

**Министерство образования и науки Российской Федерации**  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
**«Владимирский государственный университет**  
**имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»**  
**(ВлГУ)**

Кафедра химических технологий

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ**  
**ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ**  
**«ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НАНОМАТЕРИАЛОВ»**

для студентов ВлГУ, обучающихся по направлению  
**18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии,  
нефтехимии и биотехнологии»**

Владимир – 2016 г.

Данные методические указания включают рекомендации по содержанию и выполнению лабораторных работ по дисциплине «Физико-химические основы наноматериалов» для студентов направления 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» ВлГУ.

Методические указания составлены на основе требований ФГОС ВО и ОПОП направления 18.03.02. «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», рабочей программы дисциплины «Физико-химические основы наноматериалов».

– 2 –

Рассмотрены и одобрены на  
заседании УМК направления  
18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие  
процессы в химической технологии,  
нефтехимии и биотехнологии»  
Протокол № 1 от 5.09.2016 г.  
Рукописный фонд кафедры ХТ ВлГУ

## ФАЗОИНВЕРСИОННЫЕ МЕМБРАНЫ

### ВВЕДЕНИЕ

Методические указания имеют цель углубить знания по дисциплине "Физико-химические основы наноматериалов" студентов дневной формы обучения по дисциплине «Физико-химические основы наноматериалов» для студентов направления 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» ., привить студентам навыки научных исследований, обеспечить выполнение дипломных научно- исследовательских работ\*

Курсы физической и коллоидной химии, химик и физики высокомолекулярных соединений, технологии полимерных мембран являются теоретической основой настоящих указаний.

Представлены четыре работы, связанные с фазоинверсионными процессами получения полимерных мембран, используемых в процессах микрофильтрации, ультрафильтрации, диализа, обратного осмоса и т.д. Работы представлены таким образом, что они позволяют выявить основные закономерности формирования изотропных и анизотропных пористых мембран, связь композиционных параметров растворов и технологических режимов переработки со структурой и свойствами [I] пористых пленок. Работы носят исследовательский характер.

Задание на выполнение работы выдает преподаватель. До выполнения работ необходимо ознакомиться с настоящими указаниями, методикой проведения эксперимента, правилами безопасной работы на оборудовании и приборах (см. приложение) с литературой.

В соответствии с заданием выполняется работа и составляется отчет. В отчете указывается название работы, дата проведения, цель, задание\* расчеты композиционных параметров, технологические режимы формирования мембран, эскизы оборудования. Отчет выполняется по форме, представленной данными методическими указаниями»

К выполнений работ допускаются студенты, прошедшие инструктаж по технике безопасности.

## Лабораторная работа №1. СУХОЕ ФОРМОВАНИЕ ФАЗОИНВЕРСИОННЫХ МЕМБРАН

Сухое формование, при котором происходит полное испарение растворителя либо растворяющей системы - наиболее старый фазоинверсионный процесс. Конечная толщина мембраны заметно меньше первоначальной толщины пленки раствора полимера, нанесенной на подложку, из-за потерь растворителя к увеличению в результате этого концентрации полимера в единице объема. Однако наличие пустот обуславливает большую толщину, чем толщина плотной мембраны, содержащей то же количество полимера.

В процессе сухого формования представляются следующие стадии формирования мембран.

1. Потеря летучих растворителей и инверсия прозрачного раствора в мутный двухфазный раствор (золя 2). Кроме того, раствор может быть изначально мутным - типа золя 2. Воспроизводимые результаты получаются в случае, если раствор находился в состоянии золя I или, по крайней мере, в состоянии золя 2, но при этом по своему составу он должен быть более удален от точки гелеобразования.

2. Образование геля сопровождается уменьшением коэффициента отражения отливочного раствора,

3. Усадка геля с синерезисом к без него. В случае формирования изотропных мембран (отсутствие барьерного слоя) синерезис вызывает появление выжатой жидкости на поверхности раздела воздух - раствор, которое может иметь место на обеих поверхностях. В случае формирования анизотропных мембран (наличие тонкого барьерного слоя) синерезис наблюдается со стороны пористой подложки.

4. Опорожнение капилляров. В этот момент нерастворяющая жидкость, окруженная в значительной степени гелем, уходит, оставляя за собой пустые капилляры. По мере освобождения капилляров мембрана становится непрозрачной.

5. Потеря остаточного нерастворителя. Окончательная сушка может занимать до 6 месяцев в зависимости от летучести и концентрации остаточной жидкости в мембране после ее изготовления и температуры хранения.

Предполагается, что многогранная ячеистая структура конечного мембранного геля представляет золь, который существовал в растворе, непосредственно предшествующего переходу золь - гель. В зависимости от состава исходного раствора при формировании

мембран возможны различные ситуации [2].

Цель и содержание работы: проведение экспериментальных исследований по влиянию составов формовочных растворов и режимов сушки на свойства мембраны, изучение фазовой инверсии в процессе формирования мембраны. Приобретение технических навыков получения мембран методами сухого формования,

#### Задание

– 5 –

1. Изучить теоретические основы данной работы [2], ознакомиться с конструкцией установки и методикой проведения эксперимента.
2. Получить у преподавателя состав формовочного раствора и технологические режимы формования мембраны.
3. Рассчитать массу и объем компонентов [3].
4. Приготовить формовочный раствор по методике, представленной в указаниях [3].
5. На стеклянную подложку сформовать пленку раствора полимера, высушивать при заданной температуре, провести наблюдения.
6. Сформованную мембрану проанализировать [4].
7. Составить отчет о работе.

Приборы, оборудование, материалы: установка для получения растворов, сушильный шкаф, вакуумная камера, аналитические весы, секундомер, бюретка, поливинилхлорид, бутилбензилфталат, метилен- хлорид, бутилцеллозоль, триэтиленгликоль, диметиллацетамид, этанол.

#### Столика проведения эксперимента

1. Получить у преподавателя задание, а у лаборанта необходимые реактивы.
2. Провести необходимые расчеты по составу формовочного раствора, исходя из общей массы 30 г .
3. Приготовить поливочный раствор при температуре 50° С и времени перемешивания 1 час. Провести, дегазацию раствора в вакуумной камере при остаточном давлении 40 мм рт. ст.
4. Взвесить на аналитических весах с точностью до 0,01 г стеклянную подложку.
5. На подложке фильтровой сформовать пленку раствора полимера и провести повторное взвешивание на аналитических весах. Определить массу сформованной пленки раствора.
6. При заданной температуре проводить высушивание пленки. С интервалом в 1 мин определять массу подложки с нанесенной пленкой дать визуальную характеристику

образующейся мембраны, данные занести в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Результаты наблюдений

Время сушки,	Масса раствора,	Характеристика пленки
		прозрачность, начало помут

Количество замеров определяется по достижению постоянной массы пленки. В графу "Характеристика пленки"<sup>4</sup> заносятся показатели в следующей последовательности: прозрачность, появление опалесценции, начало помутнения, начало выделения капель парообразователя на поверхности, потеря прозрачности пленка.

Общая пористость мембраны и ее гетеропорозность определяются по методикам (3, 4).

Контрольные вопросы

1. Механизм фазовой инверсии.
2. Стадии образования мембран.
3. Особенности систем полимер - растворитель - осадитель.
4. Особенности систем полимер - растворитель .
5. Формирование геля при очень сильном взаимодействии системы полимер - пластификатор.
6. Механизм формирования структуры мембраны после фазовой инверсий в системе полимер - пластификатор.
7. Факторы, влияющие на пористость и пространственные характеристики мембран.
8. Влияние концентраций парообразователя на проницаемость мембран.
9. Влияние концентрации нерастворителя на свойства мембран,
10. Особенности формирования анизотропных мембран ( с барьерным слоем).
11. Методы регулирования размеров пор.

## Лабораторная работа № 2. МОКРОЕ ФОРМОВАНИЕ ФАЗОИНВЕРСИОННЫХ МЕМБРАН

Мокрое формование - фазоинверсионный процесс, в котором одновременно происходит испарение и диффузия. Вязкий полимерный раствор либо частично упаривают, после чего помещают в ванну, где все, что удаляется из системы растворитель - парообразователь, заменяется на нерастворитель, либо сразу помещается в осадительную ванну, где происходит гелеобразование при замене растворителя

полимера на нерастворитель осадительной ванны. Продуктом мокрого формования являются водонабухшие мембраны, содержание воды в которых - эквивалент пористости в процессе сухого формования. В процессе мокрого формования основными факторами, определяющими качественные характеристики мембран, являются состав формовочного раствора, состав осадительной ванны.

В состав формовочного раствора входят полимер, растворитель, порообразователи. В качестве порообразователей используются вещества, вызывающие набухание полимера - из области слабых растворителей спектра взаимодействия полимер - растворитель. Присутствие порообразователей не является обязательным для каждого раствора в процессе мокрого формования. Во многих случаях, особенно при использовании нелетучего растворителя, обладающего сильным сродством к нерастворителю гелеобразующей ванны, фазоинверсионная последовательность золь I - золь 2 -гель наблюдается просто при погружении в нерастворитель. В этом случае двухкомпонентный раствор ( полимер + растворитель) становится трехкомпонентным ( полимер + растворитель + нерастворяющий порообразователь) в результате диффузии нерастворителя вовнутрь, а растворителя изнутри только что зарождающегося мембранного геля.

На действие нерастворителя осадительной ванны оказывают влияние другие компоненты поливочного раствора: растворитель полимера и порообразователи. К растворителям полимера предъявляются требования неограниченного растворения в нерастворителе осадительной ванны.

#### Цель и содержание работы

Проведение экспериментальных исследований по получению мембран методом мокрого формования, приобретение практических навыков формирования пористых пленок.

#### Задание

1. Изучить теоретические вопросы фазовой инверсии при получении мембран методом мокрого формования [2].
2. Подучить у преподавателя состав формовочного раствора осадительной ванны и технологические режимы формования,
3. Рассчитать массу и объемы компонентов формовочного раствора.
4. Приготовить формовочный раствор по методике, представленной в указаниях [3],

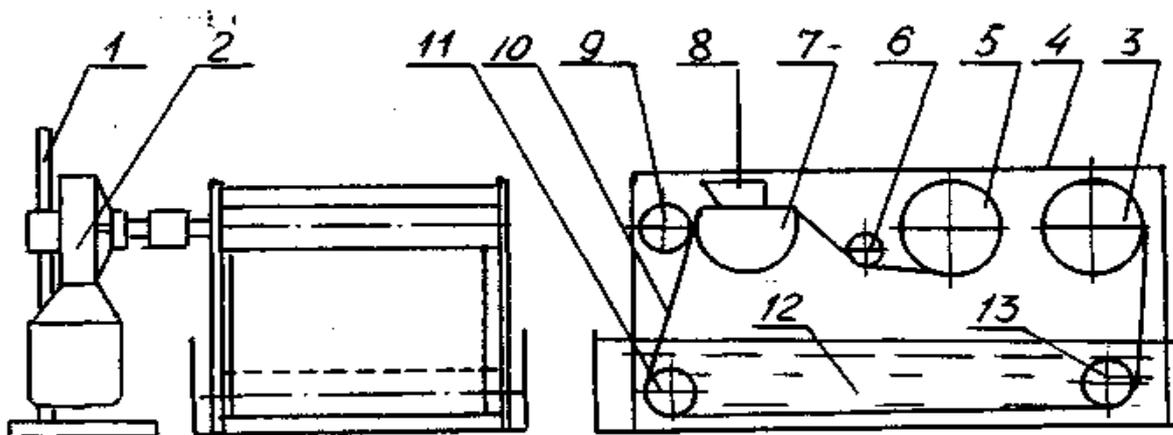
раствор дегазировать.

5. На поливочной машине (рис. 1) получить мембрану,
6. Провести анализ качественных характеристик мембран [3, 4].
7. Составить отчет о проделанной работе.

Приборы» оборудование, материалы: установка для получения растворов, поливочная машина» вакуумная камера, аналитические весы» бюретки, поливинилхлорид, полистирол, полиакрилонитрил и сополимеры акрилонитрила с акриловой кислотой, диметилформамид, диметилацетамид, бутилбензилфталат, триэтиленгликоль, бутилцеллозольв, этанол, изопропиловый спирт.

#### Методика проведения эксперимента

1. Получить у преподавателя задание, а у лаборанта реактивы\*
2. Провести необходимые расчеты по трем составам растворов, исходя из массы одного раствора 30 г [3], с точность» до 0,01 г взвесить компоненты, поместить в колбу объемом 50 мл и на установке [3] приготовления растворов получить раствор полимера. Температура приготовления 60°C, время перемешивания 1 час,
3. На поливочной машине (рис.1) получить мембрану, В случае получения монополимерной мембраны в качестве подложки используется полиэтилентерефталатная пленка, в случае получения композитной мембраны в качестве подложки используются нетканое полипропиленовое, лавсановое полотно, тканое капроновое полотно.
4. Провести анализ качественных характеристик полученных мембран: общая пористость, гетеропорозность, удельная проницаемость по воздуху при давлении 0,01



МПа, производительность по воде [4] .

Рис 1. Установка для получения монополимерных и композитных мембран: 1 - штатив; 2 - электродвигатель с редуктором; 3 - барабан для намотки мембраны; 4 - стойка; 5 - барабан с подложкой; 6 - натяжной валик; 7 - формующий валик; 8 - фильера; 9 - прижимной валик; 10- подложка; 11 - ванна; 12 - нерастворитель; 13 - отклоняющий валик

Контрольные вопросы:

1. Сущность метода мокрого формования.
2. Влияние предформования на свойства мембран,
3. Влияние отжига на свойства мембран.
4. Требования к вязкости поливочных растворов.
5. Требования к порообразователям,
- 6\* Фазоинверсионный процесс в отсутствие парообразователя.
7. Влияние осадителя на свойства мембран.
8. Влияние порообразователя на свойства мембран.
9. Взаимосвязь свойств первичного и вторичного гелей. Модификация структуры первичного геля,
10. Влияние трансмембранного давления на свойства мембран в процессе их эксплуатации.

### **Лабораторная работа 3. МОКРОЕ ФОРМОВАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ МЕМБРАН**

Цель и содержание работы: проведение экспериментальных исследований по получению композитных мембран методом мокрого формования, исследование влияния типа макро структуры подложки на свойства мембран.

Задание:

1. Изучить теоретические вопросы фазовой инверсии при получении мембран методом мокрого формования [2].
2. Получить у преподавателя состав формовочного раствора, осадительной ванны и технологические режимы формования.
3. Рассчитать массу и объемы компонентов формовочного раствора [3].
4. Приготовить формовочный раствор по методике, представленной в указаниях [3], раствор дегазировать.
5. На поливочной машине (рис.1) получить мембрану.

6. Провести анализ качественных характеристик мембран [3, 4].
7. Составить отчет о проделанной работе.

Приборы, оборудование, материалы: установка для получения растворов, поливочная машина, вакуумная камера, аналитические весы, бюретки, поливинилхлорид, полистирол, полиакрилонитрил и сополимеры акрилонитрила с акриловой кислотой, , диметилацетат, бутилбензилфталат, триэтиленгликоль,   
- 10 -  
бутилцеллозольв, этанол, изопропиловый спирт.

#### Методика проведения эксперимента

1. Получить у преподавателя задание, у лаборанта материалы и компоненты раствора.
2. Провести необходимые расчеты по составу трех формовочных растворов, исходя из массы одного раствора 30 г[3]
3. Приготовить поливочный раствор при температуре 60° С и времени перемешивания 1 час. Провести дегазацию раствора в вакуумной камере при остаточном давлении 40 мм рт.ст.
4. На поливочную машину установить первую подложку по заданию и отформовать пленку. Подложку запенить на вторую, а также отформовать пленку. При работе используются две, три подложки различных параметров.
5. Определить качественные характеристики мембран: гетеропорозность, удельную производительность по воздуху, при давлении

### **Лабораторная работа 4 ТЕРМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗОИНВЕРСИОННЫХ МЕМБРАН**

Термический процесс применим к тем полимерам, для которых другие фазоинверсионные процессы недоступны из-за их слишком малой растворимости. В термическом процессе используют латентный растворитель, т.е. вещество, являющееся растворителем только при повышенных температурах ( 150°С) и имеющее тепловую энергию для получения золя 1, который при охлаждении инверсируется в золь 2 и при дальнейшем охлаждении - в гель. Причиной несовместимости,

вызывающей появление золь 2, является потеря растворителей способности при отводе тепла. В качестве латентных растворителей могут использоваться и жидкие, и твердые вещества. Однако, если за свойств мембран, аналитические весы, секундомер, поливинилхлорид, полиэтилен, ксилол, бутилцеллоальф, бутилбензилфталат, триэтиленгликоль, лап ролы.

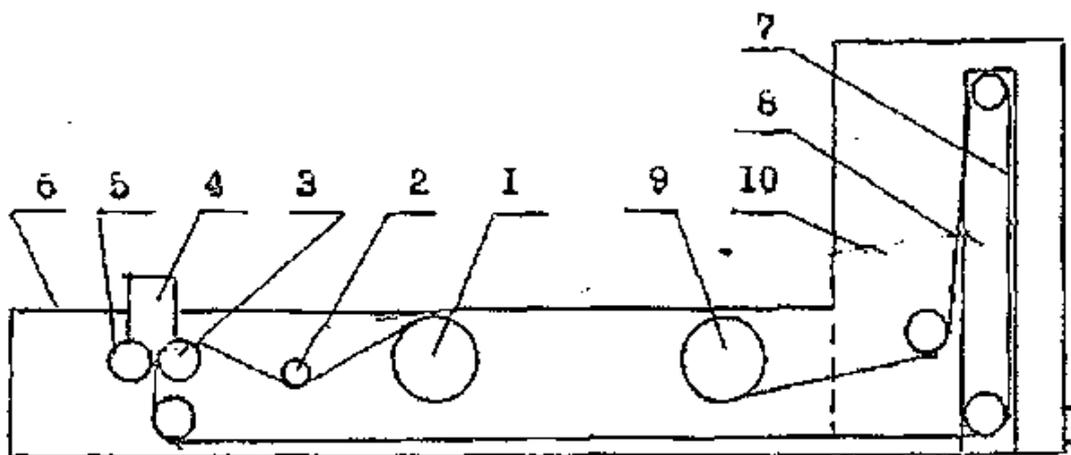
Методика проведения эксперимента

- 11 -

1. Полушить у преподавателя задание, у лаборанта реактивы.
2. Рассчитать необходимое количество компонентов, исходя из общей массы раствора 30 г [3].
3. Раствор перемешивать при температур» 136 - 138<sup>0</sup> С в течение часа.
4. На установке для получения мембран сформовать мембрану ( рис.2).  
Температура фильеры формирующих валков и раствора 130 - 136°С,
5. Сформованную мембрану высушить при комнатной температуре до постоянной МАССЫ.
6. Определить качественные характеристики мембраны: гетеропорозность, производительность по воде и воздуху [3], данные свести в табл. 4.
7. Составить отчет о работе»

Т а б л и ц а - 4

Состав раствора	Характеристика подложки			Свойства мембраны			
	$d_{cp}$	$d_{max}$	$q$	$d_{max}$	$d_{cp}$	$w$	$q$



Со

став

раство

ра

Рис, 2. Установка для получения мембран: 1- бобина с подложкой; 2- отклоняющий валик; 3 - формирующий валик; 4 - фильера; 5 - прижимной валик; б - стойка основания; 7 - подложка; 8 - стойка сушильной камера; 9 - тянущий валик; 10 - сушильная камера

Привод вала 9 осуществляется от электродвигателя переменного тона через редуктор. Валки 3 и 5 нагреваются теплоносителями от термостата ( на рисунке не показан). Фильера нагревается от валков. Контроль температур осуществляется термопарой либо термометром, помещенным в закрытую фильеру. Заправка подложки осуществляется в соответствии со схемой, представленной на рис.2. При достижении заданной температуры и подготовки машины к работе в Фильеру 4 заливается формовочный раствор, включается привод вала 9 при перемещении подложки между формирующими валками на ней формируется мембрана, которая высушивается в сушильной камере 10.

#### Контрольные вопросы

1. Для каких полимеров применяется термический фазоинверсионный процесс?
2. Механизм фазоинверсионного перехода а термическом процессе,
3. Растворители, применяемые для получения мембран термическим процессом.
4. Особенности термического процесса.
5. Влияние скорости охлаждения на макроструктуру мембран.
6. Особенности формирования барьерного ( активного) слоя.

0,01 МПа, удельную производительность по воде при давлении

0,025 МПа, данные свести в табл. 3.

Т а б л и ц а 3 Влияние типа подложки на свойства мембран ( состав формовочного раствора, режимы приготовления и формования)

Характеристика		Характеристика мембраны		
Вид				
Полипропилен нетканый				

3. Составить отчет о проделанной работе.

#### Контрольные вопросы

- 1.Определение композитной мембраны, проницаемость композитных мембран.

2. Способы соединения макроструктурного подложечного слоя с мембраной\*

3. Метод обратной последовательности образования тонкопленочных композитных мембран.

- i'2 -