

5. Рахманов С. К., Хвалюк В. Н., Браницкий Г. А. и др. Там же. С. 73.
6. Браницкий Г. А., Рахманов С. К., Рагойша Г. А. и др. Там же. 1977. Т. 22. № 6. С. 457.
7. Рахманов С. К., Рагойша Г. А., Браницкий Г. А. и др. // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1977. № 3. С. 60.
8. Рахманов С. К., Михайлов В. П., Браницкий Г. А. и др. // Письма в журн. техн. физ. 1977. Т. 3. С. 599.
9. Беленков В. В., Рахманов С. К., Кузьмичев А. А. и др. // Журн. науч. и прикладн. фотогр. и кинематогр. 1987. Т. 32. № 4. С. 277.
10. Рахманов С. К., Рагойша Г. А., Браницкий Г. А. и др. // ЖФХ. 1980. Т. 54. № 10. С. 2565.
11. Корзун Г. М., Рахманов С. К., Тявловский К. Л. и др. // Журн. науч. и прикладн. фотогр. и кинематогр. 1984. Т. 29. № 5. С. 363.
12. Браницкий Г. А., Рахманов С. К., Хвалюк В. Н. и др. Там же. 1986. Т. 31. № 4. С. 257.
13. Kawasaki M., Hada H., Otani Sh. // Journ. Phot. Sci. 1985. V. 33. N 1. P. 29.
14. Tani T. // Phot. Sci. Eng. 1983. V. 27. N 2. P. 75.
15. Berg W. F., Frei E. A. Ibid. 1969. V. 13. N 2. P. 81.
16. Гурин В. С., Рахманов С. К., Хвалюк В. Н. // Журн. науч. и прикладн. фотогр. и кинематогр. 1987. Т. 32. № 5. С. 347.

УДК 615.47.03:616:61-008.1-78

В. Е. ПРАЦЕНКО, А. В. БИЛЬДЮКЕВИЧ, Ф. Н. КАПУЦКИЙ

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ГЕМОДИАЛИЗНЫХ МЕМБРАН, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАСТВОРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В СИСТЕМЕ ДИМЕТИЛАЦЕТАМИД — ХЛОРИД ЛИТИЯ

Пленки из регенерированной целлюлозы наиболее полно удовлетворяют требованиям, предъявляемым к гемодиализным мембранам [1]. Однако получение мембран через традиционные водосодержащие растворители связано со значительными трудностями, обусловленными многостадийностью технологического процесса, сложностью полной регенерации компонентов растворяющей смеси и осадительной ванны [2]. В то же время решение этого комплекса экономических и экологических проблем может быть осуществлено использованием для растворения целлюлозы неводных растворяющих систем [3].

В данной работе представлены результаты изучения основных функциональных характеристик мембран, полученных из растворов целлюлозы в системе диметилацетамид (ДМАА) — хлорид лития.

Экспериментальная часть

Для получения мембран использовали сульфатную целлюлозу со степенью полимеризации 560 (вискозиметрически, в кадоксене [4]), ДМАА и хлорид лития марки «ч».

Приготовление растворов целлюлозы включало предварительную активацию полимера в среде ДМАА в течение 30—40 мин при 165 °С, после чего в систему вводился хлорид лития. Смесь перемешивалась до получения прозрачного, слегка желтоватого раствора, без видимых нерастворившихся частиц полимера. Среднее время приготовления концентрированного раствора 4—6 ч. Концентрация полученных растворов 3—6 %, содержание хлорида лития 6,0—10,0 %.

Однородные по толщине пленки получали методом сухо-мокрого формования. Обезвоздушенный целлюлозный раствор наносился на полимеризованную стеклянную подложку с помощью мажущей фильеры с фиксированным зазором ножа 150 мкм. Это позволяло получать пленки толщиной в сухом виде 13—18 мкм.

Нанесенную таким образом пленку раствора вместе с подложкой погружали в осадительную ванну, в качестве которой использовалась вода, а также смесь вода — ДМАА — хлорид лития с различным содержанием компонентов.

Полученная пленка отмывалась от растворителя, пластифицировалась 5 %-ным водным раствором глицерина и высушивалась при 85 °С.

Диализную (P , см/мин), ультрафильтрационную (U , мл/мин · см² · мПа) проницаемость, а также задерживающую способность пленок изучали в соответствии с рекомендациями [5].

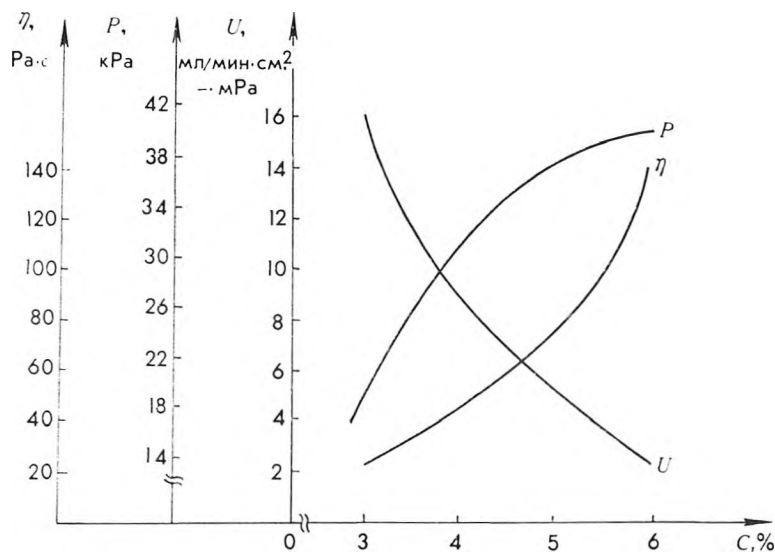
Разрывное давление ($P_{\text{разр.}}$, кРА) устанавливали по методике [6]. Площадь мембраны в ячейке составляла 13,8 см².

Вязкость формовочных растворов определяли методом «падающего шарика» на вискозиметре Хепплера типа ВН-2 (ГДР).

Теплоту активации вязкого течения (ΔE) растворов определяли по тангенсу угла наклона зависимости $\ln \eta$ от обратной температуры, которая в исследуемом интервале (20—60 °С) была прямолинейной.

Результаты и их обсуждения

Пространственная структура полимера, образующаяся при диффузии осадителя в полимерный раствор, может претерпевать значительные изменения, вызываемые сменой условий фазового разделения. Конечная структура мембраны определяется рядом факторов, наиболее существенные из которых вид системы полимер — растворитель и раствор полимера — осадитель. В этой связи исследовано влияние как «внутренних» (концентрация соли, растворителя и полимера), так и «внешних» факторов (состав и температура осадительной ванны) на формируемую структуру мембраны. Изученные закономерности позволили оценить 4,5 %-ные растворы целлюлозы в ДМАА — LiCl как наиболее приемлемые для переработки и получения пленок необходимого качества (см. рисунок).



Влияние концентрации целлюлозы в диметилацетамиде, содержащем 8 масс.% хлорида лития на вязкость формовочных растворов и свойства получаемых мембран

Зависимость свойств растворов и характеристик мембран, получаемых на их основе, аналогично концентрационной наблюдается при изменении концентрации хлорида лития в растворяющей смеси. Прослеживается четкая корреляция между вязкостью, активационными параметрами вязкого течения растворов и транспортными характеристиками мембран (табл. 1).

Увеличение плотности и упорядоченности флуктуационной сетки полимера в растворах приводит к уплотнению структуры формируемых мембран: закономерно уменьшается гидравлическая проницаемость при одновременном возрастании задерживающей способности мембран по отношению к веществам со «средней» молекулярной массой.

Достаточно экстремальный характер зависимости транспортных и

механических свойств пленок от степени жесткости осадителя подтверждается данными, представленными в табл. 2. Лучшие результаты достигаются при использовании осадительной ванны с соотношением компонентов вода — (ДМАА — LiCl) 70:30. Этот состав осадителя вполне приемлем и с точки зрения технологии промышленного производства.

Таблица 1

Влияние концентрации хлорида лития на свойства растворов и функциональные характеристики мембран, полученных на их основе

Содержание хлорида лития, масс. %	Свойства растворов				Характеристики мембран			
	η , Па·с	$\frac{\Delta E}{\text{кДж}} \times \frac{1}{\text{моль}}$	$\frac{\Delta H}{\text{кДж}} \times \frac{1}{\text{моль}}$	$\frac{-T\Delta S}{\text{кДж}} \times \frac{1}{\text{моль}}$	$\frac{U}{\text{мл/мин}} \times \frac{1}{\text{см}^2 \times \text{мПа}}$	R, %		$P_{\text{разр.}}$ кПа
						витамин В ₁₂	инулин	
6,0	28,0	30,6	45,9	15,3	10,1	12,0	41	23
6,5	34,4	31,0	47,2	16,2	8,6	12,8	45	28
7,5	42,0	32,6	47,9	16,3	7,5	13,1	53	35
8,5	71,5	32,8	49,3	16,5	5,8	14,0	76	38
10,0	136,5	34,4	53,1	18,7	3,8	17,6	91,5	40

Таблица 2

Влияние состава осадительной ванны на свойства мембран и сравнительные данные для основных промышленных гемодиализных пленок

Отношение compon. осадительной ванны Н ₂ O (ДМАА·LiCl)	U, мл/мин× ×см ² ·мПа	P·10 ³ , см·мин ⁻¹		R, %		Толщина, мкм		P _{разр.} кПа
		моче- вина	витамин В ₁₂	витамин В ₁₂	ину- лин	мембраны		
						сухие	мокрые	
100:0	6,9	76	8,8	12,8	60	22	56	32
90:10	7,2	78	9,0	12,2	56	25	55	33
80:20	8,2	80	9,4	11,0	51	23	54	35
70:30	8,5	83	10,2	10,3	46	22	51	37
60:40	8,0	81	9,6	10,5	52	23	56	33
Купрофан-150Р	3,0	54	4,8	18	88	12	24	38
Купрофан-210М	6,1	55	8,3	—	—	13	26	41
Ультрацелл	9,0	60	7,4	15,3	81	15	28	39

Таблица 3

Влияние температуры осадительной ванны на транспортные и механические показатели экспериментальных мембран

Температура осадительной ванны, °С	U, мл/мин·см², мПа	R, %		Толщина, мкм		P разр., кПа
		витамин В ₁₂	инулин	мембраны		
				сухие	мокрые	
5	5,8	13,4	64	22	53	36
20	7,0	12,7	60	21	55	31
30	7,5	12,2	53	23	51	27
50	8,8	11,5	43	19	48	22
60	9,0	9,7	50	24	58	19
90	10,2	7,9	44	22	51	15

Непосредственно влияет на структуру формируемых пленок и температура фазового разделения. Данные табл. 3 в целом подтверждают ряд общих закономерностей формирования структуры пленок. Повыше-

ние температуры осадительной ванны приводит к росту гидравлической проницаемости мембран и снижению коэффициента задерживания. Одновременно уменьшается и механическая прочность пленок из-за увеличения нарушений упорядоченности их структуры. Особенно резкое падение прочности наблюдается при температуре осадительной ванны выше 50 °С. Следует отметить, что колебания толщины набухших пленок (до 20 %) вызывают некоторое искажение общей закономерности изменения характеристик мембран.

Сопоставление характеристик мембран, полученных из растворов целлюлозы в системе ДМАА — LiCl, показывает, что экспериментальные мембраны отличаются высокими значениями гидравлической и диализной проницаемости, в 1,5—2 раза превосходящими значения промышленных пленок. Опытные мембраны отличаются высокими показателями эффективности удаления метаболитов со «средней» молекулярной массой. Высокие транспортные характеристики мембран объясняются малой степенью упорядоченности надмолекулярной структуры пленок. В ряде случаев это приводит к снижению механической прочности образцов, но эксплуатационные показатели большинства экспериментальных мембран могут быть признаны приемлемыми и практически соответствуют значениям мембран «Купрофан» — наиболее распространенных гемодиализных пленок. Немаловажным является и введение в мембраны минимального количества пластификатора (в 3—6 раз меньше, чем для промышленных аналогов). Это позволяет существенно снизить вероятность возникновения нежелательных осложнений, вызываемых вымыванием пластификатора из мембраны в кровь пациента [7].

Таким образом, проведенные исследования показали, что после соответствующих лабораторных доработок экспериментальные мембраны могут быть предложены для клинических испытаний.

Список литературы

1. Полимеры медицинского назначения. М., 1981. С. 53.
2. Зезин А. Б., Эльцефон Б. С. // Итоги науки и техники: Химия и технология высокомолекулярных соединений. М., 1976. Т. 10. С. 96.
3. Бильдюкевич А. В., Праценко В. Е., Каталевский Е. Е., Дубяга В. П. // Тез. докл. Всесоюз. конференц.: Химия, технология и применение целлюлозы и ее производных. Черкассы, 1985. С. 8.
4. Болотникова Л. Р., Данилов С. Н., Самсонова Т. И. // ЖПХ. 1966. Т. 39. № 1. С. 176.
5. Венгерова Н. А., Высотина Т. А., Селина Т. М. и др. // Хим.-фармацевт. журн. 1980. № 7. С. 32.
6. Венгерова Н. А., Высотина Т. А., Куценко О. Б. и др. Там же. 1979. № 6. С. 93.
7. Левина С. Я., Перова Н. М., Лаппо В. Г., Каминская Н. М. // Третья Всесоюз. конференц. по мембранным методам разделения смесей. Владимир, 1981. Ч. 2. С. 341.

УДК 536.758+547.85

М. Л. ФРЕНКЕЛЬ, Г. Я. КАБО

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПО МОЛЕКУЛЯРНЫМ ДАННЫМ. I. ПОЛИАЗИНЫ

Настоящая работа выполнена с целью получения системы термодинамических данных для шестичленных азотсодержащих гетероциклических соединений, важных в промышленном отношении и представляющих теоретический интерес, а также для демонстрации эффективности сочетания статистических расчетов с аддитивными оценками.

Статистические расчеты термодинамических функций выполнены в приближении «жесткий ротатор — гармонический осциллятор» для