

# Модификация поверхностного слоя композиционных мембран

Д. Д. Фазуллин\*, Г. В. Маврин, Л. И. Фазуллина

Набережночелнинский институт (филиал) Казанского (Приволжского) федерального университета, г. Набережные Челны, 423812, Россия, \*e-mail: [denr3@yandex.ru](mailto:denr3@yandex.ru)

Поступила в редакцию 31.03.2025

После доработки 07.04.2025

Принята к публикации 09.04.2025

Проведены исследования по повышению пористости поверхностного слоя композиционных мембран. Для этого в состав раствора полимера в качестве порообразователя добавлены такие растворители, как этанол и ацетонитрил, температура кипения которых выше, чем у ацетона, использованного как основной ацетат целлюлозы. По результатам исследования получены образцы композиционных мембран и изучены физико-химические свойства, такие как общая пористость, толщина слоя, водопоглощение, краевой угол смачивания, а также ИК-спектры мембран. Установлены удельная производительность и задерживающая способность полученных микрофильтрационных мембран.

*Ключевые слова:* композиционные мембраны, пористость, ацетат целлюлозы, ацетон, этанол, ацетонитрил, краевой угол смачивания, ИК-Фурье-спектроскопия

УДК 66.086.2

<https://doi.org/10.52577/eom.2025.61.2.11>

## ВВЕДЕНИЕ

Композиционные мембраны из ацетата целлюлозы (АЦ) находят широкое применение в баромембранных процессах разделения эмульсий, водоочистки и водоподготовки. Одним из ключевых факторов, определяющих эффективность этих мембран, являются их физико-химические и поверхностные свойства, которые можно модифицировать с помощью различных добавок. К основным преимуществам композиционных мембран можно отнести: низкую себестоимость, возможность ремонта мембраны, простоту получения мембран, восстанавливаемость динамического слоя, возможность придания необходимых поверхностных свойств и стойкость к загрязнению поверхностного слоя мембраны [1].

Ацетат целлюлозы – это термопластичный полимер, обладающий хорошими механическими свойствами, химической стойкостью и низкой проницаемостью для газов и жидкостей. Однако для достижения необходимых пористых характеристик мембран, что особенно важно для процессов фильтрации и разделения, требуется модификация их структуры. Добавки, такие как этанол и ацетонитрил, играют важную роль в формировании структуры мембран. Эти вещества влияют на растворимость полимера, его вязкость и, соответственно, на процесс формирования мембран. Этанол, будучи полярным растворителем, способствует увеличению пористости мембраны. Он взаимодействует с ацетатом целлюлозы, снижая

вязкость раствора и позволяя образовывать более однородные структуры. При более медленном испарении этанола, чем основного растворителя ацетона, в процессе формирования мембраны создаются поры, что увеличивает проницаемость мембраны для различных веществ.

Ацетонитрил является более полярным растворителем, который также может улучшать пористость мембран. Его использование позволяет контролировать размер и распределение пор. Ацетонитрил может влиять на скорость испарения растворителя, что в свою очередь воздействует на кинетику образования мембранной структуры. Ацетон, используемый в качестве основного растворителя, обладает хорошими растворяющими свойствами для ацетата целлюлозы.

При использовании этанола и ацетонитрила в качестве добавок наблюдается значительное изменение физико-химических свойств мембран. Увеличение пористости мембран позволяет улучшить их фильтрационные характеристики. Это особенно важно для процессов, связанных с разделением веществ по молекулярному размеру. Изменение структуры мембран может повлиять на их селективность, что является ключевым фактором для их применения в различных технологических процессах.

В данной работе исследовалось воздействие добавок этанола и ацетонитрила на характеристики композитных мембран из ацетата целлюлозы. Цель заключалась в улучшении пористости мембран. Для приготовления раствора ацетата целлюлозы использовался ацетон в качестве

основного растворителя. К нему добавлялись этанол и ацетонитрил для модификации структуры мембраны и увеличения ее пористости. В ходе исследования изучались изменения физико-химических свойств (пористость, водопроницаемость) и поверхностных характеристик (гидрофильность) полученных мембран в зависимости от концентрации и типа добавок.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе получены композиционные мембраны для процессов очистки воды, исследованы свойства мембран и параметры баромембранного процесса.

Мембраны получены на подложке из фильтровальной бумаги «Синяя лента», на поверхность которой наносили от одного до трех слоев из ацетата целлюлозы (АЦ). Для формирования поверхностного покрытия мембраны одну из сторон подложки из фильтровальной бумаги погружали в 5%-й раствор АЦ в ацетоне. Бумажная основа полностью погружалась в раствор ацетата целлюлозы, для предотвращения попадания раствора на вторую сторону мембраны наклеивали бумажную клейкую ленту. После сушки мембраны при комнатной температуре клейкую ленту удаляли. Заключительной стадией являлась сушка мембраны, которая проводилась первоначально при комнатной температуре, затем – при температуре 40 °С в сушильном шкафу.

Во втором способе для повышения пористости в 5%-й раствор АЦ в ацетоне дополнительно добавили этанол по массе 10% от общей массы раствора. В третьем способе получения композиционной мембраны в качестве порообразователя в 5%-й раствор АЦ в ацетоне добавили 10% (по массе) ацетонитрила.

Массовое содержание АЦ в мембране МАЦ определяли весовым методом по разнице масс исходной полупроницаемой основы и после нанесения композиционного слоя с помощью аналитических электронных весов марки CAS CAUW-220D. Класс точности весов по ГОСТ Р 53228-2008 специальный (I), погрешность измерения  $\pm 0,0001$  г.

Открытую пористость мембран измеряли путем пропитки образца дистиллированной водой и определением массы до и после пропитки. По полученным данным рассчитывали общую пористость по формуле:

$$\begin{aligned} \Pi &= \frac{(m_k - m_0)}{V\rho_{ж}} 100\% = \\ &= \frac{m_k - m_0}{\frac{\rho_{ж}}{m_k - m_0} + \frac{m_0}{\rho_m}} 100\%, \end{aligned}$$

где  $\rho_{ж}$  – плотность жидкости;  $\rho_m$  – плотность мембраны;  $m_0$  – масса исходной мембраны;  $m_k$  – масса мембраны после пропитки дистиллированной водой.

Исследование смачиваемости поверхности мембран, проведенное в рамках данной работы, сосредоточено на влиянии свойств материала и шероховатости поверхности на способность мембраны поглощать жидкость. Это позволяет получить достоверные данные о поведении жидкости на поверхности мембраны. Краевой угол смачивания дистиллированной водой поверхности исходной и композиционной мембраны после нанесения слоя АЦ определяли методом лежащей капли с помощью анализатора марки Kruss DSA 20E. Погрешность измерения согласно паспорту прибора составляет  $\pm 0,1^\circ$ .

Для более глубокого понимания свойств мембраны и выяснения влияния на смачиваемость химического состава материала были проведены исследования мембран с помощью ИК-Фурье-спектрометрии на приборе ИнфраЛЮМ ФТ-08. Анализ инфракрасных спектров позволяет идентифицировать основные функциональные группы органических соединений, присутствующих как в исходной подложке, так и в модифицированной композитной мембране. Полученная информация о химическом составе напрямую связана с полярностью поверхности и, следовательно, с ее смачиваемостью. Предел абсолютной погрешности шкалы волновых чисел для данного прибора составляет  $\pm 0,05$  см<sup>-1</sup>.

Влагоемкость мембран – важный параметр, характеризующий способность материала поглощать и удерживать воду, была определена с помощью автоматического весового влагомера A&D ML-50. Процедура включала в себя смачивание образцов дистиллированной водой, после чего избыток влаги удалялся, а остаточное количество влаги в образце точно определялось весовым методом. Точность измерения обеспечивалась высокой чувствительностью прибора.

Основные технические характеристики мембран – это удельная производительность и задерживающая способность. В данной работе устанавливалась удельная производительность полученных мембран. Процесс мембранного разделения проводили в следующих условиях: исследуемые среды – дистиллированная вода, удельная электрическая проводимость дистиллированной воды – 5 мкСм/см; водородный показатель – 5,8 ед. рН; рабочее давление мембранного разделения – 0,1–0,35 МПа; температура разделяемой жидкости – 25,0 °С. Задерживающая способность мембран исследовалась по нефтесодержащей сточной воде при

следующих условиях: концентрация нефтепродуктов – 310 мг/дм<sup>3</sup>; рабочее давление мембранного разделения – 0,1–0,35 МПа; температура разделяемой жидкости – 25,0 °С.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате нанесения АЦ из 5%-го раствора ацетона на поверхность основы из фильтровальной бумаги «Синяя лента» получены композиционные мембраны МАЦ, МАЦ-Э с добавлением в раствор АЦ этанола, МАЦ-А с добавлением в раствор АЦ ацетонитрила, состоящие из одного, двух и трех слоев АЦ. Мембрану МАЦ использовали для процесса ультрафильтрации воды. Свойства полученных мембран представлены в табл. 1.

В результате проведенного исследования было установлено, что добавление в состав раствора ацетона, содержащего ацетонитрил и этанол, приводит к значительным изменениям в структуре композиционного слоя мембраны. В частности, наблюдается заметное улучшение таких характеристик, как пористость, водопоглощение и толщина мембран. Наиболее выраженное влияние на эти параметры оказывает этанол. Так, после введения этанола в раствор пористость мембраны увеличилась на 9,5%. В то же время добавление ацетонитрила также дает положительный эффект, но менее выраженный: пористость увеличилась на 6% по сравнению с мембраной, которая была получена без использования каких-либо дополнительных добавок. Увеличение пористости мембраны, наблюдаемое при добавлении этанола и ацетонитрила, можно объяснить различием в температурах кипения основного растворителя и добавляемых веществ. Температура кипения ацетона составляет 56,1 °С, тогда как температура кипения его добавок значительно выше: у ацетонитрила – 81,6 °С, у этанола – 78,4 °С.

Для установления поверхностных свойств мембран в результате добавления в состав раствора этанола и ацетонитрила проведено исследование краевого угла смачивания мембран методом сидящей капли. Результаты исследования представлены на рис. 1.

Исследование свойств композитных мембран с поверхностным слоем из ацетата целлюлозы (АЦ) показало, что добавление органических растворителей – этанола и ацетонитрила – существенно влияет на их гидрофильность. Эксперименты продемонстрировали заметное повышение гидрофильных характеристик мембран. Это проявляется в уменьшении краевого угла смачивания, который является ключевым показателем

гидрофильности поверхности. Краевой угол смачивания – это угол, образованный капелькой жидкости на поверхности материала; чем меньше этот угол, тем выше гидрофильность. В частности, добавление 10% ацетонитрила к раствору АЦ в ацетоне привело к снижению краевого угла смачивания с 59,7° до 56,2°. Более выраженное изменение наблюдалось при добавлении 10% этанола: краевого угла смачивания уменьшился до 45,7°. Это значительное снижение указывает на существенное улучшение смачиваемости поверхности мембраны водой. Такое усиление гидрофильности напрямую связано с улучшенными свойствами поверхности композитных мембран. Повышение гидрофильности имеет важные практические последствия. Увеличение смачиваемости поверхностного слоя мембраны водой способствует более эффективному проникновению жидкости через мембрану, что, в свою очередь, приводит к повышению удельной проницаемости. Это критично для многих применений мембранных технологий, таких как фильтрация, разделение веществ, осмос и обратный осмос. Механизм изменения смачиваемости, вероятно, связан с модификацией поверхностных свойств ацетата целлюлозы под действием добавляемых растворителей. Предполагается, что этанол и ацетонитрил могут влиять на структуру поверхностного слоя АЦ, возможно, уменьшая его шероховатость. Более гладкая поверхность способствует лучшему контакту с водой, что и приводит к снижению краевого угла смачивания.

Для установления влияния добавок на структуру ацетата целлюлозы были исследованы инфракрасные (ИК) спектры трех типов композиционных мембран. Первая мембрана (МАЦ) – это контрольная, изготовленная из чистого ацетата целлюлозы. Вторая мембрана (МАЦ-А) содержит в своем составе ацетонитрил, добавленный к раствору ацетата целлюлозы в ацетоне во время изготовления. Третья мембрана (МАЦ-Э) содержит этанол, добавленный аналогичным образом. Полученные ИК-спектры поглощения этих трех типов мембран представлены на рис. 2. Анализ этих спектров позволяет определить, как присутствие ацетонитрила и этанола изменяет структуру ацетата целлюлозы. Сравнение спектров дает возможность выявить различия в химическом строении и межмолекулярных взаимодействиях в материалах композитного слоя мембран с добавками и без них.

Анализ инфракрасных спектров ацетата целлюлозы выявил ряд характерных полос поглощения, указывающих на присутствие опре-

Таблица 1. Свойства композиционных мембран

Мембрана (материал)	Содержание АЦ, % (по массе)	Добавки	Толщина, мкм	Общая пористость, %	Водопоглощение, %
Бумажный фильтр (подложка)	–	–	94	71,4	66,1
МАЦ	9,8	–	116	47,0	54,9
МАЦ-Э	9,1	этанол 10%	125	56,5	59,3
МАЦ-А	9,3	ацетонитрил 10%	121	53,0	58,5

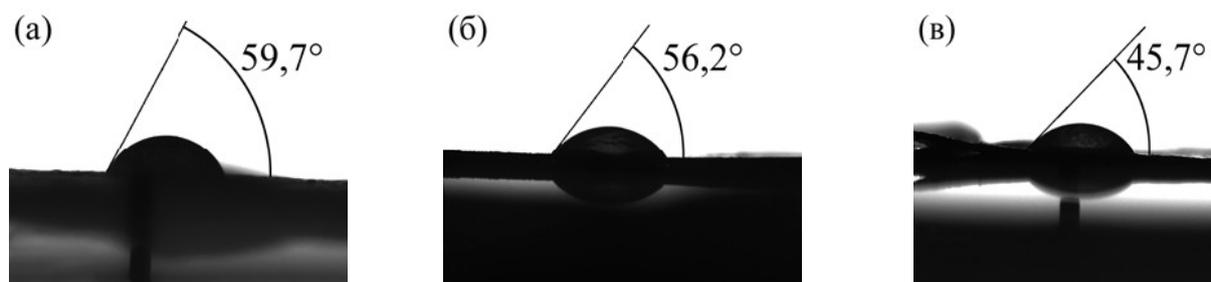


Рис. 1. Краевые углы смачивания композиционных мембран: (а) МАЦ; (б) МАЦ-А; (в) МАЦ-Э.

деленных функциональных групп и типов связей в его молекулярной структуре. Интервал полос от 2000 до 2750  $\text{см}^{-1}$  в ИК-спектрах поглощения ацетата целлюлозы не представляет интереса из-за отсутствия характерных полос поглощения. Положение и высокая интенсивность полос поглощения при 1735, 1430, 1367, 1221, 1032  $\text{см}^{-1}$ , согласно литературным данным, присущи ацетату целлюлозы [2–5].

Для ацетата целлюлозы являются характерными полосы поглощения: пик при 904  $\text{см}^{-1}$  соответствует асимметрическому валентным колебаниям концевой группы; сильная полоса поглощения в области 1032  $\text{см}^{-1}$  относится к валентным колебаниям связи С–О, С–С–О; полоса поглощения в области 1367  $\text{см}^{-1}$  соответствует симметричным деформационным колебаниям связи  $-\text{CH}_3$ , слабая полоса поглощения в области 1430  $\text{см}^{-1}$  соответствует симметричным деформационным колебаниям связи  $-\text{CH}_2$ ; полоса при 1737  $\text{см}^{-1}$  – валентным колебаниям связи С=О [6] (рис. 2).

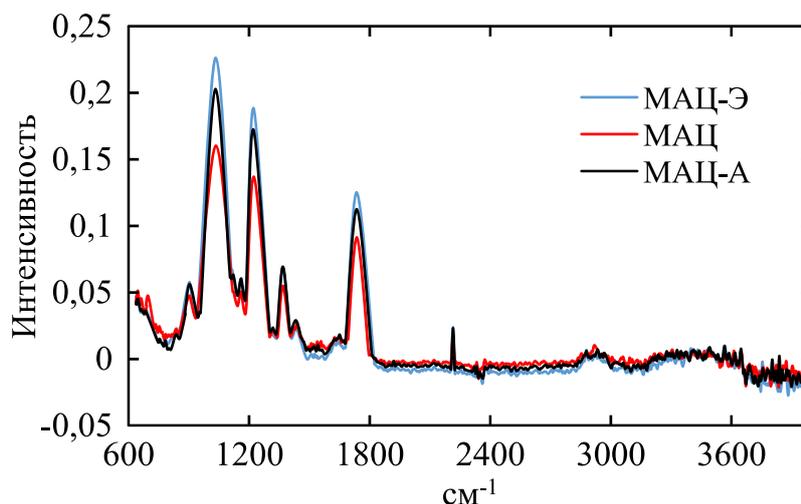
После добавления в состав раствора ацетата целлюлозы этанола в одном случае и ацетонитрила во втором случае наблюдается повышение интенсивности полос поглощения, характерных для ацетата целлюлозы: 904, 1032, 1367, 1430, 1737  $\text{см}^{-1}$ . Данные изменения указывают на то, что добавление органических растворителей, таких как этанол и ацетонитрил, влияет на конформацию молекул ацетата целлюлозы, приводя к изменению их дипольного момента и, как следствие, к увеличению интенсивности поглощения инфракрасного излучения на характерных частотах. Возможно, растворители способствуют лучшему разделению молекул

ацетата целлюлозы, уменьшая межмолекулярные взаимодействия и делая колебательные моды более доступными для инфракрасного излучения.

Интенсивность пиков сильнее повышается после добавления этанола. Это различие в поведении растворителей указывает на то, что этанол проявляет более сильные межмолекулярные взаимодействия с ацетатом целлюлозы, влияя на конформацию и ориентацию молекул ацетата целлюлозы в растворе, что, в свою очередь, сказывается на интенсивности полос поглощения в ИК-спектре.

Полученные мембраны планируется использовать для процессов очистки воды и разделения эмульсий типа «масло в воде» в качестве микрофильтрационных мембран. Для оценки рабочих характеристик провели исследование влияния добавок на параметры удельной производительности полученных композиционных мембран. Результаты исследования представлены в табл. 2.

По данным табл. 2, установлено повышение удельной производительности динамических мембран в результате добавления в состав раствора ацетата целлюлозы этанола в одном случае и ацетонитрила во втором. Удельная производительность исходной подложки мембран по дистиллированной воде составляет 22406  $\text{дм}^3/\text{м}^2\cdot\text{ч}$ . После нанесения поверхностного слоя из ацетата целлюлозы производительность полученных уже композиционных мембран снижается и составляет от 7011 до 7654  $\text{дм}^3/\text{м}^2\cdot\text{ч}$ . Добавление в раствор ацетата целлюлозы органических растворителей – этанола в одном случае и ацетонитрила в другом – привело к повышению удельной произ-



**Рис. 2.** ИК-спектры поглощения композиционных мембран: МАЦ – исходная композиционная мембрана, изготовленная из ацетата целлюлозы на подложке из бумаги. Вторая мембрана (МАЦ-А) содержит в своем составе ацетонитрил, добавленный к раствору ацетата целлюлозы в ацетоне во время изготовления. Третья мембрана (МАЦ-Э) содержит этанол, добавленный аналогичным образом.

**Таблица 2.** Удельная производительность композиционных микрофильтрационных мембран

Мембрана	Рабочее давление, МПа	Удельная производительность мембран, $\text{дм}^3/\text{м}^2\cdot\text{ч}$	
		по дистиллированной воде	по нефтесодержащей сточной воде
Бумажный фильтр (подложка)	0,1	22406	22010
МАЦ	0,35	7011	5142
МАЦ-Э (добавка этанола 10% по массе)	0,35	7654	5890
МАЦ-А (добавка ацетонитрила 10% по массе)	0,35	7610	5710

**Таблица 3.** Задерживающая способность композиционных микрофильтрационных мембран по показателю нефтепродуктов из нефтесодержащих сточных вод

Мембрана	Концентрация нефтепродуктов, $\text{мг}/\text{дм}^3$		Задерживающая способность, %
	исходная	после разделения	
Бумажный фильтр (подложка)	310	273	11,9
МАЦ		18,8	93,9
МАЦ-Э (добавка этанола 10% по массе)		17,6	94,3
МАЦ-А (добавка ацетонирила 10% по массе)		20,1	93,5

водительности модифицированных мембран. Введение этих добавок влияет на микроструктуру образующегося слоя ацетата целлюлозы. Вероятно, этанол и ацетонитрил, влияя на процесс образования полимерной пленки, способствуют формированию более пористой и гидрофильной поверхности. Повышенная пористость облегчает прохождение воды через мембрану, а гидрофильность улучшает смачиваемость поверхности, что в совокупности приводит к увеличению производительности. Важно отметить, что при разделении реальной нефтесодержащей сточной воды наблюдалось снижение удельной производительности

мембран. Это, вероятно, обусловлено взаимодействием компонентов сточной воды с поверхностью мембраны, что может приводить к засорению пор или изменению гидрофильных свойств поверхности.

Эффективность задерживающей способности композиционных микрофильтрационных мембран оценивали по концентрации нефтепродуктов в исходной нефтесодержащей сточной воде и в фильтраатах мембран. Результаты исследования представлены в табл. 3.

Концентрация нефтепродуктов в сточной воде составила  $310 \text{ мг}/\text{дм}^3$ . После разделения сточной воды с помощью мембран концентрация нефте-

продуктов в фильтрате снижается. Задерживающая способность по нефтепродуктам у композиционной мембраны МАЦ составляет более 93%. Модифицированные версии этой мембраны – МАЦ-Э и МАЦ-А – продемонстрировали аналогичную эффективность, задерживая от 93 до 94% нефтепродуктов. Таким образом, все три типа мембран (МАЦ, МАЦ-Э и МАЦ-А) эффективно удаляют нефтепродукты из сточной воды.

## ВЫВОДЫ

С целью повышения удельной производительности и задерживающей способности микрофильтрационных мембран предложен способ модификации путем добавления реагентов – порообразователей в исходный раствор ацетата целлюлозы в ацетоне, из которого был получен поверхностный слой микрофильтрационной мембраны. Добавление в состав раствора ацетата целлюлозы в ацетоне ацетонитрила и этанола приводит к значительным изменениям в структуре композиционного слоя мембраны. В частности, наблюдается заметное улучшение таких характеристик, как пористость, водопоглощение и толщина мембран. Наиболее выраженное влияние на эти параметры оказывает этанол. Так, после введения этанола в раствор пористость мембраны увеличилась на 9,5%.

Также установлено, что добавление органических растворителей этанола и ацетонитрила существенно влияет на их гидрофильность. Эксперименты продемонстрировали заметное повышение гидрофильных характеристик мембран.

После добавления в состав раствора ацетата целлюлозы этанола в одном случае и ацетонитрила во втором случае наблюдается повышение интенсивности полос поглощения, характерных для ацетата целлюлозы. Добавление органических растворителей влияет на конформацию молекул ацетата целлюлозы, приводя к изменению их дипольного момента и, как следствие, к увеличению интенсивности поглощения инфракрасного излучения на характерных частотах.

У полученных микрофильтрационных мембран исследовали удельную производительность и задерживающую способность. Добавление в раствор ацетата целлюлозы органических растворителей привело к повышению удельной производительности модифицированных мембран. Введение этих добавок влияет на микроструктуру образующегося слоя ацетата целлюлозы. Вероятно, этанол и ацетонитрил,

влияя на процесс образования полимерной пленки, способствуют формированию более пористой и гидрофильной поверхности. Задерживающая способность по нефтепродуктам у композиционной мембраны МАЦ составляет более 93%. Модифицированные версии этой мембраны – МАЦ-Э и МАЦ-А – продемонстрировали аналогичную эффективность, задерживая от 93 до 94% нефтепродуктов.

Таким образом, добавление в состав раствора ацетата целлюлозы в ацетоне этанола или ацетонитрила повышает пористость и гидрофильность формируемого поверхностного слоя мембраны, что в итоге увеличивает удельную производительность у модифицированных мембран.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена за счет гранта Академии наук Республики Татарстан, предоставленного молодым кандидатам наук (постдокторантам) с целью защиты докторской диссертации, выполнения научно-исследовательских работ, а также выполнения трудовых функций в научных и образовательных организациях Республики Татарстан в рамках Государственной программы Республики Татарстан «Научно-технологическое развитие Республики Татарстан».

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Fazullin, D.D., Mavrin, G.V., Nasyrov, I.A. and Shaikhiev, I.G., Dynamic membranes of nylon-PTFE for separation of water-oil emulsions, *J. Fundam. Appl. Sci.*, 2017, vol. 9, no. 1S, p. 1441.
2. Лазарев С. И., Головин, Ю.М., Хорохорина, И.В., Хохлов, П.А., Исследование структурной организации поверхностного слоя и состояния воды в ультрафильтрационных композиционных мембранах, *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2020, т. 56, № 2, с. 132.
3. Косточко, А.В., Валишина, З.Т., Старостина, И.А., Хакимзянова, Р.И., и др., Мембранные фильтры на основе нитратов целлюлозы, *Вестник Технологического университета*, 2019, т. 22, № 5, с. 54.
4. Фазуллин, Д.Д., Маврин, Г.В., Шайхиев, И.Г., Воздействие ультрафиолетового излучения на свойства полимерных мембран микрофильтрации, *Электронная обработка материалов*, 2021, т. 57, № 4, с. 54.
5. Лазарев, С.И., Головин, Ю.М., Тялин, Ю.И., Лазарев, Д.С., и др., Исследования влияния структурных превращений на массоперенос в ацетат-целлюлозной мембране МГА-95, *Вестник*

*российских университетов. Математика*, 2014, т. 19, № 6, с. 1879.

6. Фазуллин, Д.Д., Маврин, Г.В., Дряхлов, В.О., Стабилизация динамического слоя композиционных мембран УФ-излучением, *Электронная обработка материалов*, 2022, т. 58, № 3, с. 62.

### **Summary**

The work contains studies on increasing the porosity of the surface layer of composite membranes. In order to increase the porosity of composite membranes, solvents such as ethanol and acetonitrile, the boiling point of

which is higher than that of acetone, which was used as the main cellulose acetate, were added to the polymer solution as a porogen. Based on the results of the study, samples of composite membranes were obtained and their physicochemical properties such as total porosity, layer thickness, water absorption, and wetting angle were studied, and IR spectra of the membranes were obtained. The specific productivity and retention capacity of the obtained microfiltration membranes were also established.

*Keywords:* composite membranes, porosity, cellulose acetate, acetone, ethanol, acetonitrile, contact angle, IR Fourier spectroscopy