53	-663	16	
		65	0.80	48	-836	18	

Примечание.  $\phi = (X - Y)/X$ , где X и Y – содержание компонента в исходной смеси и пермеате соответственно ( $X_B$  и  $Y_B$  – воды,  $X_C$  и  $Y_C$  – спирта).  $A_{B/C}$  – фактор разделения:  $A_{B/C} = (Y_B/Y_C)/(X_B/X_C)$ . *c* – концентрация водного раствора олигомера.

Взаимодействие с уксусной кислотой и гидролиз этоксигрупп при растворении олигомера I в воде, подкисленной уксусной кислотой, проходит следующим образом :



Итак, при растворении образуются продукты, содержащие большое количество солевых ацетатных 3-аминопропильных и силанольных групп. Даже незначительная конденсация силанольных групп должна приводить к образованию трехмерных полимеров.

Для мембран, модифицированных по указанным выше методикам, исследовали зависимость характеристик процесса первапорационного разделения системы изопропанол–вода от изменения температуры, давления со стороны пермеата, от толщины делящего кремнийорганического покрытия, а также от присутствия в жидкой фазе добавок других органических веществ (толуол, бензол, хлорбензол, изобутанол, гексан).

Как видно из табл. 1 для всех исследованных композитных мембран повышение температуры исходной смеси приводит к значительному повышению селективности. Так, для КМ на основе олигомера I-4 (содержание в воде 2 мас. %) при практически неизменной проницаемости фактор разделения при повышении температуры на 25°C увеличивается более, чем в 2 раза. При повышении температуры понижается проницаемость по

**Таблица 2.** Зависимость селективных характеристик композитных мембран от концентрации модифицирующего раствора (содержание изопропанола в исходной смеси 93 мас. %, температура жидкой фазы 50°C, давление со стороны пермеата 2 кПа)

Модифицирующий олигомер	Концентрация олигомера в воде, мас. %	$G, \text{л ч}/\text{м}^2$	$\phi, \%$		$A_{\text{B/C}}$
			по спирту	по воде	
I-4	2	0.48	68	-514	19
	5	0.80	51	-472	12
	10	0.95	59	-592	17
I-6	2	0.52	64	-506	17
	3	0.66	51	-403	10
	10	0.95	43	-375	8
I-8	2	0.46	51	-680	16
	10	1.06	35	-492	9

изопропиловому спирту и повышается проницаемость по воде. Следовательно, влияние температуры при испарении смеси изопропанол–вода через композитные мембранные больше сказывается на проницаемости менее летучего компонента (воды). В табл. 1 приведены вычисленные по экспериментальным данным значения энергии активации процесса испарения. Если учесть, что энергия активации вязкого течения воды составляет 15 кДж/моль, то более низкие значения энергии активации при первапорации указывают на перенос дополнительного количества воды не только за счет перепада гидростатического давления, но и на возможность специфических взаимодействий внутри модифицированной мембранны. Для сравнения энергия активации процесса испарения в вакууме смеси изопропанол–вода с содержанием спирта 74.5 мас. % в этом же интервале температур через целлофановую плоскую мембрану равна 27.1 кДж/моль. При увеличении концентрации спирта в разделяемой смеси энергия активации при испарении через модифицированную мембрану уменьшается (т.е. в соответствии с известным первапорационным механизмом транспорта через мембрану при повышении концентрации спирта в исходной смеси увеличивается сорбционная способность мембранны по воде).

Это может быть обусловлено значительным изменением структурных характеристик жидкой фазы при контакте с силоксанодержащей поверхностью и увеличением доли “несвязанной”

воды (отрицательная гидратация) в примембранных слоях, что ведет к снижению вязкости раствора и, следовательно, к повышению проницаемости мембранны.

При постоянной температуре исходной смеси для всех исследованных мембранных систем изменение давления со стороны пермеата с 1 до 4 кПа приводит к уменьшению проницаемости композитных мембранны в 2 раза. При этом их селективность практически не зависит от изменения давления в данном интервале.

Как видно из табл. 2, увеличение длины диметилсиликсановой цепи между узлами разветвлений с 4 до 8 звеньев приводит к снижению селективности композитной мембранны по отношению к изопропиловому спирту и незначительному изменению селективности мембранны по воде. В результате фактор разделения понижается при практически неизменной проницаемости мембранны. Увеличение толщины делящего кремнийорганического слоя изменением концентрации модифицирующего раствора от 2 до 10% вызывает повышение проницаемости всех композитных мембранны в 2 раза. Уменьшение фактора разделения в данном случае можно рассматривать как следствие повышения общей проницаемости мембранны. В то же время рост доли диметилсиликсановых звеньев в покрытии повышает сорбционные свойства мембранны по отношению к воде.

Добавление в смесь изопропиловый спирт–вода до 3 мас. % третьего компонента (толуол, бензол, хлорбензол, изобутанол или гексан) оказывает значительное влияние на процесс испарения, причем в основном на проницаемость воды. Селективность мембран по воде понижается на 30–50%, в то время как селективность по изопропиловому спирту остается постоянной. Оптимальной для испарения растворов изопропанол–вода во всем интервале концентраций можно считать мембранный систему, сформированную из водных растворов I-4 с концентрацией 2 мас. %.

Для этой мембранный системы изучали зависимость селективных характеристик композитных мембран от способа нанесения покрытия.

При нанесении модифицирующего покрытия на ацетатцеллюлозную мембрану методом полива характеристики процесса испарения смеси изопропанол–вода через композитную мембрану резко понижаются. Так, в случае испарения смеси с содержанием изопропанола 93 мас. % при давлении со стороны пара 2 кПа и температуре 60°C через композитные мембранны, полученные методом продавливания модифицирующего раствора и методом полива, коэффициент разделения равен соответственно 35 и 16 (уменьшается более, чем в 2 раза), а проницаемость 0.65 и 0.80 л ч/м<sup>2</sup> соответственно (изменяется незначительно) (табл. 3). Также было установлено значительное влияние на свойства композитных мембран времени выдержки водного раствора перед нанесением на мембрану.

Уменьшение коэффициента разделения мембранны более чем в 2 раза при обработке мембранны раствором продукта, выдержаным в течение 1 суток, показывает, что процессы поликонденсации при хранении приводят к ухудшению модифицирующего влияния продукта I-4, а также резкому увеличению проницаемости мембранны.

Таким образом, доминирующим фактором, влияющим на селективные свойства композитных мембран при заданной длине диметилсилоксановой цепи между узлами разветвлений в кремнийорганическом компоненте, является способ нанесения покрытия и его толщина.

Для исследования возможности эффективной модификации ацетатцеллюлозной мембранны непосредственно в модуле мембранныго элемента были использованы рулонные элементы ЭРО-ЭГ-3.0/400 с площадью фильтрации 3 м<sup>2</sup>. Рулонный элемент представляет собой прикрепленный к фильтратоотводящей трубке и накрученный на нее пакет, состоящий из двух мембранны и расположенного между ними дренажного слоя. Для образо-

Таблица 3. Селективные характеристики композитных мембран на основе олигомера I-4 ( $c = 2\%$ ) при испарении смеси изопропанол–вода

Раствор олигомера	$G, \text{ л ч}/\text{м}^2$	$\Phi, \%$		$A_{\text{в/с}}$
		по спирту	по воде	
Свежий	0.57	64	-1265	33
Через сутки	1.15	40	-878	14

вания межмембранных каналов накручивание пакета проводят совместно с сеткой–сепаратором. В процессе навивки рулонного фильтрующего элемента на кромки пакета (дренажа, мембранны и сетки) наносят клеевую композицию, которая соединяет между собой мембранны, расположенные по обе стороны мембранныго дренажного материала. Исходный раствор движется по межмембранным каналам рулонного элемента в продольном направлении. Фильтрат по спирально расположенному дренажному слю поступает в фильтратоотводящую трубку и выводится из аппарата. Для предотвращения телескопического эффекта, возникающего вследствие разностей давления у торцов элемента и приводящего к сдвигу слоев в рулоне вдоль его оси, задний торец упирается в фиксатор – перфорированный диск.

Модификацию мембранны проводили при 20°C путем подачи исходного 2%-ного водного раствора продукта I-4 в межмембранный канал под давлением 1 МПа в течение 1.5 ч и вакуумированием фильтратоотводящей трубки с последующей сушкой межмембранныго канала потоком воздуха в течении 6 ч.

Были проведены исследования процесса испарения смесей изопропанол–вода при работе рулонного элемента по вакуумной схеме. Содержание изопропанола в исходном растворе составляло 90–98 мас. %, температура раствора 50°C, давление со стороны пермеата 4 кПа (табл. 4).

Для оценки равномерности модифицирующего покрытия по площади мембранны в рулонном элементе были проведены испытания в стационарных условиях образцов, взятых из различных участков двух мембранных полотен (у фильтратоотводящей трубки, в центре полотна и у края).

Меньшие значения коэффициента разделения при испарении через композитную мембрану в рулонном элементе по сравнению с данными, полученными на этой же мембране в стационарных условиях, можно объяснить понижением температуры процесса за счет значительных теплопо-

**Таблица 4.** Селективные характеристики различных участков модифицированных в рулонном элементе мембран (модифицирующий олигомер I-4,  $c = 2\%$ )

Образец мембранны	Содержание изопропанола в исходной смеси, %	$\Phi, \%$		$A_{B/C}$
		по спирту	по воде	
Рулон (2 ч работы)	94	49	-811	18
Из центра (у фильтроотводящей трубы)	92	62	-722	22
	95	54	-1169	27
Из середины полотна	93	68	-929	32
	95	67	-1298	42
От края полотна	90	64	-581	19
	95	59	-1204	32

терь в аппарате. Селективные характеристики различных участков модифицированной в рулонном элементе мембранны отличаются незначительно и соответствуют данным, полученным при модификации плоских мембран.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность получения эффективных пер vaporационных мембран на основе промышленных обратноосмотических мембран и перспективность

модификации полярными органосилоксанами обратноосмотических ацетатцеллюзных мембран для процессов парожидкостного разделения смесей изопропанол–вода различной концентрации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стернина Л.Ф., Струкова В.В., Вацкова В.Г., Копылов В.М., Киреев В.В., Ковязин В.А. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 5. С. 849.

### Cellulose Acetate Membranes Modified by Organosilicon Polymers

L. F. Sternina\*, V. V. Strukova\*, V. M. Kopylov\*, V. A. Kovayzin\*,  
A. F. Fedotov\*, and V. V. Kireev\*\*

\*Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, State Research Center of the Russian Federation,  
sh. Entuziastov 38, Moscow, 111123 Russia

\*\* Mendeleev University of Chemical Technology,  
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia

**Abstract**—The surface of reverse-osmosis cellulose acetate membranes was modified by the products of hydrolytic polycondensation of oligo(organosiloxanes) with the formula  $\text{EtO}[\text{SiMe}_2\text{O}]_n[(\text{EtO})(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{SiO}]_m\text{Et}$ . The as-modified membranes were studied in the pervaporation separation of a water–isopropanol mixture. It was shown that, at a given length of a dimethylsiloxane chain between the network junctions (the  $n/m$  ratio), the selective properties of composite membranes are strongly affected by the method of applying a siloxane layer, as well as its thickness. An increase in  $n/m$  from 4 to 8 enhances the sorption properties of the membrane with respect to water. Membranes obtained by applying an organosilicon polymer with  $n/m = 4$  from a 2% aqueous dispersion were found to be optimal for separating water–isopropanol mixtures of various compositions. It was demonstrated that cellulose acetate membranes can be modified directly in the modulus of a roll filtering element.