

УДК 661.728+577.114

НОВЫЕ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И «ЗЕЛЕНЫЙ» МЕТОД ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

**В. Б. ФИЛИСТОВИЧ¹⁾, Т. А. САВИЦКАЯ¹⁾, И. М. КИМЛЕНКО¹⁾, Д. Д. ГРИНШПАН²⁾,
С. Е. МАКАРЕВИЧ²⁾, В. В. ТЕПЛЯКОВ³⁾, Д. А. СЫРЦОВА³⁾**

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

²⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

³⁾Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
Ленинский проспект, 29, ГСП-1, 119991, г. Москва, Россия

Предложен «зеленый» метод получения газоразделительных композиционных мембран из растворов целлюлозы и ее смесей с хитозаном в ортофосфорной кислоте, пригодный для промышленного применения и отличающийся от вискозного способа получения целлофана и других известных способов получения целлюлозных газоразделительных мембран отсутствием газообразных выбросов и сточных вод. Показано, что новые композиционные целлюлозные мембраны на подложке из вискозной ткани характеризуются высокой производительностью и селективностью по паре O_2/N_2 , сравнимой со значениями, полученными для известных мембран из синтетических полимеров, а также повышенной механической прочностью. Разработанные композиционные мембраны демонстрируют обратную селективность по паре CH_4/CO_2 , нехарактерную для описанных в литературе газоразделительных мембран с селективными слоями на основе целлюлозы.

Ключевые слова: целлюлоза; хитозан; ортофосфорная кислота; композиционные мембраны; газоразделение; кислород; азот; метан; диоксид углерода; тканевая подложка; двухслойная пленка.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № X18P-176) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-53-00017).

Образец цитирования:

Филистович ВБ, Савицкая ТА, Кимленко ИМ, Гриншпан ДД, Макаревич СЕ, Тепляков ВВ, Сырцова ДА. Новые газоразделительные мембраны на основе целлюлозы и «зеленый» метод их получения. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2019;1:66–77.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-1-66-77>

For citation:

Filistovich VB, Savitskaya TA, Kimlenka IM, Hrynshpan DD, Makarevich SE, Teplyakov VV, Syrtsova DA. Novel membranes based on cellulose for gas separation and green method for their preparing. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2019;1:66–77. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-1-66-77>

Авторы:

Валерия Борисовна Филистович – студентка химического факультета. Научный руководитель – Т. А. Савицкая.

Татьяна Александровна Савицкая – кандидат химических наук; профессор кафедры физической химии химического факультета.

Ирина Михайловна Кимленко – кандидат химических наук; доцент кафедры радиационной химии и химико-фармацевтических технологий химического факультета.

Дмитрий Давидович Гриншпан – доктор химических наук, профессор; заведующий лабораторией растворов целлюлозы и продуктов их переработки.

Светлана Евгеньевна Макаревич – старший научный сотрудник лаборатории растворов целлюлозы и продуктов их переработки.

Владимир Васильевич Тепляков – доктор химических наук, профессор; заведующий лабораторией физикохимии мембранных процессов.

Дарья Александровна Сырцова – кандидат химических наук; старший научный сотрудник лаборатории физикохимии мембранных процессов.

Authors:

Valeryia B. Filistovich, student at the faculty of chemistry.
lera.filistovich@mail.ru

Tatsiana A. Savitskaya, PhD (chemistry); professor at the department of physical chemistry, faculty of chemistry.
savitskayata@bsu.by

Irina M. Kimlenka, PhD (chemistry); associate professor at the department of radiation chemistry and chemical-pharmaceutical technologies, faculty of chemistry.

kimlenka@bsu.by

Dzmitry D. Hrynshpan, doctor of science (chemistry), full professor; head of the laboratory for cellulose solutions and products of their treatment.

grinshpan@bsu.by

Svetlana E. Makarevich, senior researcher at the laboratory of cellulose solutions and products.

alesiazhyhmani@gmail.com

Vladimir V. Teplyakov, doctor of science (chemistry), full professor; head of the laboratory of physico-chemistry of membrane processes.

tepl@ips.ac.ru

Daria A. Syrtsova, PhD (chemistry); senior researcher at the laboratory of physico-chemistry of membrane processes.

syrtsova@ips.ac.ru

NOVEL MEMBRANES BASED ON CELLULOSE FOR GAS SEPARATION
AND GREEN METHOD FOR THEIR PREPARING

V. B. FILISTOVICH^a, T. A. SAVITSKAYA^a, I. M. KIMLENKA^a, D. D. HRYNSHPAN^b,
S. E. MAKAREVICH^b, V. V. TEPLYAKOV^c, D. A. SYRISOVA^c

^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

^bResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

^cA. V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
29 Leninskii Avenue, Moscow 119991, Russia

Corresponding author: V. B. Filistovich (lera.filistovich@mail.ru)

A «green» method of obtaining gas separation composite membranes from cellulose solutions and its mixtures with chitosan in orthophosphoric acid is proposed for industrial use, and differs from the viscose method of producing cellophane and other known methods for producing cellulose gas separation membranes without gaseous emissions and wastewater. It is shown that new composite cellulose membranes on a viscose fabric substrate are characterized by high productivity and selectivity for O₂/N₂ pairs, comparable to the values obtained for known membranes made of synthetic polymers, as well as increased mechanical strength. The developed composite membranes demonstrate an inverse selectivity for the CH₄/CO₂ pair, which is not typical for gas separation membranes described in the literature with cellulose-based selective layers.

Key words: cellulose; chitosan; orthophosphoric acid; composite membranes; gas separation; oxygen; nitrogen; methane; carbon dioxide; fabric support; two-layer film.

Acknowledgements. The work was financially supported by Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant No. X18P-176) and Russian Foundation for Basic Research (grant No. 18-53-00017).

Введение

Сегодня целлюлозные мембраны в процессах газоразделения проигрывают синтетическим по характеристикам механической прочности, проницаемости и идеальной селективности. Однако общая стратегия перехода на биоразлагаемые материалы, низкая стоимость и уникальные свойства целлюлозных мембран, например высокая устойчивость к парам органических веществ, обуславливают целесообразность получения как целлюлозных мембран, так и композитов на их основе, например путем совмещения с другими природными полимерами и (или) нанесения на пленочные или тканевые подложки.

Целлюлоза [поли(1→4)-β-D-глюкопиранозил-D-глюкопираноза] представляет собой полимер с линейной конфигурацией цепи, который растворяется в ограниченном числе веществ из-за развитой системы меж- и внутримолекулярных водородных связей. С точки зрения «зеленой» химии целлюлоза является уникальным полимером, поскольку имеет постоянно возобновляемую растительную сырьевую базу и полностью биоразлагается в природных условиях. Один из способов переработки целлюлозы в целлюлозные мембраны – вискозный процесс, осуществляемый путем получения ксантогената целлюлозы – сложного эфира целлюлозы и дитиоугольной кислоты, раствор которого в разбавленном гидроксиде натрия и называется вискозой, с его последующим омылением [1]. Образованная в результате пленка из регенерированной целлюлозы (гидратцеллюлозы) известна как целлофан. Таковой является непористым материалом, обеспечивает диффузионный тип проницаемости и поэтому широко используется в процессах диализа и газоразделения [2]. Вследствие большого количества сточных вод и газовых выбросов (CS₂, H₂S), характерных для вискозной технологии, ученые активно ищут альтернативные варианты получения формованных целлюлозных пленок.

Поскольку в последнее время производства целлофана практически полностью закрываются из-за экологической опасности, а сам целлофан не отличается высокой проницаемостью и однородностью структуры, появляется все больше публикаций по получению новых целлюлозных мембран для газоразделения с различной топологией: плоских пленок (лиофан) [3] и полых волокон – из растворов в N-метилморфолин-N-оксиде [4] и других растворителях [5–7]. Для изготовления гидратцеллюлозных гемодиализных мембран используют также медно-аммиачный раствор целлюлозы. Полученные пленки известны как купрофан [8]. Однако указанный процесс также является экологически вредным, так как в сточных водах всегда присутствуют токсичные соли меди. Имеются методы изготовления пористых ультрафильтрационных (УФ) мембран из регенерированной целлюлозы путем предварительного

получения пленок из эфиров целлюлозы (ди- и триацетатов, пропионатов, бутиратов, ацетобутиратов, нитратов и др.), чаще всего ацетатов, с их последующим омылением. Эти процессы реализованы в промышленном масштабе известными производителями мембран, такими как *Sartorius*, *Millipore* и др. [9–11]. Однако использование ацетона, который является легко воспламеняемым и в смеси с воздухом взрывоопасным веществом, для приготовления и последующей переработки формовочных растворов эфиров целлюлозы требует особых мер предосторожности. Кроме того, как отмечают сами производители, эти процессы дорогостоящие вследствие необходимости предварительного получения эфирцеллюлозной пленки [10].

Предлагаемая в настоящей работе в качестве прямого растворителя целлюлозы фосфорная кислота известна давно, однако реальный технологический процесс получения на ее основе гидратцеллюлозных волокон в условиях, исключающих протекание интенсивной деструкции полимера, был впервые осуществлен относительно недавно в лаборатории растворов целлюлозы и продуктов их переработки НИИ физико-химических проблем БГУ на универсальной пилотной установке, а затем масштабирован на опытно-промышленной установке ОАО «СветлогорскХимволокно» [12; 13]. Данный процесс, по сравнению с вискозным, имеет несомненные преимущества: полное отсутствие газообразных выбросов и сточных вод, в два раза меньшее число промежуточных стадий и сниженное время растворения целлюлозы. На основе этого метода сегодня разрабатываются технологии производства целлюлозных пленок и композиционных УФ-мембран. Последние можно получать как методом пропитки тканевой подложки разбавленным раствором целлюлозы или раствором ее смеси с другими полимерами, так и методом полива на подложку более концентрированных растворов. В [14] описаны композиционные мембраны, образованные путем пропитки тканевых подложек 1,5 % раствором целлюлозы или смесей целлюлозы с полиакрилонитрилом (ПАН) состава 80 : 20; 50 : 50 и 20 : 80 (мас. ч.). Цель настоящей работы – получение новых целлюлозных мембран методом полива концентрированных растворов целлюлозы и ее смесей с хитозаном (ХТЗ) в ортофосфорной кислоте на различные подложки и оценка их газоразделительных свойств.

Реагенты и методики исследования

В качестве общего растворителя для целлюлозы (сульфатная целлюлоза из хвойной древесины со степенью полимеризации 900 и содержанием α -целлюлозы 92 % производства ОАО «Байкальский целлюлозно-бумажный комбинат», г. Байкальск, Россия) и ХТЗ (марка «пищевой» со степенью деацетилирования не менее 72 % производства ЗАО «Биопрогресс», г. Щёлково, Россия) была использована ортофосфорная кислота марки «ч.» ($\omega(\text{H}_3\text{PO}_4) = 85 \pm 1 \%$). Перед растворением листы целлюлозы измельчали на квадраты 1×1 см, а ХТЗ с помощью ультрацентрифужной мельницы ZM 200 (Германия) превращали в однородный порошок с размером частиц не более 1 мм. Затем полимеры вводили в водные растворы ортофосфорной кислоты, диспергировали до получения однородной суспензии и растворяли. Были приготовлены растворы целлюлозы с концентрацией 5 мас. % и смеси целлюлозы и хитозана (80 : 20) с концентрацией 1,5; 3,0 и 5,0 мас. %. Определение полноты растворения контролировали по наличию нерастворившихся частиц, которые фиксировали в тонком слое раствора в поляризованном свете с помощью оптического микроскопа Amplival (Германия) при различной кратности увеличения. Готовые целлюлозные и целлюлозно-хитозановые растворы в водной ортофосфорной кислоте при температуре окружающей среды представляли собой высоковязкие прозрачные студни без механических включений, которые при нагревании выше 293 К приобретали текучесть и становились пригодными для формования мембран. Приготовленные растворы при хранении, а также при разогревании не проявляли видимых признаков фазового разделения. Для формования двухслойных мембран отдельно готовили 5,0 мас. % раствор целлюлозы в ортофосфорной кислоте и растворы ХТЗ в 1,5 % уксусной кислоте при концентрации полимера 2,5 и 3,0 мас. % при температуре окружающей среды, используя стадию предварительного набухания для достижения более полного растворения.

Формование пленок осуществляли методом полива раствора на подложку с последующим его распределением по всей поверхности с помощью специального скребка. Толщина наносимого слоя раствора составляла 300 и 500 мкм. В качестве подложки использовали целлюлозную бумагу и промышленно выпускаемые ткани: полиамидную, вискозную и вискозную, обработанную ортофосфорной кислотой, а также УФ-мембраны: ПАН-мембрану на подложке из вискозно-ацетатной ткани (НИИ физико-химических проблем БГУ, Беларусь); ПАН-мембрану на подложке из полиэфирной (ПЭ) ткани (Германия). Перед нанесением слоя целлюлозного раствора подложку предварительно нагревали до 333 К в течение 15 мин. Для осуществления процесса формования пленки подложку вместе с нанесенным раствором погружали в осадительную ванну с изопропиловым спиртом. Время до погружения в осадительную ванну варьировали от 5 до 15 мин для частичного растворения ткани подложки, что

обеспечивало лучшую адгезию пленочного и тканевого слоев композитной мембраны. Образовавшуюся мембрану промывали последовательно раствором гидроксида натрия (рН 8–9) и дистиллированной водой, а затем сушили на воздухе. Толщину нанесенного покрытия можно с определенной долей условности (вследствие заполнения раствором полимера пустот в структуре ткани) оценить как разность толщин полученной мембраны и исходной ткани. Эта величина для различных мембран составила порядка (30 ± 5) мкм. Толщину образцов измеряли с помощью микрометра не менее 3–5 раз в каждом направлении и полученное значение усредняли.

При формировании двухслойных композиционных мембран в качестве первого слоя формовали целлюлозную пленку из раствора в ортофосфорной кислоте. Затем раствор ХТЗ в уксусной кислоте наносили на влажную или высушенную целлюлозную пленку и получали поверхностную хитозановую пленку по методу сухого формования, т. е. путем испарения растворителя на воздухе при температуре окружающей среды. Установлено, что для улучшения равномерности хитозанового слоя его необходимо наносить на слой целлюлозы после выдерживания последнего в изопропанольной осадительной ванне и сушки.

Механические свойства пленок – напряжение при разрыве и относительное удлинение – определяли с помощью разрывной машины Zwick/Roell Z 0,5, для этого из пленки вырезались образцы в продольном и поперечном направлениях.

Морфологию поверхности пленок исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе LEO-1420 (Carl Zeiss, Германия) при увеличениях от 500 до 20 000 раз. Фурье-ИК-спектры в режиме МНПВО (на кристалле селенида цинка с фиксированным углом падения 45°) регистрировали на спектрометре NicoletIS10 FT-IR (Thermo Scientific, США) при 40-кратном сканировании и разрешении 2 см^{-1} при температуре окружающей среды. Рентгеноструктурный анализ проводили с помощью рентгеновского дифрактометра Emprean фирмы PANalytical (CuK_α -излучение).

Водопроницаемость мембран оценивали по дистиллированной воде на ультрафильтрационной ячейке при давлении 0,4 МПа.

Для изучения газотранспортных характеристик мембран использовались следующие газы: кислород (99,7 % чистоты), азот (99,6 %), гелий (99,995 %), диоксид углерода (98 %), метан (99,9 %). Проницаемость индивидуальных газов определялась дифференциальным методом с газохроматографическим окончанием. В качестве газа-носителя применялся гелий, перепад парциального давления газа на мембране составлял 0,1 МПа, температура мембранной ячейки 294–296 К. Схема экспериментальной установки для определения параметров газопроницаемости представлена на рис. 1 [15].

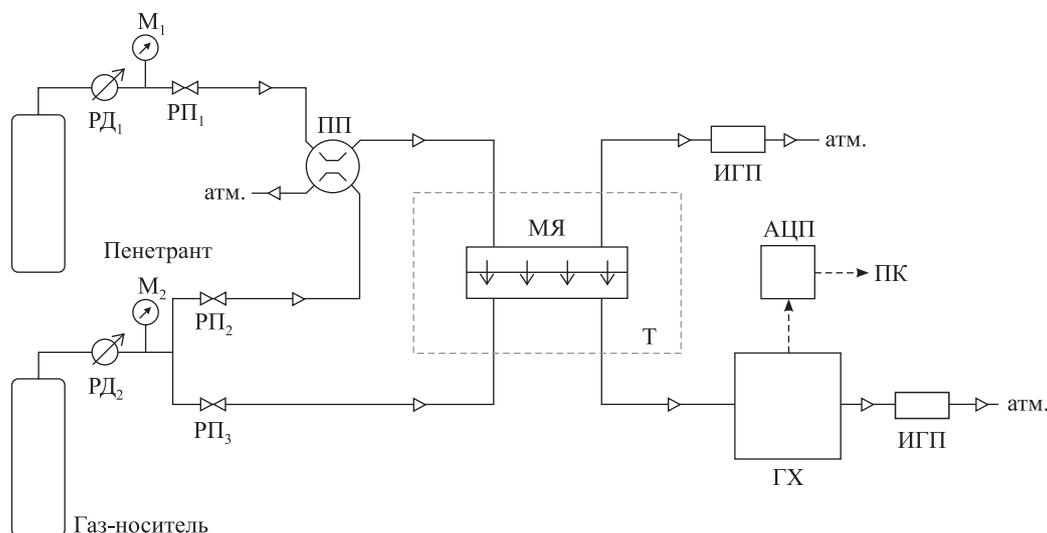


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для определения параметров газопроницаемости:

АЦП – аналого-цифровой преобразователь; ГХ – газовый хроматограф;
ИГП – измеритель газового потока; М – манометр;
МЯ – мембранная ячейка; ПК – персональный компьютер; ПП – переключатель потоков;
РД – регулятор давления; РП – регулятор потока; Т – термостат

Fig. 1. The scheme of the experimental setup for determining the parameters of gas permeability:

АЦП – analog-digital converter; ГХ – gas chromatograph; ИГП – gas flow meter;
М – pressure gauge; МЯ – membrane cell; ПК – personal computer; ПП – flow switch;
РД – pressure regulator; РП – flow regulator; Т – thermostat

Проницаемость газа через мембрану рассчитывалась по формуле

$$Q_i = \frac{J_i}{A \Delta p_i},$$

где $J_i = c_i J$ – поток пенетранта через мембрану, c_i – мольная фракция пенетранта в потоке газа-носителя, J – поток газа-носителя, $\text{см}^3/\text{с}$; A – рабочая площадь мембраны, см^2 ; Δp_i – разность парциальных давлений газа по обе стороны мембраны, см рт. ст.

Идеальная селективность для пары газов i, j определялась как

$$\alpha_{ij} = \frac{Q_i}{Q_j}. \quad (1)$$

Результаты и их обсуждение

Как следует из табл. 1, для пленок без подложки из целлюлозы и ХТЗ (80 : 20), сформованных из раствора в общем растворителе, введение ХТЗ приводит к снижению гидравлической проницаемости по воде одновременно с увеличением прочности пленки. На это указывают и СЭМ-фотографии, на которых морфология поверхности пленки из смеси полимеров выглядит более плотной (рис. 2, а, б). Совмещение ХТЗ с целлюлозой путем формования двухслойной пленки без подложки также приводило к снижению проницаемости по воде вследствие более плотной структуры верхнего хитозанового слоя (рис. 2, в).

Таблица 1

Гидравлическая проницаемость по воде и механические свойства пленок на основе целлюлозы и ее смесей с ХТЗ

Table 1

Hydraulic water permeability and mechanical properties of films based on cellulose and its mixtures with chitosan

Состав мембраны	Гидравлическая проницаемость, $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	Разрывное напряжение, Н	Удлинение относительное, %
<i>Мембраны без подложки</i>			
Целлюлоза	15 ± 1	8 ± 1	9
Целлюлоза и ХТЗ (80 : 20)	10 ± 1	8 ± 1	3
Целлюлоза/ХТЗ (2 слоя)	5 ± 1	11 ± 1	6
<i>Мембраны на бумажной подложке</i>			
Целлюлоза	20 ± 5	10 ± 1	23
ХТЗ	Дефектна	8 ± 1	8
Целлюлоза/ХТЗ (2 слоя)	5 ± 1	10 ± 1	25
<i>Мембраны на подложке из вискозной ткани</i>			
Целлюлоза	70 ± 5	27 ± 3	56
Целлюлоза/ХТЗ (2 слоя)	20 ± 5	30 ± 3	43
Целлюлоза и ХТЗ (80 : 20)	360 ± 10	30 ± 3	43
<i>Мембраны на подложке из вискозной ткани, обработанной ортофосфорной кислотой</i>			
Целлюлоза	25 ± 5	23 ± 3	63
ХТЗ	70 ± 5	19 ± 3	57
Целлюлоза/ХТЗ (2 слоя)	5 ± 1	23 ± 3	34
Целлюлоза и ХТЗ (80 : 20)	50 ± 5	22 ± 3	46
<i>Мембраны на подложке из композитной ПАН-мембраны*</i>			
Целлюлоза	10 ± 1	28 ± 3	26
ХТЗ	10 ± 1	22 ± 3	34
Целлюлоза и ХТЗ (80 : 20)	210 ± 10	23 ± 3	23

Окончание табл. 1
Ending table 1

Состав мембраны	Гидравлическая проницаемость, $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	Разрывное напряжение, Н	Удлинение относительное, %
<i>Мембраны на подложке из композитной ПАН-мембраны**</i>			
Целлюлоза	145 ± 10	34 ± 1	37
Целлюлоза и ХТЗ (80 : 20)	Нанесение на ПЭ, высаживание в изопропанол. Пленка полностью отделилась от подложки		
<i>Целлофан</i>			
Целлюлоза	–	11 ± 1	34

*Основа – вискозно-ацетатная ткань; **основа – ПЭ-ткань.

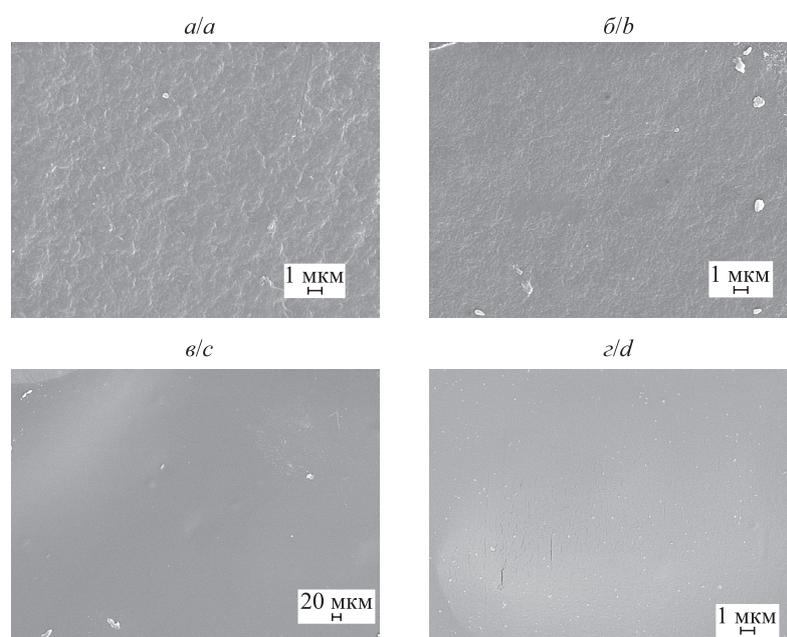


Рис. 2. СЭМ-фотографии поверхности мембран без подложки из раствора целлюлозы (а), из раствора смеси целлюлозы и ХТЗ (80 : 20) (б); двухслойной пленки целлюлоза/ХТЗ (в); целлофана (г). Увеличение: $\times 10\,000$ (а, б); $\times 5000$ (в, г)

Fig. 2. SEM images of the membrane surface without a support are made of a cellulose solution (a), a mixture of cellulose and chitosan (80 : 20) solution (b); cellulose/chitosan two-layer film (c); cellophane (d). Magnification: $\times 10\,000$ (a, b); $\times 5000$ (c, d)

Покрытие целлюлозной мембраны вторым слоем из ХТЗ существенно не изменяло ее механические характеристики (см. табл. 1). Аналогичная закономерность имела место и при формировании пленки на подложку из бумаги. Бумага имеет более рыхлую структуру, чем ткань, поэтому поверхность двухслойной пленки в данном случае оказалась рельефной (рис. 3). При использовании тканевых подложек прочностной показатель двухслойных пленок сохранялся на уровне целлюлозной монопленки при уменьшении относительного удлинения. Снижение производительности по воде и, как следствие, повышение селективности при газоразделении в данном случае могут служить косвенным указанием на формирование более плотной структуры композитной мембраны, как для целлюлозной мембраны, сформированной из раствора целлюлозы в ортофосфорной кислоте на подложке из вискозной ткани (рис. 4).

Исследование газопроницаемости полученных мембран по отношению к азоту, кислороду, метану, диоксиду углерода показало, что целлюлозные и целлюлозно-хитозановые мембраны как без подложки, так и на бумажной подложке, обладая гидравлической проницаемостью, не выдерживают давления газового потока и, следовательно, непригодны для целей газоразделения. Мембраны, нанесенные на подложку из полиамидной ткани, также не обладали необходимыми эксплуатационными характеристиками вследствие разрушения подложки, обусловленного растворением полиамида в ортофосфорной кислоте. Пригодными для использования в качестве подложки оказались вискозная ткань и ультрафильтрационные композиционные ПАН-мембраны при нанесении раствора на полиэфирную тканевую сторону.

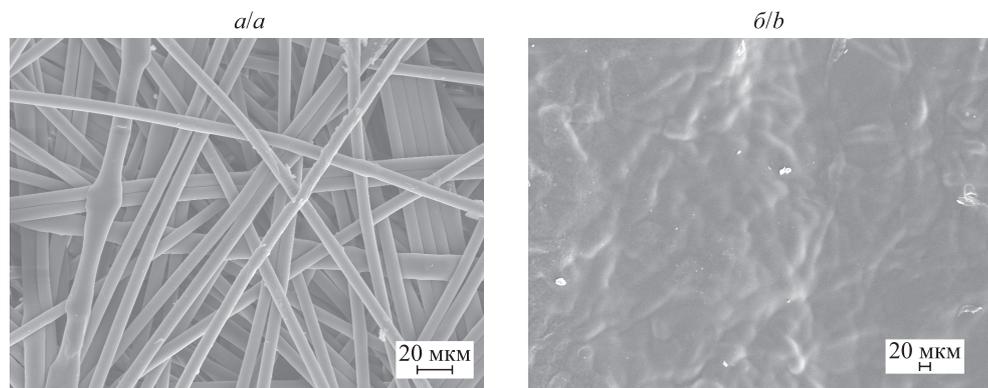


Рис. 3. СЭМ-фотографии поверхности бумаги:
a – без мембраны; *б* – с двухслойной мембраной с верхним слоем из ХТЗ.
Увеличение $\times 300$

Fig. 3. SEM images of paper surface:
a – original; *b* – with two-layer coating: top layer of chitosan.
Magnification $\times 300$

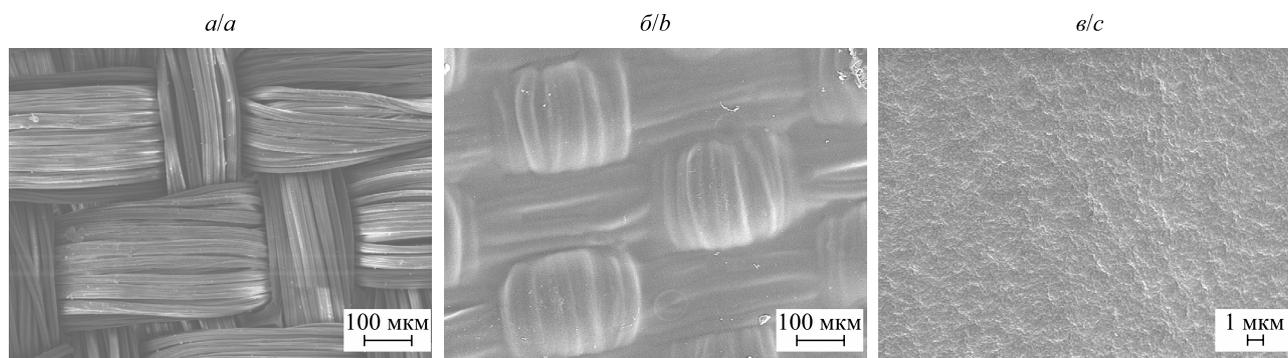


Рис. 4. СЭМ-фотографии поверхности вискозной ткани (*a*) и целлюлозной мембраны, сформированной на вискозной ткани (*б, в*). Время выдержки раствора на ткани 15 мин.
Увеличение: $\times 300$ (*a, б*); $\times 5000$ (*в*)

Fig. 4. SEM images of viscose fabric (*a*) and the surface of the cellulose membrane, molded on viscose fabric (*b, c*).
The holding time of the solution on the fabric is 15 min.
Magnification: $\times 300$ (*a, b*); $\times 5000$ (*c*)

Выбранный газодиффузионный метод позволяет с высокой точностью определить бездефектность полученных мембран по экспериментальным данным о проницаемости исследуемых газов. Молекулярный режим течения газов в любых пористых средах реализуется при условии, что значение числа Кнудсена (отношение длины свободного пробега к диаметру пор матрицы) много больше единицы [16]. Достижимая в этом диффузионном режиме селективность не зависит от природы пористой матрицы, а определяется только соотношением молекулярных масс пенетрантов. В таком случае селективность по паре кислород/азот меньше единицы. Данный параметр выбран для сравнения как максимально возможное значение селективности газов в матрице при наличии пор (в отсутствие влияния на транспорт дополнительных параметров, например химического взаимодействия пенетранта и материала мембраны), и превышение этого значения селективности для полимерных мембран может свидетельствовать о полном отсутствии дефектов (и (или) пор) в полученном слое. Таким образом, газоселективность по паре кислород/азот позволяет оценить не только наличие микродефектов, но и возможное образование пористых структур в газоразделительном слое. Например, в случае образования пористой структуры идеальная селективность по паре O_2/N_2 при молекулярном режиме диффузии определяется как $(M_{N_2}/M_{O_2})^{1/2}$ [16] и составляет 0,9. Если же по толщине селективного слоя имеются микродефекты, то разделения пары газов не происходит, потоки и кислорода, и азота оказываются равными в пределах экспериментальной погрешности и, согласно формуле (1), селективность будет соответствовать 1. Полученные результаты для изученных композиционных мембран представлены в табл. 2.

Газопроницаемость и селективность
композиционных мембран по паре кислород/азот

Table 2

Gas permeability and selectivity of composite membranes
for a pair of oxygen/nitrogen

Полимер	Вид подложки, условия нанесения	Проницаемость Q , $\text{см}^3/\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{см рт. ст.}$		Идеальная селективность α
		N_2	O_2	O_2/N_2
Целлюлоза [17]	CNC _s (нанокристаллы целлюлозы) + бумага (ЭЦ)	$2,9 \cdot 10^{-8}$	$2,7 \cdot 10^{-8}$	0,9
	CNC _{nci} (нанокристаллы целлюлозы) + бумага (ЭЦ)	$2,5 \cdot 10^{-9}$	$4,0 \cdot 10^{-9}$	1,6
Поливинилтриметилсилан [18]	Поливинилтриметилсилан (асимметричная мембрана)	$5,9 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,1
Целлюлоза (5 % раствор)	Полиамидная ткань, $t_n = 10$ мин, $t = 130$ мин	$6,8 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	1,6
	Вискозная ткань, $t_n = 10$ мин, $t = 90$ мин	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	2,6
	Вискозная ткань, $t_n = 15$ мин, $t = 90$ мин	$4,8 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	2,5
	Вискозная ткань (предварительно обработанная в H_3PO_4), $t_n = 10$ мин, $t = 90$ мин	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	1,7
	Вискозная ткань (предварительно обрабо- танная в H_3PO_4), $t_n = 15$ мин, $t = 90$ мин	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	1,8
	Вискозная ткань (предварительно обрабо- танная в H_3PO_4), $t_n = 30$ мин, $t = 90$ мин	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$	1,8
	Вискозно-ацетатная ткань + ПАН, $t_n = 30$ мин, $t = 90$ мин	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	1,0
Целлюлоза (6 % раствор)	ПАН (УФ), $t_n = 10$ мин, $t = 90$ мин	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$	1,8
Целлофан [19]	Без подложки	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	0,7

Примечание. t_n – время выдержки раствора на подложке; t – время нагрева раствора.

Как видно из табл. 2, целый ряд полученных в работе образцов демонстрируют селективность, значительно превышающую селективность при молекулярном режиме течения газов в пористых средах, что подтверждает эффективность выбора методики нанесения полимерных слоев для образования плотного бездефектного газоселективного слоя. Установлено, что при нанесении полимерного раствора на подложку из вискозной ткани газопроницаемость мембран можно регулировать, изменяя время выдержки раствора до погружения в осадительную ванну. При увеличении времени контакта уменьшаются как газопроницаемость, так и идеальная селективность, равная отношению коэффициентов проницаемости (см. табл. 2), что связано с частичным растворением ткани в ортофосфорной кислоте и формированием за счет этого более плотной структуры. Так, при увеличении времени контакта от 10 до 15 мин проницаемость по азоту падает от $1,6 \cdot 10^{-6}$ до $4,8 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{см рт. ст.}$ Высокое сродство растворителя к материалу вискозной ткани – целлюлозе – способствует более глубокому проникновению наносимого на ее поверхность полимерного раствора в структуру ткани и, как следствие, формированию монолитной композитной мембраны с селективным бездефектным пленочным слоем на поверхности, о чем можно судить по значениям газопроницаемости. Тот факт, что поверхность ткани покрыта тонким слоем, подтверждают СЭМ-фотографии, где при малом увеличении различим рельеф поверхности исходной ткани (рис. 4), а при большем – поверхности пленки.

Наиболее высокую селективность по паре O_2/N_2 демонстрируют образцы с селективными слоями на основе целлюлозы на подложке из вязкой ткани. В этом случае максимальная идеальная селективность по паре составила 2,5, что находится на уровне известных синтетических полимерных мембран и мембранных материалов на основе поливинилтриметилсилана (ПВТМС) (см. табл. 2), полидиметилсилоксана (ПДМС) ($\alpha(O_2/N_2) = 2,2$) и ацетата целлюлозы ($\alpha(O_2/N_2) = 3,0$) и значительно превышает уровень такого высокопроницаемого мембранного материала, как политриметилсилилпропин (ПТМСП) ($\alpha(O_2/N_2) = 1,5$) [17], а также композиционных мембран с селективным разделительным слоем на основе нанокристаллов целлюлозы (см. табл. 2). Согласно данным табл. 3, для экспериментальных пленок характерна большая проницаемость по CH_4 , чем по CO_2 , т. е. они демонстрируют обратную селективность по CO_2 по сравнению с известными мембранами, например плоскими мембранами на основе ацетата целлюлозы, целлофана и полуволоконной целлюлозной мембраны, полученной из раствора целлюлозы в N-метилморфолин-N-оксиде. Этот результат требует проведения дополнительных исследований для выяснения механизма проницаемости обоих газов через мембрану. Следует отметить, что целлюлозные пленки, полученные из растворов целлюлозы в ортофосфорной кислоте, имеют намного большую проницаемость по исследованным газам по сравнению с целлофаном, что можно связать со значительно меньшей степенью кристалличности новых пленок (рис. 5), способствующей увеличению диффузионной проницаемости газов. На высокую степень аморфизации целлюлозной пленки, полученной из раствора в ортофосфорной кислоте, указывает снижение интенсивности пика при $2\theta = 22,4^\circ$, соответствующего отражению от кристаллографической плоскости [200], и исчезновение пика при $2\theta = 77^\circ$, отвечающего за вклад в рентгенограмму кристаллических областей [21].

Таблица 3

**Газопроницаемость и селективность
 композиционных мембран по паре метан/углекислый газ**

Table 3

**Gas permeability and selectivity
 of composite membranes for a pair of methane/carbon dioxide**

Полимер	Вид подложки, условия нанесения	Проницаемость Q , см ³ /см ² · с · см рт. ст.		Идеальная селективность α
		CH ₄	CO ₂	
Целлюлоза [4]	САFM (плоская мембрана на основе ацетата целлюлозы)	$1,4 \cdot 10^{-11}$	$5,0 \cdot 10^{-10}$	0,029
	СНFM (целлюлозная полуволоконная мембрана)	$3,8 \cdot 10^{-10}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$	0,033
Целлюлоза (5 % раствор)	Полиамидная ткань, $t_n = 10$ мин, $t = 130$ мин	$8,1 \cdot 10^{-6}$	$5,4 \cdot 10^{-6}$	1,5
	Вязкая ткань, $t_n = 10$ мин, $t = 90$ мин	$6,6 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	2,9
	Вязкая ткань, $t_n = 15$ мин, $t = 90$ мин	$7,1 \cdot 10^{-7}$	$4,8 \cdot 10^{-6}$	1,5
	Вязкая ткань (предварительно обработанная в H_3PO_4), $t_n = 10$ мин, $t = 90$ мин	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$8,8 \cdot 10^{-6}$	1,4
	Вязкая ткань (предварительно обработанная в H_3PO_4), $t_n = 15$ мин, $t = 90$ мин	$8,4 \cdot 10^{-6}$	$4,6 \cdot 10^{-6}$	1,8
	Вязкая ткань (предварительно обработанная в H_3PO_4), $t_n = 30$ мин, $t = 90$ мин	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	1,3
	Вязко-ацетатная ткань + ПАН, $t_n = 30$ мин, $t = 90$ мин	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	1,2
Целлюлоза (6 % раствор)	ПАН (УФ), $t_n = 10$ мин, $t = 90$ мин	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$	5,4
Целлофан	Без подложки	$5,0 \cdot 10^{-10}$	$2,9 \cdot 10^{-9}$	0,6

Примечание. t_n – время выдержки раствора на подложке; t – время нагрева раствора.

На различную кристалличность также указывает отличие в плотности пленок. Для целлофана она составляет 1600 кг/м^3 , для целлюлозной пленки, полученной из раствора целлюлозы в ортофосфорной кислоте, – 1400 кг/м^3 , а для пленки, полученной из раствора целлюлозы и ХТЗ (80 : 20) в ортофосфорной кислоте, – 1200 кг/м^3 .

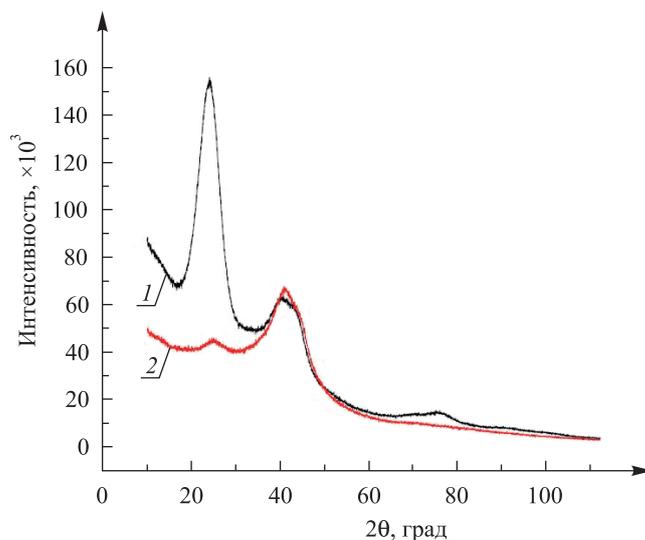


Рис. 5. Рентгенограммы мембран без подложек:
1 – целлофан; 2 – целлюлозная пленка

Fig. 5. Radiographs of the membranes without a base:
1 – cellophane; 2 – cellulose film obtained during the experiment

Проведен анализ ИК-спектров полученных мембран (рис. 6) и их сравнение с известными целлюлозными пленками из растворов целлюлозы в различных растворителях. Из ИК-спектров были рассчитаны степени кристалличности образцов через отношение оптических плотностей полосы при 1370 см^{-1} и полосы при 2900 см^{-1} [22, с. 406]. Для целлофана рассчитанная степень кристалличности равна 65 %, для полученной целлюлозной пленки – 25 %, что также свидетельствует о существенно меньшей однородности структуры целлофана, нежели целлюлозной пленки.

Как следует из табл. 3, образцы целлюлозных мембран на вязкой подложке при всех условиях получения демонстрируют обратную селективность по паре CO_2/CH_4 (потоки по всем газам по достижении стационарного состояния стабильны). Указанная обратная селективность может быть связана с особенностями механизма сорбции CO_2 в селективном слое новых мембран, приводящими к снижению общего содержания CO_2 относительно других исследуемых газов. Возможно, проявление такого эффекта обусловлено наличием в матрице связанных молекул воды.

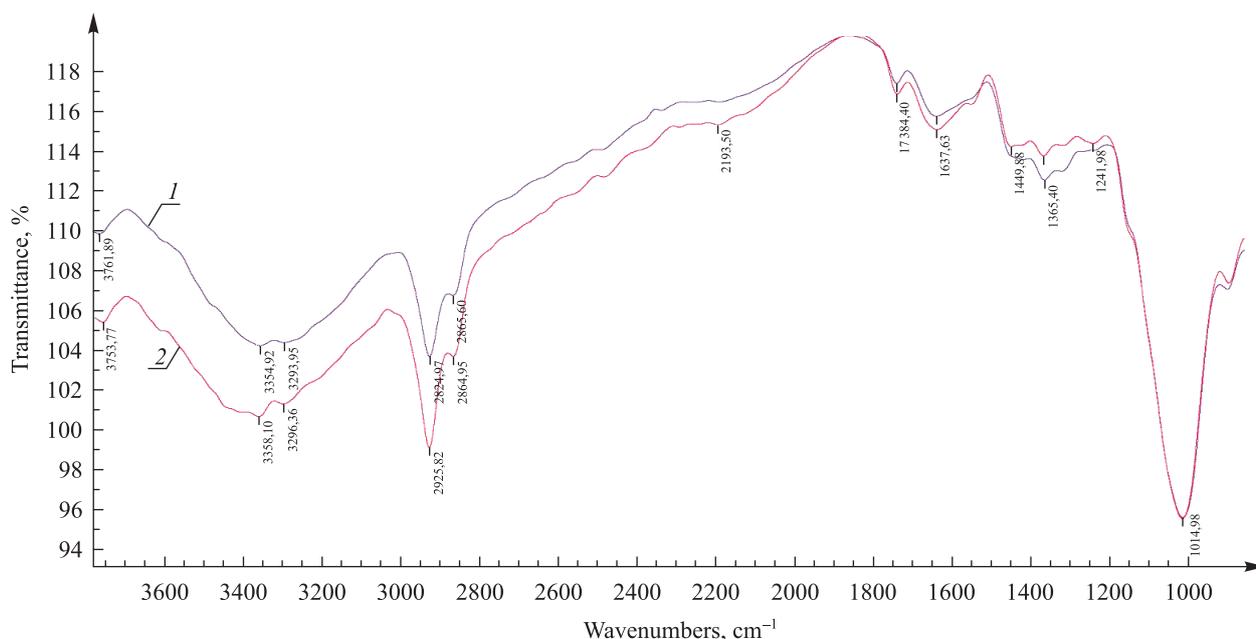


Рис. 6. ИК-спектр мембран без подложки:
1 – целлофан; 2 – целлюлозная пленка

Fig. 6. IR spectrum of the membranes without a base:
1 – cellophane; 2 – cellulose film obtained during the experiment

Выводы

Полученные экспериментальные данные по газопроницаемости пленок на основе целлюлозы и композиционных мембран с селективными слоями на основе этого же полимера по отношению к парам O_2/N_2 и CH_4/CO_2 демонстрируют преимущества предложенной методики получения композиционных газоразделительных мембран с улучшенными относительно целлофана как селективностью, так и механическими свойствами. При этом наиболее селективные мембраны обладают также высоким уровнем газопроницаемости, сравнимым с промышленно производимыми газоразделительными асимметричными мембранами на основе ПВТМС, применяемыми для разделения компонентов воздуха. Введение ХТЗ, обладающего антибактериальными свойствами [23], в состав целлюлозных композиционных мембран позволит увеличить их срок службы.

Важно отметить, что в предложенном процессе получения мембран реализуется один из подходов «зеленой» химии к жизненному циклу продукта, а именно «zero waste», т. е. безотходный. Кроме того, использование в нем ортофосфорной кислоты и ее солей, известных как пищевые добавки, вместо применяемого в вязком процессе сероуглерода соответствует еще одному принципу «зеленой» химии. Таким образом, в работе показана не только эффективность выбранного метода с точки зрения получения целлюлозных композиционных мембран, пригодных для использования в мембранных модулях и процессах мембранной очистки и разделения газов, в частности компонентов воздуха, но и его безопасность для окружающей среды и здоровья человека.

Библиографические ссылки

1. Ichwan M, Son TW. Preparation and characterization of dense cellulose films for membrane application. *Journal of Applied Polymer Science*. 2012;124:1409–1428. DOI: 10.1002/app.35104.
2. Eldin MSM. Cellophane Membranes. In: Drioli E, Giorno L, editors. *Encyclopedia of Membranes*. Heidelberg, Berlin: Springer; 2014. p. 2279–2280. DOI: 10.1007/978-3-642-40872-4_1857-1.
3. Klemm D, Heublein B, Fink H-P, Bohn A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie. International Edition*. 2005;44:3358–3393. DOI: 10.1002/anie.200460587.
4. Jie X, Cao Y, Lin B, Yuan Q. Gas Permeation performance of Cellulose hollow fiber membranes made from the cellulose/N-methylmorpholine-N-oxide/ H_2O system. *Journal of Applied Polymer Science*. 2004;91:1873–1880. DOI: 10.1002/app.2385.
5. Sen S, Martin JD, Agruropoluos DS. Review of cellulose non-derivatizing solvent interactions with emphasis on activity in inorganic molten salt hydrates. *ACS Sustainable Chemical and Engineering*. 2013;8:858–870. DOI: 10.1021/sc400085a.
6. Yang Q, Fukuzumi H, Saito Ts, Isogai A, Zhang L. Transparent Cellulose films with high barrier properties fabricated from aqueous alkali/urea solutions. *Biomacromolecules*. 2011;12:2766–2771. DOI: 10.1021/bm200766v.
7. Xu Q, Chen C, Rosswutm K, Yao T. A facile route to prepare cellulose-based films. *Carbohydrate Polymers*. 2016;149:274–281. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.04.114.
8. Zhang L, Yang QG, Fang W. Regenerated cellulose membrane from cuoxam/zinkoxene blend. *Journal of Membrane Science*. 1991;56:207–215. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)80809-1.
9. Li NN, Fane AG, Ho WSW, Matsuura T, editors. *Advanced Membrane Technology and Applications*. Hoboken: John Wiley and Sons; 2008. 940 p.
10. Nussbaumer D, Hörl H-H, inventors; Sartorius Stedim Biotech GmbH, assignee. *Cellulose hydrate ultrafiltration membranes and method for their production*. United States Patent 7,422,686 B2. 2008 September 9.
11. Tucelli R, McGrath PV, inventors. *Cellulose Ultrafiltration membrane*. United States Patent 5,522,991. 1996 June 4.
12. Grinshpan DD, Gonchar AN, Tsygankova NG, Makarevich SE, Savitskaya TA, Sheimo EV. Rheological properties of concentrated solutions of cellulose and its mixtures with other polymers in orthophosphoric acid. *Journal of Engineering Physics Thermophysics*. 2011;84:594. DOI: 10.1007/s10891-011-0510-z.
13. Гриншпан ДД, Цыганкова НГ, Макаревич СЕ, Савицкая ТА, Серебряков ГФ, Вовк ВИ и др. Самозатухающие волокна и их композиционные материалы на основе целлюлозы и хитозана. *Нефтехимический комплекс*. 2017;1:13–15.
14. Гриншпан ДД, Савицкая ТА, Капуцкий ФН, Кумачёв АИ, Козловский АМ. Свойства композиционных мембран и растворов состава целлюлоза – полиакрилонитрил. *Журнал прикладной химии*. 1988;6:1342–1347.
15. Efimova EA, Syrtsova DA, Teplyakov VV. Gas permeability through graphite foil: the influence of physical density, membrane orientation and temperature. *Separation and Purification Technology*. 2017;179:467–474. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.02.023. DOI: 10.1002/cben.201500020.
16. Беккер Е, Босхотен Ф, Бриголи Б, Дженсен Р, Максиньон Н, Натрат Н и др. *Обогащение урана*. Москва: Энергоатомиздат; 1983.
17. Herrera MA, Mathew AP, Oksman K. Gas permeability and selectivity of cellulose nanocrystals films (layers) deposited by spin coating. *Carbohydrate Polymers*. 2014;112:494–501. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.06.036.
18. Yampolskiy Yu, Finkelshtein Eu, editors. *Membrane materials for gas and Vapor Separation: synthesis and Application of silicon-containing polymers*. Hoboken: Wiley; 2017. 420 p.
19. Brandrup J, Immergut EH, Grulke EA, editors. *Polymer Handbook*. New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto: John Wiley and Sons; 1989. p. 1904.
20. Мулдер М. *Введение в мембранную технологию*. Алентьев АЮ, Ямпольская ГП, переводчики. Москва: Мир; 1999.
21. Ju X, Bowden M, Brown E, Zhang X. An improved X-ray diffraction method for cellulose crystallinity measurement. *Carbohydrate Polymers*. 2015;123:476–481. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.12.071.

22. Дехант И, Данц Р, Киммер В, Шмольке Р. *Инфракрасная спектроскопия полимеров*. Архангельский ВВ, переводчик. Москва: Химия; 1976.
23. Sanjari AJ, Asghari M. A Review on Chitosan Utilization in Membrane Synthesis. *ChemBioEng Reviews*. 2016;3:134–158. DOI: 10.1002/cben.201500020.

References

1. Ichwan M, Son TW. Preparation and characterization of dense cellulose films for membrane application. *Journal of Applied Polymer Science*. 2012;124:1409–1428. DOI: 10.1002/app.35104.
2. Eldin MSM. Cellophane Membranes. In: Drioli E, Giorno L, editors. *Encyclopedia of Membranes*. Heidelberg, Berlin: Springer; 2014. p. 2279–2280. DOI: 10.1007/978-3-642-40872-4_1857-1.
3. Klemm D, Heublein B, Fink H-P, Bohn A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie International Edition*. 2005;44:3358–3393. DOI: 10.1002/anie.200460587.
4. Jie X, Cao Y, Lin B, Yuan Q. Gas Permeation performance of Cellulose hollow fiber membranes made from the cellulose/N-methylmorpholine-N-oxide/H₂O system. *Journal of Applied Polymer Science*. 2004;91:1873–1880. DOI: 10.1002/app.2385.
5. Sen S, Martin JD, Agruropoluos DS. Review of cellulose non-derivatizing solvent interactions with emphasis on activity in inorganic molten salt hydrates. *ACS Sustainable Chemical and Engineering*. 2013;8:858–870. DOI: 10.1021/sc400085a.
6. Yang Q, Fukuzumi H, Saito Ts, Isogai A, Zhang L. Transparent Cellulose films with high barrier properties fabricated from aqueous alkali/urea solutions. *Biomacromolecules*. 2011;12:2766–2771. DOI: 10.1021/bm200766v.
7. Xu Q, Chen C, Rosswutm K, Yao T. A facile route to prepare cellulose-based films. *Carbohydrate Polymers*. 2016;149:274–281. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.04.114.
8. Zhang L, Yang QG, Fang W. Regenerated cellulose membrane from cuoxam/zinkoxene blend. *Journal of Membrane Science*. 1991;56:207–215. DOI: 10.1016/S0376-7388(00)80809-1.
9. Li NN, Fane AG, Ho WSW, Matsuura T, editors. *Advanced Membrane Technology and Applications*. Hoboken: John Wiley and Sons; 2008. 940 p.
10. Nussbaumer D, Hörl H-H, inventors; Sartorius Stedim Biotech GmbH, assignee. *Cellulose hydrate ultrafiltration membranes and method for their production*. United States Patent 7,422,686 B2. 2008 September 9.
11. Tucelli R, McGrath PV, inventors. *Cellulose Ultrafiltration membrane*. United States Patent 5,522,991. 1996 June 4.
12. Grinshpan DD, Gonchar AN, Tsygankova NG, Makarevich SE, Savitskaya TA, Sheimo EV. Rheological properties of concentrated solutions of cellulose and its mixtures with other polymers in orthophosphoric acid. *Journal of Engineering Physics Thermophysics*. 2011;84:594. DOI: 10.1007/s10891-011-0510-z.
13. Grinshpan DD, Tsygankova NG, Makarevich SE, Savitskaya TA, Serebryakov GF, Vovk VI, et al. [Self-extinguishing fibers and their composite materials based on cellulose and chitosan]. *Neftekhimicheskii kompleks*. 2017;1:13–15.
14. Gryshpan DD, Savitskaya TA, Kaputsky FN, Kumachev AI, Kozlovsky AM. [Properties of composite membranes and cellulose-polyacrylonitrile solutions]. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 1988;6:1342–1347. Russian.
15. Efimova EA, Syrtsova DA, Teplyakov VV. Gas permeability through graphite foil: the influence of physical density, membrane orientation and temperature. *Separation and Purification Technology*. 2017;179:467–474. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.02.023.
16. Becker E, Beoschoten K, Brigoli B, Jensen R, Massignon D, Nathrath N, et al. *Less and Chemical Charge*. Berlin, Heidelberg, New York: Springer; 1979.
- Russian edition: Becker E, Beoschoten K, Brigoli B, Jensen R, Massignon D, Nathrath N, et al. *Obogashchenie urana*. Moscow: Energoatomizdat; 1983.
17. Herrera MA, Mathew AP, Oksman K. Gas permeability and selectivity of cellulose nanocrystals films (layers) deposited by spin coating. *Carbohydrate Polymers*. 2014;112:494–501. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.06.036.
18. Yampolskiy Yu, Finkelshtein Eu, editors. *Membrane materials for gas and Vapor Separation: synthesis and Application of silicon-containing polymers*. Hoboken: Wiley; 2017. p. 420.
19. Brandrup J, Immergut EH, Grulke EA, editors. *Polymer Handbook*. New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto: John Wiley and Sons; 1989. p. 1904.
20. Mulder M. *Basic principles of membrane technology*. Dordrecht, Boston, London: Kluwer academic publishers; 1991.
- Russian edition: Mulder M. *Vvedenie v membrannuyu tekhnologiyu*. Alent'ev AY, Yampol'skaya GP, translators. Moscow: Mir; 1999.
21. Ju X, Bowden M, Brown E, Zhang X. An improved X-ray diffraction method for cellulose crystallinity measurement. *Carbohydrate Polymers*. 2015;123:476–481. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.12.071.
22. Dehant I, Dants R, Kimmer V, Shmol'ke R. *Infrakrasnaya spektroskopiya polimerov* [Infrared spectroscopy of polymers]. Arkhangel'skii VV, translator. Moscow: Khimiya; 1976. Russian.
23. Sanjari AJ, Asghari M. A Review on Chitosan Utilization in Membrane Synthesis. *ChemBioEng Reviews*. 2016;3:134–158. DOI: 10.1002/cben.201500020.

Статья поступила в редакцию 27.12.2018.
Received by editorial board 27.12.2018.