

УДК 539.3;544.723;577.352.4

СТРУКТУРА И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ АЦЕТАТ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ/МОНТМОРИЛЛОНИТ

© 2022 г. Г. А. Полоцкая^а, *, И. С. Курындина^а, Н. Н. Сапрыкина^а, С. В. Бронников^а

^аИнститут высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, 199004 Россия

*e-mail: g_polotskaya@mail.ru

Поступила в редакцию 17.06.2022 г.

После доработки 07.07.2022 г.

Принята к публикации 08.08.2022 г.

На основе природных материалов – ацетата целлюлозы и монтмориллонита (ММТ) – созданы композиты, содержащие до 5 мас. % наночастиц ММТ, и приготовлены пленочные мембраны. Особенности морфологии мембран исследованы методом сканирующей электронной микроскопии. Транспортные свойства мембран изучены для процесса разделения смеси метанол – метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ). Определены степень равновесной сорбции и коэффициенты диффузии метанола и МТБЭ в мембранах. Первапорация смеси метанол–МТБЭ исследована в широком интервале составов исходной смеси, включая азеотропную точку. Наилучший фактор разделения в сочетании с высокой производительностью установлен для мембраны, содержащей 3% ММТ. Изучение деформационного поведения мембран при одноосном растяжении показало, что они имеют хорошие механические свойства и с увеличением содержания ММТ возрастает модуль упругости при незначительном снижении прочности.

Ключевые слова: ацетат целлюлозы, монтмориллонит, мембраны, первапорация, сорбция, структура, механические свойства

DOI: 10.31857/S2218117222060062

1. ВВЕДЕНИЕ

Модификация полимерных материалов за счет включения наноразмерных частиц является перспективным способом создания новых композитов, удовлетворяющих требованиям современных технологий, среди которых важное место занимают мембранные технологии разделения жидких и газообразных смесей, определяющие научно-технический прогресс в ряде отраслей [1, 2]. Следует отметить, что в настоящее время уделяется особое внимание экологическому аспекту всех новых проектов, направленных на создание биоразлагаемых материалов, компонентами которых являются материалы природного происхождения [3]. В связи с этим работа, связанная с разработкой композиционных мембран на основе природных материалов – ацетата целлюлозы (АЦ) и наночастиц монтмориллонита (ММТ), исследование их физико-механических и транспортных свойств является актуальной задачей, перспективной для дальнейшего применения.

Ацетат целлюлозы – широко используемый химически модифицированный природный полимер [4], который является экологически чистым, биосовместимым и биоразлагаемым материалом [5, 6]. АЦ имеет относительно низкую

стоимость, обладает хорошими физико-механическими (волоконно- и пленкообразующими) свойствами, мало гигроскопичен [7, 8].

Монтмориллонит – это тип природной каолинитовой глины, высокодисперсный слоистый алюмосиликат, который богат гидрофильными оксидными группами [9, 10]. Следует отметить интересную особенность ММТ, а именно, значительное улучшение биодegradации полимерных нанокompозитов, включающих ММТ [11, 12]. В работе [13] обнаружили, что нанокompозит поли-(ε-капролактон)/(слоистый силикат) биоразлагается лучше чистого поли-(ε-капролактона). Полагают, что данное свойство может быть связано с каталитической ролью органоглины при биодegradации.

АЦ известен как один из наиболее популярных мембранных материалов для процессов ультрафильтрации [14–17], газоразделения [18] и первапорации [19]. Перспективность первапорации связана как с актуальностью решаемых задач разделения смесей жидких компонентов, а также с возможностью разделения азеотропных смесей [20]. Последний фактор играет решающую роль в применении первапорации для разделения смеси метанол–МТБЭ, поскольку эти компоненты образуют азеотропную смесь 14.3 мас. % метанола и

85.7 мас. % МТБЭ при 20°C и 760 мм рт. ст. [21], кроме того это классический образец смеси полярной и неполярной жидкостей [22]. Метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ) – высокооктановый компонент, используемый для повышения детонационных свойств топлива, в этом качестве он заменил токсичные соединения, содержащие свинец. МТБЭ получают по реакции изобутилена с избытком метанола, что вызывает проблему очистки целевого продукта, поскольку метанол образует азеотроп с МТБЭ. Разделение азеотропа метанол–МТБЭ обычной перегонкой является проблематичным и практически невозможным, поэтому проводятся систематические исследования перапарации для этой цели. В качестве мембранных материалов используются полимеры разных классов, в том числе ароматические полиамиды [23], полигетероарилены и их металлополимерные комплексы [24].

Исследование перапарации для разделения смеси метанол–МТБЭ проводили с использованием мембран из чистого АЦ или его композиций с другими полимерами [25]. Отмечалось, что производительность мембран из чистого АЦ невысока [26], и современные исследования направлены на модификацию этого материала для увеличения эффективности процесса. В качестве полимерных композиций для повышения эффективности разделения смеси метанол–МТБЭ исследовали мембраны из смеси АЦ и гидрофталата ацетата целлюлозы [27], а также мембраны АЦ, содержащие 10–15 мас. % поли(N-винил-2-пирролидона) [28].

Известны также работы по внедрению неорганических частиц в АЦ мембрану для улучшения свойств при разделении смеси метанол–МТБЭ. В работе [29] АЦ мембрану модифицировали частицами оксидов металлов (Al_2O_3 и ZnO); в [30] АЦ мембрана, наполненная 0.2 мас. % цеолита HZSM5 показала более высокую проницаемость и фактор разделения при перапарации смеси, содержащей 20 мас. % метанола, по сравнению с немодифицированной мембраной.

Следует упомянуть о работах по созданию композита АЦ с ММТ [31], однако в этом случае была использована расплавная технология для получения изделий, которые не исследовались в мембранных процессах. В работе [32] исследован композит АЦ с Na-ММТ, преобразованным в органо-ММТ посредством ионообменной реакции с катионным поверхностно-активным веществом диалкилдиметилхлорид аммония; композиты АЦ с Na-ММТ и органо-ММТ были использованы для формирования пористых мембран на основе из нетканого полиэфира методом инверсии фаз для разделения смеси нефти и воды методом ультрафильтрации.

Целью настоящей работы является создание композитов АЦ/ММТ, формирование на их основе

пленочных мембран, изучение их структуры, физико-механических характеристик и транспортных свойств при разделении смеси метанол–МТБЭ методом перапарации.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления мембран использовали следующие вещества:

– Ацетат целлюлозы (“Владипор”, Россия) с молекулярной массой 105×10^3 Да и плотностью 1.3 г/см^3 .

– Модифицированный четвертичными аммонийными солями монтмориллонит (“Southern clay products”, USA), имеющий общую формулу $(Ca,Na)_x(Mg,Al,Fe)_2[(Si,Al)_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$. Плотность ММТ составляет 1.96 г/см^3 .

При получении АЦ мембран сначала готовили 3 мас. % раствор АЦ в смеси хлороформ:метанол (9 : 1 об. %) при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке в течение 1 ч с последующей обработкой ультразвуком в течение 40 мин. Рассчитанное количество раствора наносили на поверхность целлофановой пленки, закрепленной в металлическом кольце, которое помещали на поверхность отрегулированного горизонтального стола и сушили при 40°C. Через сутки АЦ пленка легко отделялась от целлофана и ее сушили в вакуумном шкафу при 40°C до постоянного веса. Толщина полученных пленок составляла 30–55 мкм.

Композиты АЦ/ММТ с различным содержанием ММТ, готовили путем смешивания 3 мас. % раствора АЦ и 3 мас. % суспензии ММТ в хлороформе. Количество суспензии соответствовало рассчитанному содержанию наполнителя в высушенной мембране, а именно 1, 3 и 5% ММТ. Полученную смесь интенсивно перемешивали в течение 1 ч и выдерживали 2–3 дня, чтобы произошло взаимодействие АЦ и ММТ. Затем смесь обрабатывали ультразвуком в течение 40 мин. Приготовление АЦ/ММТ пленок на поверхности целлофана, закрепленного в металлическом кольце, осуществляли аналогично методике приготовления АЦ мембран.

Измерение транспортных свойств проводилось на лабораторной перапарационной установке с эффективной площадью мембраны 7.1 см^2 в вакуумном режиме при 20°C и остаточном давлении под мембраной 0.2 мбар.

Удельную производительность J ($\text{кг/м}^2 \text{ ч}$) определяли по количеству пенетранта, выделившегося через единицу площади пленки в единицу времени. Поскольку толщина пленок варьировалась от 30 до 55 мкм, то для их сравнения использовали удельную производительность, нормированную на 40 мкм.

Фактор разделения рассчитывали по формуле:

$$\alpha_{MeOH/MTBE} = (X_{MeOH}/X_{MTBE})/(Y_{MeOH}/Y_{MTBE}), \quad (1)$$

где X_{MeOH} , $X_{\text{MTБЭ}}$ – массовые доли метанола и МТБЭ в пермеате соответственно; Y_{MeOH} , $Y_{\text{MTБЭ}}$ – массовые доли компонентов в исходной смеси.

Степень равновесной сорбции мембран определяли иммерсионным методом при погружении образцов в индивидуальные жидкости: метанол и МТБЭ при температуре 20–22°C. После достижения постоянного веса набухших образцов рассчитывали степень равновесной сорбции S ($\Gamma_{\text{жидк}}/100 \Gamma_{\text{полимера}}$) по формуле:

$$S = [(m - m_0)/m_0] \times 100, \quad (2)$$

где m_0 – исходная масса образца, m – масса набухшего образца в состоянии равновесия.

Десорбцию жидкостей проводили на воздухе, поместив образец на аналитические весы и фиксируя изменение веса. По полученным данным были построены кривые кинетики десорбции мембран в координатах M_t/M_∞ от $t^{1/2}/l$, где M_t – количество десорбируемого вещества за время t , M_∞ – равновесное количество десорбируемого вещества, определяемого как разность между массой набухшей мембраны и массой мембраны, высушенной до постоянного веса, l – толщина мембраны. Тангенс угла наклона ($\text{tg}\beta$) начального линейного участка полученных кривых использовали для расчёта коэффициента диффузии (D) [33]:

$$D = \pi/16 \text{tg}^2\beta. \quad (3)$$

Морфологические исследования мембран проводили на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе Zeiss SUPRA 55VP (Carl Zeiss AG, Германия). Перед исследованием на поверхность образца наносили слой платины толщиной 20 нм термическим вакуумным напылением на установке катодного распыления “Polaron”.

Энергодисперсионный микроанализ элементного состава проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-570 с системой микроанализа Bruker Quantax 200.

Исследования механических характеристик мембран проводили при их одноосном растяжении на разрывной машине 2166 Р-5 (Точприбор, Иваново, Россия). Образцы размером 5 × 50 мм деформировали при скорости движения траверсы 50 мм/мин и записывали кривые напряжение-деформация. По полученным кривым определяли прочность, модуль упругости и относительное удлинение при разрыве. Для каждого образца проводили не менее пяти измерений. Разброс механических характеристик не превышал 10% от их значений.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структура мембран

Морфологию мембран исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На рис. 1а–1г представлены СЭМ микрофотографии поперечного скола мембран АЦ/ММТ, содержащих 0, 1, 3 и 5 мас. % ММТ при увеличении 5000. Пленки АЦ имеют необычную структуру, которая обусловлена содержащимися пустотами, распределенными случайным образом по размерам и по объему образца, что особенно заметно при большом увеличении 50000. Анализ яркости различных участков СЭМ изображения позволяет оценить размер пустот, которые обычно выглядят более темными. Пленки АЦ содержат небольшие замкнутые пустоты, равномерно распределенные по всему объему, размерами 0.3–0.5 мкм. При включении ММТ в матрицу АЦ наличие пустот проявляется сильнее – в поперечном сечении композитов с ростом содержания ММТ наблюдается небольшое увеличение размеров пустот до 0.5–1 мкм. Данная особенность структуры мембран на основе АЦ обусловлена спецификой их формования, которая заключается в следующем: в качестве растворителя АЦ использовали смесь хлороформ : метанол (9 : 1 об. %), так как хлороформ не работает как растворитель в отсутствие метанола. Несмотря на то, что формовочный раствор является прозрачным, присутствие в нем растворителя и осадителя вызывает, очевидно, фазовое разделение. При высушивании раствора АЦ/ММТ в смеси хлороформ : метанол на поверхности целлофана образуется прозрачная пленка, которая содержит небольшие пустоты, равномерно распределенные по всему объему образца.

Микрофотографии, полученные при большом увеличении (рис. 1д, 1е), свидетельствуют о том, что включение слоистых частиц ММТ с толщиной слоев 18–20 нм в состав мембран увеличивает размер замкнутых пустот мембран, частицы ММТ могут располагаться также на их стенках.

Исследование элементного состава образцов методом энергодисперсионного анализа показало, что мембраны из чистого АЦ и АЦ/ММТ композитов имеют разный состав. В табл. 1 представлены данные электронно-дисперсионных спектров (ЭДС) элементного анализа мембран АЦ и АЦ/ММТ (3%) по выделенным точкам (1–5) поперечного сечения. На рис. 2 представлены микрофотографии поперечного скола мембран АЦ и АЦ/ММТ (3%), где указано положение этих спектральных точек 1–5.

ЭДС элементного анализа АЦ мембраны (спектры 1 и 2) содержат элементы С и О входящие в состав химической формулы АЦ, а также Сl как следствие процесса получения АЦ путем воздействия на целлюлозу различных этерифицирующих реагентов, в частности, хлорангидрида. Кроме

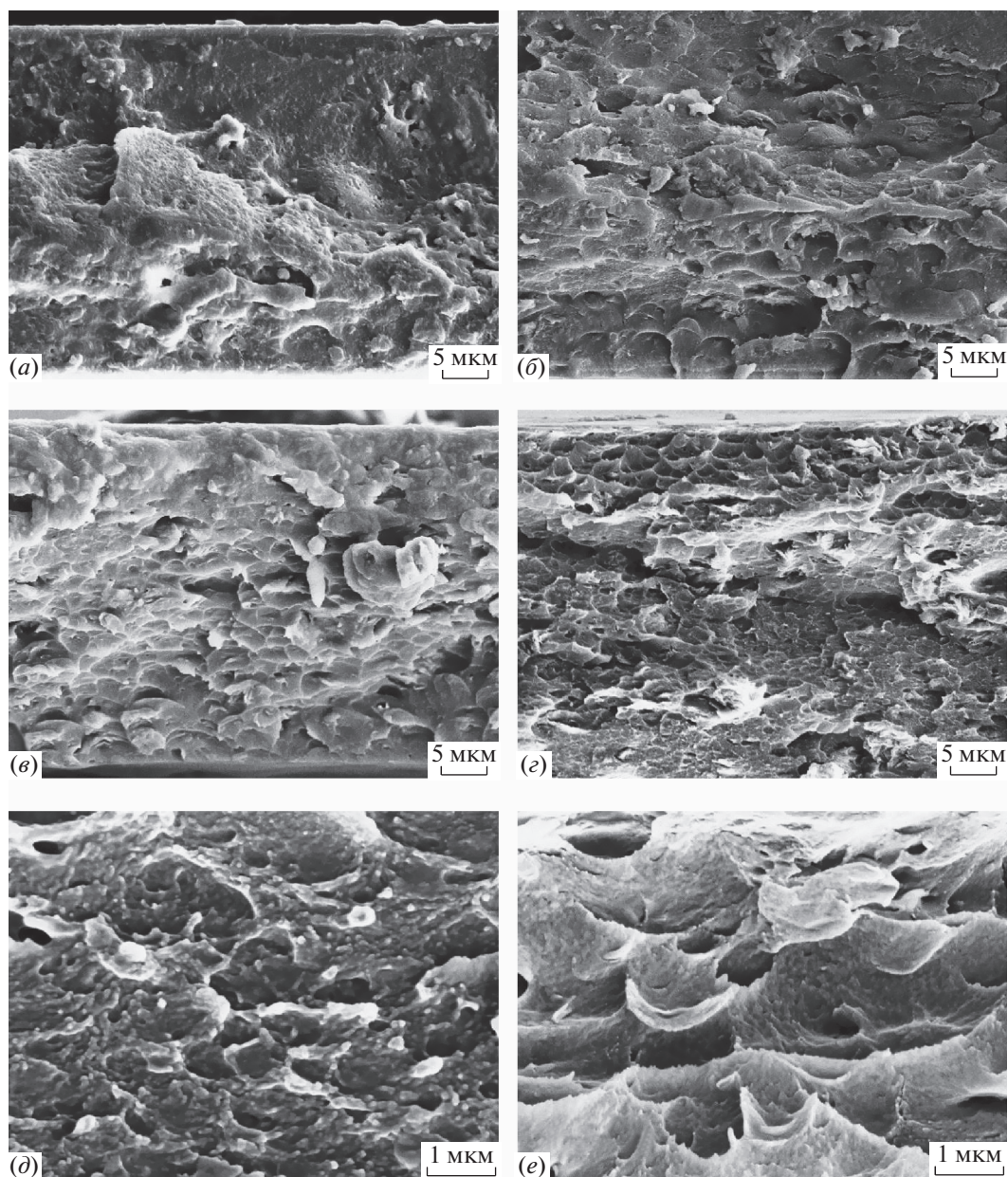


Рис. 1. Электронные микрофотографии поперечного скола мембран (а, в) АЦ, (б) АЦ/ММТ (1%), (г) АЦ/ММТ (3%) и (д, е) АЦ/ММТ (5%), полученных при увеличении $\times 5000$ (а–г) и $\times 50000$ (д, е).

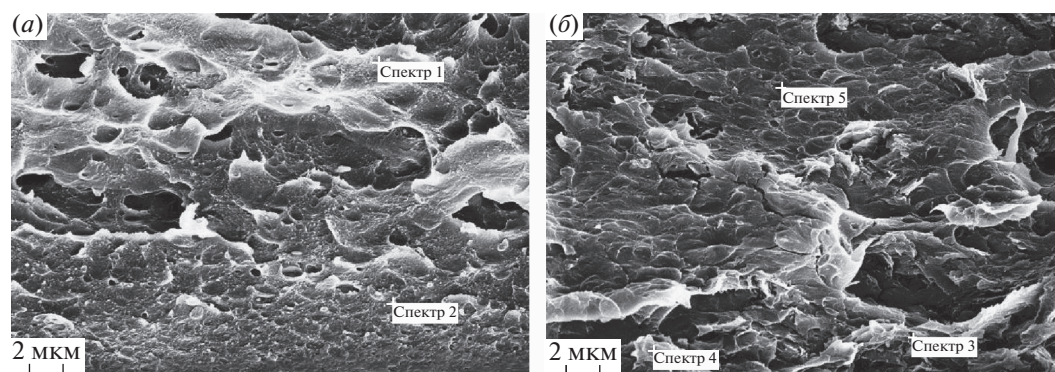


Рис. 2. Положение точек ЭДС элементного анализа на электронных микрофотографиях поперечного скола мембран (а) АЦ и (б) АЦ/ММТ (3%).

Таблица 1. ЭДС элементного анализа поперечного сечения мембраны АЦ/ММТ (3%)

Образец	Массовое содержание элементов, %				
	С	О	Al	Si	Cl
АЦ, Спектр 1	78.56	19.48	0.00	0.00	1.96
АЦ, Спектр 2	78.10	18.95	0.00	0.00	2.95
АЦ/ММТ, Спектр 3	74.51	21.81	0.90	1.39	1.39
АЦ/ММТ, Спектр 4	61.13	31.30	1.60	3.34	2.63
АЦ/ММТ, Спектр 5	74.57	22.98	0.05	0.05	2.34

Таблица 2. Физико-химические свойства метанола и МТБЭ

Пенетрант	ММ	Плотность, г/см ³	Молярный объем, см ³ /моль	Вязкость, мПа с	$T_{\text{кип}}$, °С	Параметр растворимости, МПа ^{1/2}		
						d_d	d_p	d_h
Метанол	32.0	0.792	40.4	0.55	64.5	15.13	12.27	22.29
МТБЭ	88.2	0.740	119.1	0.36	54.0	15.48	3.63	5.22

того, в образцах могут присутствовать следы остаточного растворителя хлороформа, который входил в состав формовочного раствора. АЦ/ММТ образцы содержат, кроме (С, О и Cl), элементы Al и Si, входящие в состав ММТ (спектры 3 и 4). Частицы ММТ оказываются на стенках пустот при высыхании. На поперечном сколе АЦ/ММТ образца существуют также точки, отвечающие составу АЦ матрицы (спектр 5).

Транспортные свойства

Процесс массопереноса через пленки (мембраны) из АЦ и АЦ/ММТ был исследован по отношению к различным по химической природе органическим жидкостям метанол и МТБЭ, имеющим азеотропную точку. В табл. 2 представлены некоторые физико-химические свойства исследуемых жидкостей, которые в процессах переработки называются пенетранты. Молекула метанола гораздо меньше по размеру, чем МТБЭ, в то время как температуры кипения этих жидкостей близки. Кроме того, молекула метанола является полярной.

Параметр растворимости – это физико-химическое свойство, которое используется для объяснения взаимосвязи структуры вещества и его активности. Хансен разделил обычный параметр растворимости на три составляющих: дисперсионная d_d , дипольная d_p и по водородной связи d_h [34]. Параметры растворимости метанола и МТБЭ (табл. 2), указывают на то, что растворимость через водородные связи (d_h) для метанола сильнее, чем для МТБЭ. Следовательно, полярные молекулы метанола будут активно взаимодействовать с полярными группами мембранного полимера, посредством водородных связей.

Сорбционные исследования проводились иммерсионным методом при погружении образцов АЦ и АЦ/ММТ мембран в индивидуальные жидкости: метанол или МТБЭ. После достижения постоянной массы набухших образцов рассчитывали степень равновесной сорбции. Кинетику десорбции жидкостей из набухших образцов мембран проводили, поместив образец на аналитические весы и фиксируя изменение его массы во времени до достижения исходной массы сухого образца. На рис. 3 представлены кривые кинетики десорбции метанола и МТБЭ, которые имеют стандартный вид кривых с насыщением для всех исследованных мембран. Видно, что десорбция, как метанола, так и МТБЭ происходит активнее с увеличением содержания ММТ в мембране. Существенное различие в десорбции метанола (рис. 3а) и МТБЭ (рис. 3б) связано с количеством сорбированного метанола, которое значительно больше по сравнению с МТБЭ. Эта величина соответствует степени равновесной сорбции и представлена в табл. 3. Обращает на себя внимание также тот факт, что процесс десорбции (также как и сорбции) метанола происходит в несколько раз быстрее по сравнению с МТБЭ. Этот факт связан с малым размером молекул метанола и нашел свое отражение в величине коэффициентов диффузии пенетрантов в исследуемых мембранах (табл. 3).

Определение коэффициентов диффузии метанола и МТБЭ производили по начальному прямолинейному участку соответствующих кинетических кривых десорбции метанола и МТБЭ из набухших мембран АЦ/ММТ, которые соответствуют системам, подчиняющимся второму закону Фика. На начальном участке миграция молекул сорбата определяется их диффузией в мембранах и дает возможность определения эффективных ко-

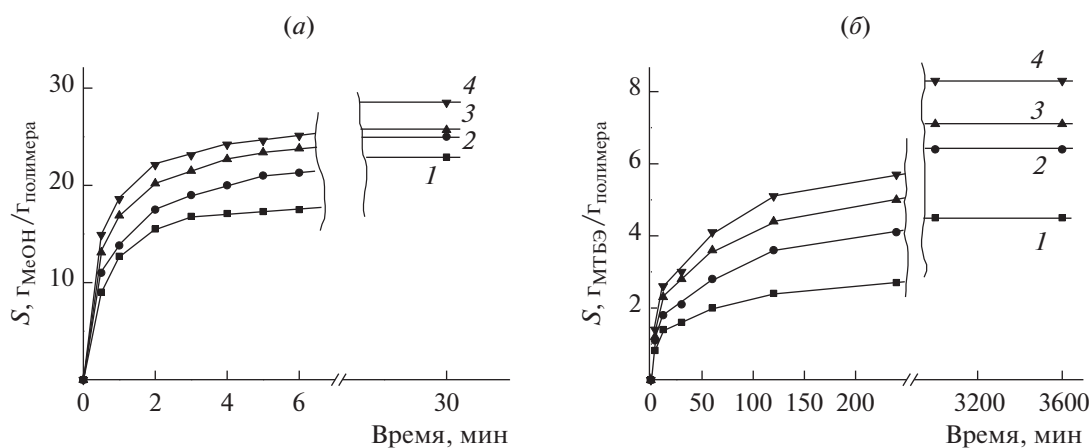


Рис. 3. Кривые кинетики десорбции (а) метанола и (б) МТБЭ из набухших мембран (1) АЦ, (2) АЦ/ММТ (1%), (3) АЦ/ММТ (3%) и (4) АЦ/ММТ (5%).

эффициентов диффузии метанола и МТБЭ [35]. В табл. 3 представлены данные, полученные в результате сорбционных исследований: степень равновесной сорбции (S) и эффективный коэффициент диффузии (D) метанола и МТБЭ.

В процессе сорбции активные центры полимерных мембран способны взаимодействовать с молекулами жидкости за счет образования водородных связей, диполь–дипольных или ион–дипольных взаимодействий. Очевидно, что склонность к такому взаимодействию более характерна для метанола, чем для МТБЭ. Из табл. 3 видно, что степень равновесной сорбции метанола значительно выше степени сорбции МТБЭ для всех исследованных мембран АЦ/ММТ. При повышении содержания ММТ в композите степень сорбции метанола и МТБЭ увеличивается.

Как следует из данных табл. 3, эффективные коэффициенты диффузии метанола и МТБЭ повышаются при увеличении содержания ММТ в мембране АЦ/ММТ. При этом величина коэффициента диффузии метанола в несколько раз больше коэффициента диффузии МТБЭ.

Таким образом, представленные в табл. 3 результаты свидетельствуют о том, что именно по отношению к метанолу мембраны из АЦ/ММТ композитов обладают лучшей сорбционной спо-

собностью и высокими величинами эффективных коэффициентов диффузии.

Процесс первапорации смеси метанол–МТБЭ был исследован в широком интервале составов исходной смеси, включая азеотропную точку. На рис. 4 представлена зависимость концентрации метанола в пермеате от концентрации метанола в исходной смеси при первапорации смеси метанол–МТБЭ с использованием мембран из АЦ и его композитов с ММТ. Для сопоставления результатов первапорационных экспериментов, на рис. 4 также приведена кривая равновесия жидкость–пар при 20°C и давлении 760 мм рт.ст. Ход концентрационной зависимости состава пермеата от состава исходной смеси для процесса первапорации существенно отличается от кривой равновесия жидкость–пар в системе метанол–МТБЭ. Видно, что в состоянии естественного равновесия (кривая жидкость–пар), пар обогащен МТБЭ. Кроме того, кривая равновесия проходит через азеотропную точку, отвечающую составу: 14.3 мас. % метанола и 85.7 мас. % МТБЭ при 20°C и 760 мм рт. ст. [21]. В процессе первапорации при всех составах исходной смеси образуется пермеат, обогащенный метанолом; все исследуемые мембраны преимущественно пропускают метанол, т.е. являются селективными по отношению к метанолу. До-

Таблица 3. Результаты сорбционных исследований мембран АЦ и АЦ/ММТ

Образец	Степень равновесной сорбции, S , г _{жидк} /100 г _{полимера}		Коэффициент диффузии, $D \times 10^{11}$, м ² /мин	
	метанол	МТБЭ	метанол	МТБЭ
АЦ	22.9	4.5	12.2	0.095
АЦ/ММТ(1%)	25.0	6.4	14.2	0.190
АЦ/ММТ(3%)	25.7	7.1	17.6	0.132
АЦ/ММТ(5%)	28.5	8.3	20.1	0.200

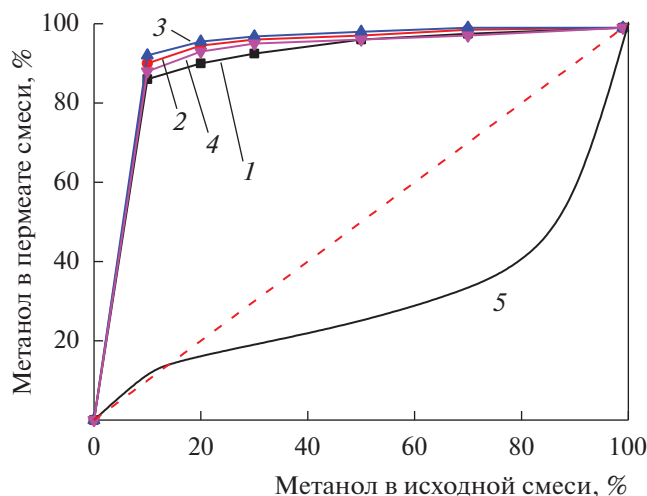


Рис. 4. Зависимость концентрации метанола в пермеате от концентрации метанола в исходной смеси при первапарации смеси метанол–МТБЭ с использованием мембран (1) АЦ, (2) АЦ/ММТ (1%), (3) АЦ/ММТ (3%) и (4) АЦ/ММТ (5%). (5) Равновесная кривая жидкость–пар для смеси метанол–МТБЭ.

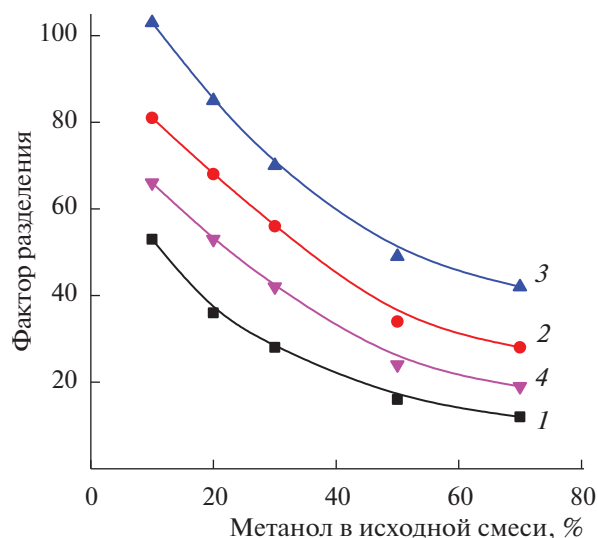


Рис. 5. Зависимость фактора разделения смеси метанол–МТБЭ от содержания метанола в исходной смеси для мембран (1) АЦ, (2) АЦ/ММТ (1%), (3) АЦ/ММТ (3%) и (4) АЦ/ММТ (5%), 20°C.

бавки ММТ увеличивают содержание метанола в пермеате, причем добавки 1 и 3% ММТ повышают селективность мембран по метанолу, тогда как для 5% ММТ дальнейшего повышения концентрации метанола в пермеате не наблюдалось.

На рис. 5 представлена зависимость фактора разделения ($\alpha_{\text{метанол/МТБЭ}}$) от концентрации метанола в исходной смеси. Для всех мембран при увеличении содержания метанола в исходной смеси уменьшается фактор разделения в процессе первапарации. Наибольшей селективностью обладают мембраны, содержащие 3% ММТ. Фактор разделения для композитов с 5% ММТ оказалась ниже, чем для композитов с 1 и 3% ММТ, но несколько выше, чем для чистого полимера. Этот результат может быть связан с появлением дефектов в полимерной матрице.

На рис. 6 представлена зависимость удельной производительности в процессе первапарации смеси метанол–МТБЭ от концентрации метанола в исходной смеси. Увеличение содержания в исходной смеси более проницаемого компонента (метанола) увеличивает поток пенетранта через все исследуемые мембраны. Включение в состав композита 1 и 3% ММТ приводит к уменьшению проницаемости мембран. Тот факт, что наиболее селективный композит АЦ/ММТ (3%) обладает пониженной проницаемостью закономерен, т.к. отвечает правилу антибатности основных характеристик мембран: чем выше селективность, тем ниже проницаемость, и наоборот. На рис. 6 композит АЦ/ММТ (5%) демонстрирует нестабильную проницаемость, характерную для неоднородных структур.

Для характеристики парциальных потоков метанола и МТБЭ в мембранах с разным содержанием наполнителя на рис. 7 представлена зависимость удельной производительности по отдельным компонентам от содержания метанола в исходной смеси. Для композитов всех составов, производительность метанола существенно превосходит таковую МТБЭ, что обусловлено повышенной степенью сорбции метанола (табл. 3). Кроме того, парциальный поток метанола увеличивается с ростом концентрации метанола в исходной смеси,

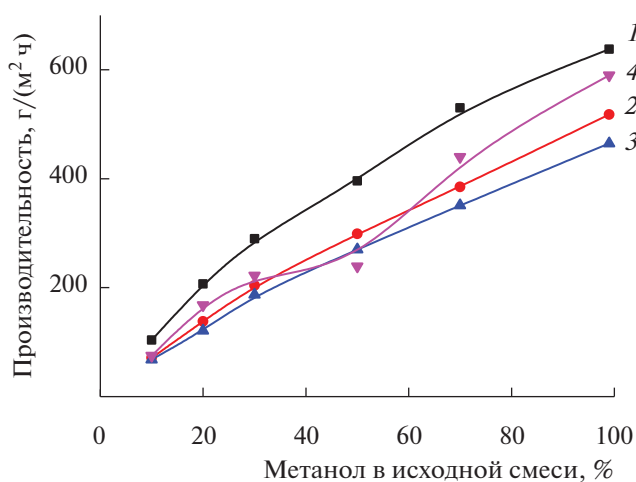


Рис. 6. Зависимость удельной производительности от содержания метанола в исходной смеси для мембран (1) АЦ, (2) АЦ/ММТ (1%), (3) АЦ/ММТ (3%) и (4) АЦ/ММТ (5%) при первапарации смеси метанол–МТБЭ.

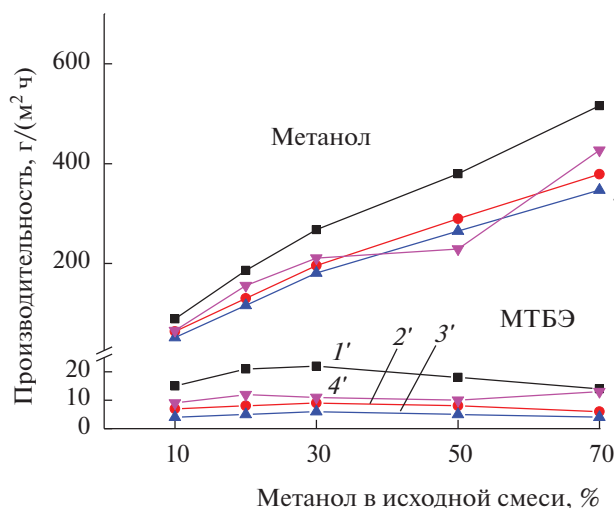


Рис. 7. Зависимость удельной производительности по отдельным компонентам – по метанолу (1, 2, 3 и 4) и по МТБЭ (1', 2', 3' и 4') – от содержания метанола в исходной смеси для мембран (1, 1') АЦ, (2, 2') АЦ/ММТ (1%), (3, 3') АЦ/ММТ (3%) и (4, 4') АЦ/ММТ (5%) при пер-
вaporации смеси метанол–МТБЭ.

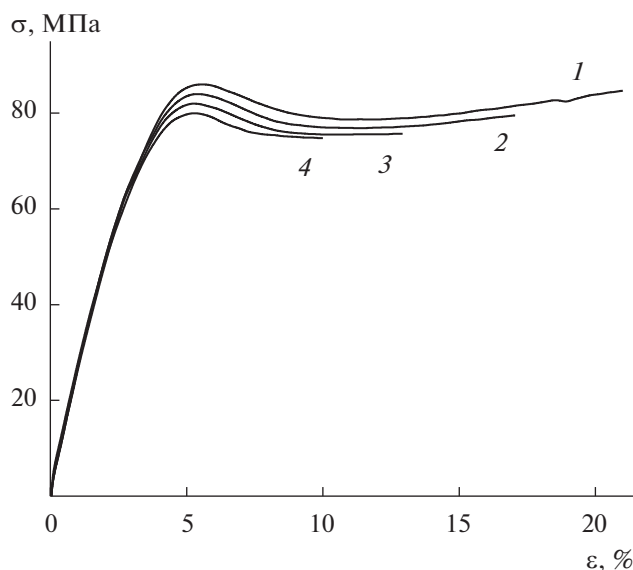


Рис. 8. Кривые напряжение–деформация для мем-
бран (1) АЦ и (2) АЦ/ММТ (1%), (3) АЦ/ММТ (3%) и
(4) АЦ/ММТ (5%).

так как при этом усиливается набухание мембраны, что способствует увеличению количества транспортных каналов, по которым предпочтительно диффундируют молекулы метанола. Изломанный вид кривой парциального потока метанола для АЦ/ММТ (5%) мембраны является следствием ее дефектности.

По результатам исследования транспортных свойств наиболее эффективной является мембрана, содержащая 3% ММТ. В табл. 4 приведены данные по производительности и фактору разделения мембраны АЦ/ММТ (3%), а также некоторых описанных в литературе мембран на основе ацетатов целлюлозы при разделении смесей метанол–МТБЭ, содержащих 10 или 20% метанола, т.е. вблизи азеотропной точки. Свойства мембра-

ны АЦ/ММТ (3%) сопоставимы с уровнем прежде исследованных АЦ мембран; несколько пониженная проницаемость обусловлена более низкой температурой (20°C) проведения экспериментов в настоящей работе.

Деформационное поведение мембран

При растяжении исходные мембраны АЦ и композиционные системы АЦ/ММТ демонстрируют поведение, характерное для полимеров (рис. 8). На начальном участке, в области малых степеней растяжения, образцы показывают упругую деформацию. Далее наблюдается типичный максимум, соответствующий пределу текучести. Следует отметить, что с увеличением содержания ММТ в образцах уменьшается не только значение пре-

Таблица 4. Транспортные свойства некоторых мембран на основе ацетатов целлюлозы при разделении смеси метанол/МТБЭ

Мембрана	T, °C	Метанол в исходной смеси, %	Производительность, кг/м² ч	Фактор разделения	Лит.
АЦ	50	20	0.47	75	[25]
АЦ/ГАЦ(30%)	40	20	2.0	100	[27]
АЦ/ПВП(15%)	40	20	0.43	411	[28]
ТАЦ	40	20	0.24	100	[36]
ТАЦ	40	10	0.21	110	[26]
АЦ/ММТ(3%)	20	20	0.12	85	
АЦ/ММТ(3%)	20	10	0.06	121	

ПВП – поли (N-винил-2-пирролидон). ГАЦ – гидрофталат ацетата целлюлозы. ТАЦ – триацетат целлюлозы (43.4% ацет.).

Таблица 5. Механические характеристики мембран с различным содержанием наночастиц монтмориллонита

Образец	Прочность, МПа	Предел текучести, МПа	Модуль упругости, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
АЦ	85	86	2410	21
АЦ/ММТ(1%)	80	84	2480	17
АЦ/ММТ(3%)	76	82	2600	13
АЦ/ММТ(5%)	75	80	2670	10

дела текучести, но и положение максимума незначительно смещается в область меньших деформаций. На следующем участке удлинение образцов увеличивается практически без увеличения нагрузки, то есть происходит преимущественно пластическая деформация, которое заканчивается разрывом мембран.

Значения механических характеристик исследуемых образцов представлены в табл. 5. Как видно, введение наночастиц ММТ, являющихся минеральным наполнителем, приводит к увеличению модуля упругости, небольшому снижению прочности и предела текучести мембран, а также к заметному падению относительного удлинения при разрыве. При этом разрывное удлинение остается на достаточном уровне для обеспечения технологичности дальнейшего применения композиционных мембран. Одновременное снижение прочности и разрывного удлинения мембран с увеличением содержания наночастиц ММТ позволяет заключить, что они играют роль дефектов, которые повышают вероятность разрушения мембран. Этот вывод хорошо согласуется с результатами, полученными СЭМ, по которым было видно, что частицы ММТ способствуют увеличению размеров пустот мембран.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе природных материалов — ацетата целлюлозы и монтмориллонита созданы композиты, содержащие до 5 мас. % наночастиц ММТ, и приготовлены пленочные мембраны. Особенности морфологии мембран исследованы методом СЭМ. Пленки АЦ содержат небольшие замкнутые пустоты, равномерно распределенные по всему объему, размерами 0,3–0,5 мкм; в композитах с ростом содержания ММТ наблюдается небольшое увеличение размеров пустот до 0,5–1 мкм. Сорбционные исследования, проведенные иммерсионным методом для определения степени равновесной сорбции и коэффициентов диффузии метанола и МТБЭ в мембранах, показали, что оба этих параметра для метанола значительно выше, чем для МТБЭ. Причем при повышении содержания ММТ в композите эти параметры увеличиваются.

Первапорация смеси метанол–МТБЭ исследована в широком интервале составов исходной смеси, включая азеотропную точку. При увеличении содержания ММТ в композите фактор разделения повышается, а производительность несколько уменьшается, что отвечает правилу антибатности основных характеристик мембран. Наилучший фактор разделения в сочетании с высокой производительностью продемонстрировала мембрана, содержащая 3% ММТ, в процессе первапорации смеси метанол–МТБЭ.

Изучение деформационного поведения мембран при одноосном растяжении показало, что они имеют хорошие механические свойства и с увеличением содержания ММТ возрастает модуль упругости при незначительном снижении прочности.

Проведенные исследования показали, что мембраны из композитов АЦ/ММТ перспективны для разделения смесей метанол–МТБЭ. Установлено качественное и количественно влияние содержания наночастиц ММТ в мембранах на основе АЦ на их производительность и фактор разделения. Показано, что оптимальным количеством (с точки зрения сочетания производительности, селективности и механических характеристик) является введение 3% ММТ в матрицу АЦ.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИВС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Baker R.W.* Membrane Technology and Applications, 3rd ed. Wiley, Chichester, 2012.
2. *Апель П.Ю., Бобрешова О.В., Волков А.В., Волков В.В., Никоненко В.В., Стенина И.А., Филиппов А.Н., Ямпольский Ю.П., Ярославцев А.Б.* // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9. С. 59. (англоязычная версия: *Apel P.Yu., Bobreshova O.V., Volkov A.V., Volkov V.V., Nikonenko V.V., Stenina I.A., Filippov A.N., Yampolskii Yu.P., Yaroslavtsev A.B.* // Membranes and Membrane Technologies. 2019. V. 1. P. 45.)
3. *Čolnik M., Hrnčič M.K., Škerget M., Knez Ž.* // Chem. Ind. Chem. Eng. 2020. V. 26. P. 18.
4. *Yadav N., Hakkarainen M.* // Chemosphere. 2021. V. 265. P. 128731.
5. *Puls J., Wilson S.A., Höfner D.* // J. Polymers and the Environment. 2011. V. 19. P. 152.

6. Haske-Cornelius O., Pellis A., Tegl G., Wurz S., Saake B., Ludwig R., Sebastian A., Nyanhongo G., Guebitz G. // *Catalysts*. 2017. V. 7. P. 287
7. Khoshnevisan K., Maleki H., Samadian H., Shahsavari S., Sarrafzadeh M.H., Larijani B., Khorramizadeh M.R. // *Carbohydrate Polymers*. 2018. V. 198. P. 131.
8. Fischer S., Thümmel K., Volkert B., Hettrich K., Schmidt I., Fischer K. // *Macromolecular Symposia: In Properties and Applications of Cellulose Acetate*; Wiley Online Library: Hoboken, NJ, USA, 2008. P. 89.
9. Pavlidou S., Papaspyrides C.D. // *Progr. Polym. Sci.*, 2008. V. 33. P. 1119.
10. Авагимова Н.В., Пулялина А.Ю., Тойкка А.М., Полоцкая Г.А., Суворова О.М., Вилесов А.Д. // *Мембраны и мембранные технологии*. 2013. Т. 3. С. 221. (англоязычная версия: Avagimova N.V., Pulyalina A.Y., Toikka A.M., Polotskaya G.A., Suvorova O.M., Vilesov A.D. // *Petroleum Chemistry*. 2013. V. 53. P. 559.)
11. Ray S.S., Yamada K., Okamoto M., Ueda K. // *Macromol Mater Engng*. 2003. V. 288. P. 203.
12. Lim S.T., Hyun Y.H., Choi H.J., Jhon M.S. // *Chem. Mater*. 2002. V. 14. P. 1839.
13. Tetto J.A., Steeves D.M., Welsh E.A., Powell B.E. // *ANTEC: Society of Plastics Engineers*. 1999. V. 57. P. 1628.
14. Fryczkowska B., Wiechniak K. // *Pol. J. Chem. Tech*. 2017. V. 19. P. 41.
15. Sivakumar M., Mohan D.R., Rangarajan R. // *J. Membr. Sci*. 2006. V. 268. P. 208.
16. Han B., Zhang D., Shao Z., Kong L., Lv S. // *Desalination*. 2013. V. 311. P. 80.
17. Седелкин В.М., Потехина Л.Н., Чиркова О.А., Машкова Д.А., Олейникова Е.В. // *Мембраны и мембранные технологии*. 2014. Т. 4. С. 114. (англоязычная версия: Sedelkin V.M., Potekhina L.N., Chirkova O.A., Mashkova D.A., Oleinikova E.V. // *Petroleum Chemistry*. 2014. V. 54. P. 526.)
18. Moghadassi A.R., Rajabi Z., Hosseini S.M., Mohammedi M. // *J. Industrial and Engineering Chemistry*. 2014. V. 20. P. 1050.
19. Rynkowska E., Dzieszowski K., Lancien A., Fatyeyeva K., Szumczyk A., Kujawa J., Koter S., Marais S., Wolan A., Kujawski W. // *J. Membr. Sci*. 2017. V. 554. P. 243.
20. Roy S., Singha N.R. // *Membranes*. 2017. V. 7. P. 53.
21. Huang R.Y. *Pervaporation membrane separation processes*. Elsevier, Amsterdam. 1991.
22. Юшкин А.А., Голубев Г.С., Подтынников И.А., Борисов И.Л., Волков В.В., Волков А.В. // *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. С. 863. (англоязычная версия: Yushkin A.A., Golubev G.S., Podtynnikov I.A., Borisov I.L., Volkov V.V., Volkov A.V. // *Petroleum Chemistry*. 2020. V. 60. P. 1317.)
23. Penkova A.V., Polotskaya G.A., Gavrilova V.A., Toikka A.M., Liu J.C., Trchová M., Šlouf M., Pientka Z. // *Separation Science & Technology*. 2010. V. 45. 35.
24. Pulyalina A.Yu., Polotskaya G.A., Goikhman M.Ya., Podeshvo I.V., Gulii N.S., Shugurov S.M., Tataurov M.V., Toikka A.M. // *Polym. Int*. 2017. V. 66. P. 1873.
25. Cao S., Shi Y., Chen G. // *J. Membr. Sci*. 2000. V. 165. P. 89.
26. Yang J.S., Kim H.J., Jo W.H., Kang Y.S. // *Polymer*. 1998. V. 39. P. 1381.
27. Niang M., Luo G., Schaetzel P. // *J. Appl. Polym. Sci*. 1997. V. 64. P. 875.
28. Wu H., Fang X., Zhang X., Jiang Z., Li B., Ma X. // *Separation and Purification Technology*. 2008. V. 64. P. 183.
29. Wang Yu., Yang L., Luo G., Dai Y. // *Chemical Engineering Journal*. 2009. V. 146. P. 6.
30. Ma X., Hu C., Guo R., Fang X., Wu H., Jiang Z. // *Separation and Purification Technology*. 2008. V. 59. P. 34.
31. Romero R.B., Leite C.A.P., Gonçalves M. do C. // *Polymer*. 2009. V. 50. P. 161.
32. Ang M.B.M.Y., Devanadera K.P.O., Duena A.N.R., Luo Z.-Y., Chiao Y.-H., Millare J.C., Aquino R.R., Huang S.-H., Lee K.-R. // *Membranes*. 2021. V. 11. P. 80.
33. Avagimova N., Polotskaya G., Saprykina N., Toikka A., Pientka Z. // *Separation Science & Technology*. 2013. V. 48. P. 2513.
34. Hömmerich U., Rautenbach R. // *J. Membr. Sci*. 1998. V. 146. P. 53.
35. Wolińska-Grabczyk A. // *J. Membr. Sci*. 2007. V. 302. P. 59.
36. Cao S., Shi Y., Chen G. // *Polym. Int*. 2000. V. 49. P. 209.

Structure and Transport Properties of Cellulose Acetate/Montmorillonite Composites

G. A. Polotskaya¹, *, I. S. Kuryndin¹, N. N. Saprykina¹, and S. V. Bronnikov¹

¹*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 199004 Russia*

*e-mail: g_polotskaya@mail.ru

On the basis of natural materials, cellulose acetate and montmorillonite (MMT), composites containing up to 5 wt. % MMT nanoparticles were created, and dense film membranes were prepared. Membrane morphology was studied by scanning electron microscopy. The transport properties of membranes were determined for the process of separating a mixture of methanol - methyl *tert*-butyl ether (MTBE). The equilibrium sorption degrees and the diffusion coefficients of methanol and MTBE in membranes were determined. The pervaporation of a methanol–MTBE mixture was studied in a wide range of feed compositions, including the azeotropic point. The best separation factor combined with high flux was found for a membrane containing 3% MMT. The study of the deformation behavior of membranes under uniaxial tension showed that they have good mechanical properties and with an increase in the MMT content, the elastic modulus increases with a slight decrease in strength.

Keywords: cellulose acetate, montmorillonite, membranes, pervaporation, sorption, structure, mechanical properties