

На правах рукописи

ОКУЛОВ КИРИЛЛ ВАЛЕРЬЕВИЧ

**МИКРОФИЛЬТРАЦИОННЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА 6
С ВЫСОКИМИ И СТАБИЛЬНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Иваново 2013

Работа выполнена на кафедре «Химические технологии» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых».

Научный руководитель

Панов Юрий Терентьевич,
доктор технических наук,
профессор

Официальные оппоненты:

Бурмистров Владимир Александрович,
доктор технических наук, профессор,
Ивановский государственный
химико-технологический университет,
профессор кафедры химии и технологии
высокомолекулярных соединений

Поворов Александр Александрович,
кандидат технических наук,
Закрытое акционерное общество
"Баромембранная технология",
генеральный директор

Ведущая организация

Российский химико-технологический
университет имени Д. И. Менделеева,
г. Москва

Защита состоится «16» декабря 2013 г. в _____ часов на заседании совета Д 212.063.03 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата технических наук при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7.

Тел. (4932)32-54-33, факс: (4932)32-54-33, e-mail: dissovet@isuct.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 10.

Текст автореферата размещен на сайте ВАК и сайте ИГХТУ: www.isuct.ru

Автореферат разослан «15» ноября 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета Д 212.063.03

e-mail: Sharnina@isuct.ru



Шарнина Л. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ

Широкое применение в медицинской, пищевой, электронной и других отраслях промышленности для стерилизующей, осветляющей и тонкой фильтрации жидких сред нашли патронные фильтры, основным элементом которых является полимерная мембрана. Для изготовления полимерных мембран используют полиэтилентерефталат, полиамиды, эфиры целлюлозы, политетрафторэтилен и другие полимеры. Одну из лидирующих позиций при производстве полимерных микрофильтрационных мембран занимают алифатические полиамиды, что обусловлено комплексом их полезных свойств: прочность, эластичность, гидрофильность, стойкость к действию большинства растворителей, смачиваемость и устойчивость к щелочному гидролизу.

Полимерные мембраны получают из формовочных растворов путем нанесения его на подложку и последующим высаждением. Формовочный раствор, в общем случае, представляет собой смесь компонентов: полимер, растворитель, осадитель, порообразователь и другие технологические добавки. Природа и концентрация компонентов в формовочном растворе, а также способ его приготовления, определяют порометрические и механические свойства мембран. Важнейшими параметрами, обуславливающими выбор полимера для производства мембран, являются: молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение, наличие структурообразующих добавок и пространственная структура макромолекул.

Установление влияния свойств полимера и состава формовочного раствора на показатели мембран позволит получать мембраны с высокими механическими и порометрическими показателями, а также интенсифицировать процесс ее производства.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Целью работы является определение факторов, влияющих на порометрические и механические показатели микрофильтрационных мембран на основе полиамида 6, и разработка на основе полученных данных технологии получения мембран с высокими и стабильными характеристиками.

Для реализации поставленной цели требуется решить следующие задачи:

- установить влияние параметров приготовления формовочного раствора на порометрические свойства мембран;
- разработать технологию получения микрофильтрационных мембран со стабильными порометрическими характеристиками;
- изучить влияние свойств различных марок полиамидов на порометрические и механические свойства мембран;
- выпустить опытные партии микрофильтрационных мембран на основе полиамида 6 с заданными эксплуатационными свойствами.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА

Разработаны методы направленного регулирования структуры и свойств микрофильтрационных мембран на основе полиамида 6.

Установлено, что наибольшее влияние на процесс формирования мембран с заданными характеристиками оказывают: свойства исходного полимера, температура приготовления и время хранения формовочного раствора, а также скорость вращения мешалки.

Установлена зависимость молекулярной массы и пространственной структуры полиамида 6 на скорость формирования готовой мембраны.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ

Разработаны технологические приемы приготовления формовочных растворов, позволяющие получать микрофильтрационные мембраны со стабильными порометрическими характеристиками.

Разработаны практические рекомендации по совершенствованию технологического процесса получения микрофильтрационных мембран на основе полиамида 6 в условиях производства предприятия ООО НПП "Технофильтр".

Выпущены опытные партии микрофильтрационных мембран с заданными эксплуатационными свойствами:

- на основе полиамида Ultramid B40 - мембрана с повышенными прочностными показателями;
- на основе полиамида ПА6 ИГХТУ - бездефектная мембрана со скоростью формования на 35 % выше стандартной.

ЛИЧНЫЙ ВКЛАД АВТОРА

Диссертантом выполнен весь объем экспериментальных исследований, проведены необходимые расчеты, обработка результатов и их анализ.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ

Основные результаты и положения диссертационной работы доложены, обсуждены и получили положительную оценку на IV Всероссийской научной конференции с международным участием «Физико-химия процессов переработки полимеров» (Иваново, 2009); V Кирпичниковских чтениях "Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений" (Казань, 2009); VIII Региональной студенческой научной конференции с международным участием "Фундаментальные науки – специалисту нового века" (Иваново, 2010); XI Всероссийской научной конференции «Мембраны - 2010» (Москва, 2010); III Международной конференции с элементами научной школы для молодых ученых «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Суздаль, 2010); XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии» (Волгоград, 2011); VII Международной научной конференции «Кинетика и механизма кристаллизации, кристаллизация и материалы нового поколения» (Иваново, 2012); V Всероссийской научной конференции с международ-

ным участием «Физикохимия процессов переработки полимеров» (Иваново, 2013); XII Всероссийской научной конференции с международным участием "Мембраны-2013" (Владимир, 2013).

ПУБЛИКАЦИИ

Основное содержание диссертационной работы изложено в 14 печатных работах, в том числе 3 статьях, рекомендованных перечнем ВАК, а также материалах международных и всероссийских конференций.

СТРУКТУРА И ОБЪЕМ ДИССЕРТАЦИИ

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методической части, 3-х глав с обсуждением результатов, выводов и списка литературы из 126 наименований. Общий объем диссертации составляет 118 страниц, содержит 27 рисунков и 12 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель, научная новизна и практическая ценность проводимых исследований.

В **первой главе** рассмотрены вопросы, касающиеся структурных особенностей полимерных мембран, и мембранные процессы разделения смесей. Представлена общая характеристика полимеров. Приведены особенности строения алифатических полиамидов. Описаны способы применения полимерных материалов для получения синтетических мембран. На примере поливинилиденфторида и полиэфирсульфона показано влияние свойств исходных полимеров на порометрические и механические свойства получаемых из них мембран.

На основе литературных данных выбран исследуемый ряд свойств полимеров, а также параметров процесса приготовления формовочных растворов, оказывающих влияние на характеристики микрофильтрационных мембран.

Во **второй главе** приведена краткая характеристика физико-химических свойств материалов, применяемых в исследовании. Подробно рассмотрена схема экспериментальной установки получения формовочных растворов, а также опытно-промышленной установки получения пористых пленок фазоинверсным способом (УППП). Подробно описаны методики эксперимента: приготовление формовочного раствора, изучение реологических свойств формовочных растворов, формование полиамидных мембран на УППП, определение порометрических и механических характеристик готовых мембран, а также изучение данных рентгеноструктурного анализа. Приведена оценка погрешностей измерения физических величин.

При изучении влияния различных параметров приготовления формовочного раствора на порометрические характеристики мембран проводились параллельные опыты, в которых все параметры, за исключением исследуемого, оставались постоянными.

Методика получения мембран включает следующие стадии:

1. Приготовление формовочного раствора. Формовочный раствор получают по общей методике в лабораторном реакторе объемом 0,5 дм³, оснащенный турбинной мешалкой и рубашкой для термостатирования, в котором можно варьировать температуру приготовления от 5 до 90 °С и скорость вращения мешалки в интервале 100 - 1000 об/мин. В качестве растворителя для полиамида 6 используют смесь муравьиной кислоты и воды в соотношении 80:20 (масс.). Перемешивание раствора осуществляют в течение 5 часов. Затем проводят деаэрацию раствора в сосуде с пониженным давлением в течение 10 часов. Приготовленные формовочные растворы хранят в изолированном сосуде при температуре 20 °С.

2. Формование мембраны. Готовый формовочный раствор используют для получения мембраны фазоинверсным способом на УППП. В процессе получения мембраны формовочный раствор с помощью фильеры намазывается на формовочный барабан, затем погружается в осадительную ванну, в которой происходит высаждение полимера, вследствие чего формируется мембрана. Автоматизированная установка позволяет фиксировать все технологические параметры производства для получения мембран с воспроизводимыми показателями.

Третья глава посвящена изучению условий приготовления формовочных растворов. В качестве варьируемых параметров были выбраны следующие: концентрация полиамида 6 ($C_{(ПА6)}$), температура приготовления и время хранения формовочного раствора, скорость вращения мешалки. В качестве исследуемых параметров были выбраны основные порометрические свойства мембраны: точка пузырька (Т.п.) и производительность (Q). В экспериментах использовали полиамид марки ПА6-310 (Гроднохимволокно, Беларусь), т.к. этот полимер традиционно применяется при производстве полиамидной мембраны в ООО НПП «Технофильтр».

Таблица 1
Влияние концентрации полиамида 6
в формовочном растворе
на характеристики мембран

Характеристики форм. р-ра		Характеристики мембраны	
$C_{(ПА6)}$, %	η , мПа·с	Q, мл/мин·см ²	Т.п., атм
16	1089	-	-
17	1523	124	0,7
18	1932	91	0,9
19	2497	30	1,9
20	2891	17	2,5
21	3454	-	-

В таблице 1 представлены экспериментальные данные по влиянию концентрации полиамида 6 в формовочном растворе на порометрические характеристики мембран. При переработке формовочного раствора с концентрацией исследуемого полиамида 16 % (температура приготовления - 26 °С, вязкость $\eta = 1089$ мПа·с) не удалось получить мембраны в виде непрерывного полотна. Из формовочного раствора с концентрацией полиамида 21 % ($\eta = 3454$ мПа·с) получается неоднородная мембрана с дефектами, связанными со снижением эффективности деаэрации и качеством намазывания формовочного раствора на барабан. Неоднородность и многочисленные дефекты

не позволяют определить истинные механические и порометрические свойства мембраны.

Увеличение концентрации полиамида в растворе с 17 до 20 % приводит к значительному увеличению вязкости раствора (~ в 2 раза), при этом для соответствующих мембран наблюдается увеличение точки пузырька и уменьшение производительности, такое явление свидетельствует об уменьшении среднего размера пор мембраны.

Затем было изучено влияния температуры приготовления формовочного раствора на порометрические характеристики мембран.

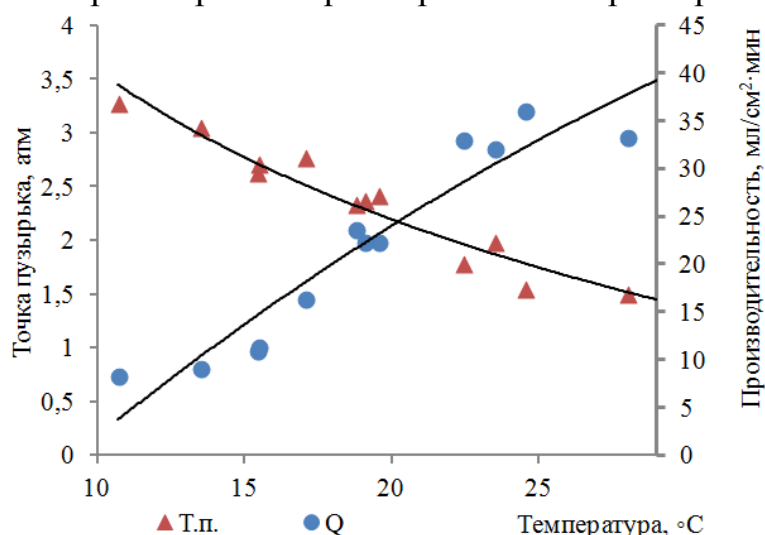


Рис. 1. Зависимость порометрических характеристик мембраны от температуры приготовления формовочного раствора

Температура приготовления растворов варьировалась в интервале 10-25 °C ($C_{(ПА6)} = 18,5 \%$, $\eta \sim 2200$ мПа·с). Температура формовочных растворов при формовании мембран в параллельных опытах была постоянной (20 °C).

На рисунке 1 представлена зависимость значения точки пузырька и производительности мембраны от температуры приготовления формовочного раствора. При анализе экспериментальных данных установлено, увеличение температуры приготовления формовочного раствора приводит к увеличению удельной производительности мембраны, и, соответственно, к уменьшению точки пузырька. Таким образом, контролирование температуры приготовления формовочного раствора позволяет получать мембраны с воспроизводимыми характеристиками.

Таблица 2
Влияние температуры выдержки раствора на порометрические свойства мембран

Температура выдержки формовочного раствора, °C	Характеристики готовой мембраны	
	Q, мл/мин·см²	Т.п., атм
12	7,0	3,3
20	7,1	3,3
25	18,0	3,0
35	28,0	2,0
50	62,0	1,5
55	-	-

Для определения рабочего диапазона температуры приготовления формовочного раствора было изучено влияние высокой температуры (до 55 °C) на порометрические характеристики мембраны. В ходе работы формовочный раствор готовили при 12 °C до полного растворения компонентов ($C_{(ПА6)} = 18,5 \%$, $\eta \sim 2200$ мПа·с), а затем нагревали его до определенной температуры (от 12 до 55 °C) и выдерживали при перемешивании в течение 1 часа. Порометрические

характеристики мембран, полученных из данных формовочных рас-

творов, представлены в таблице 2. Анализ результатов показал, что изменение температуры выдержки формовочного раствора в интервале от 12 до 20 °С не влияет на порометрические характеристики мембраны, тогда как повышение температуры от 25 до 50 °С приводит к значительному увеличению производительности мембраны и, соответственно, к снижению точки пузырька. При температуре выдержки 55 °С, как и предполагалось, наблюдается изменение цвета формовочного раствора с бесцветного до темно-коричневого, а также значительное уменьшение его вязкости, что делает его не пригодным для формования. Такое явление может объясняться гидролитической деструкцией полимера.

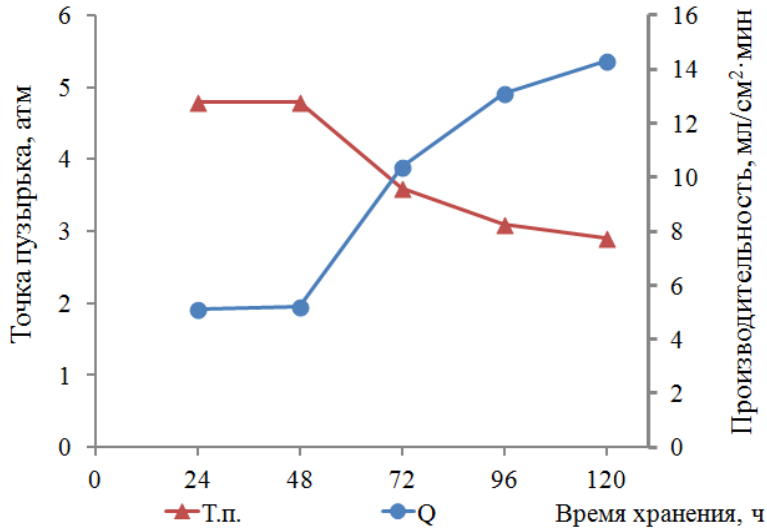


Рис. 2. Зависимость порометрических характеристик мембран от времени хранения формовочного раствора

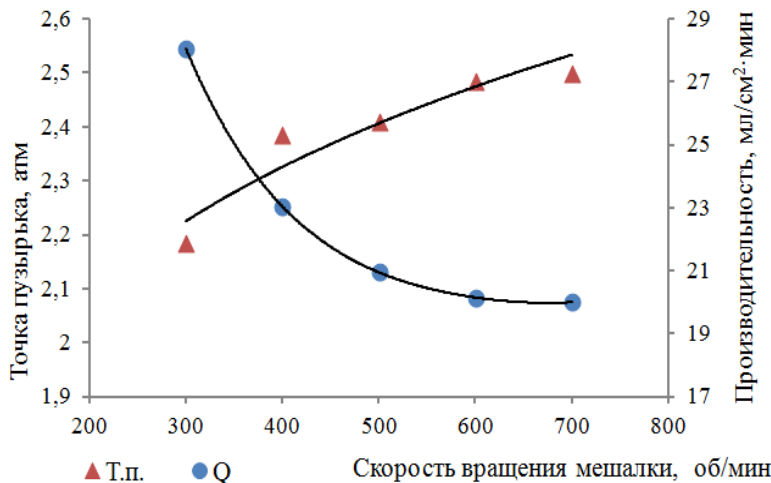


Рис. 3. Влияние скорости вращения мешалки при приготовлении формовочного раствора на порометрические характеристики мембран

Зависимость свойств мембран от скорости вращения мешалки представлена на рисунке 3. Экспериментальные данные показали, что увеличение скорости вращения мешалки приводит к увеличению точки пу-

Для определения времени, в течение которого формовочные растворы сохраняют свои свойства, приготовленный по общей методике раствор порционно формовали каждые 24 часа в течение 5 суток. На рисунке 2 представлена зависимость порометрических характеристик мембран от времени хранения формовочного раствора. Анализ данных показал, что готовый формовочный раствор пригоден для формования в течение 48 часов.

При исследовании зависимости порометрических свойств мембран от скорости вращения перемешивающего устройства готовили формовочный раствор по общей методике при температуре 20 °С ($C_{(ПА6)} = 18,5\%$, $\eta \sim 2200$ мПа·с). При этом ско-

зырька уменьшению производительности мембраны. Это может быть связано с образованием плотной структуры мембраны за счет более полного растворения глобул полимера в формовочном растворе.

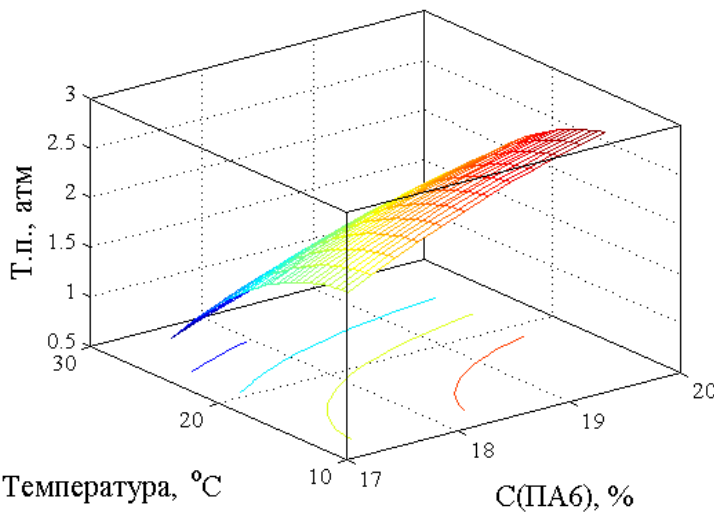


Рис.4. Зависимость точки пузырька (Т.п.) от концентрации полиамида 6 ($C_{(ПА6)}$) и температуры приготовления формовочного раствора

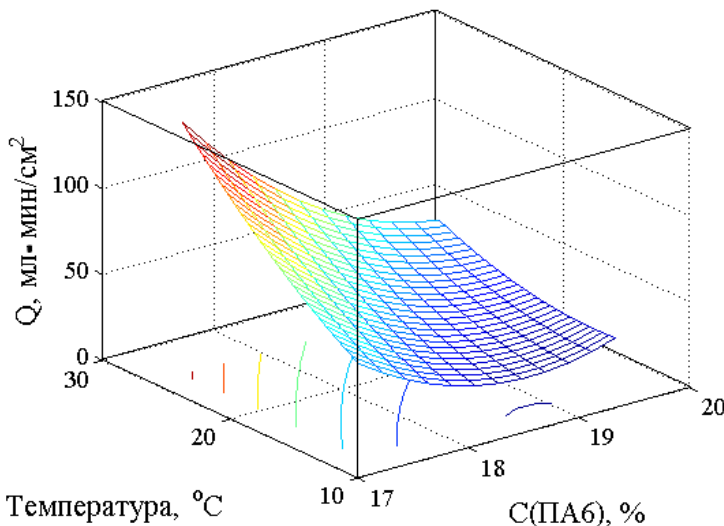


Рис.5. Зависимость производительности (Q) от концентрации полиамида 6 ($C_{(ПА6)}$) и температуры приготовления формовочного раствора

На основе расчетных данных построены поверхности отклика и контурные линии каждого выходного параметра: точка пузырька (y_{Tr}) и производительность (y_Q) от изменения концентрации полиамида (x_1), температуры приготовления формовочного раствора (x_2) и скорости вращения мешалки (x_3).

В качестве примера, на рисунках 4 и 5 представлены зависимости значения точки пузырька и производительности от концентрации полиамида и температуры приготовления формовочного раствора, соответственно, при скорости вращения мешалки 500 об/мин.

В связи с многочисленностью параметров приготовления формовочного раствора, оказывающих влияние на порометрические свойства мембран, была проведена оценка взаимного влияния параметров. Для этого было изучено влияние состава и условий приготовления формовочного раствора на порометрические свойства мембран с использованием метода математического моделирования.

Для построения математической модели был выбран наиболее подходящий в наших условиях метод активного эксперимента. В MatLab программе были рассчитаны коэффициенты регрессии, остаточные дисперсии относительно среднего и критерии адекватности Фишера, расчетные данные выходных параметров и их разность с экспериментальными значениями.

Графики позволяют определить характеристики получаемой мембраны в зависимости от двух входных переменных и одного выходного параметра.

Рассчитанное по программе математическое описание имеет вид:

$$y_{Tr} = 2,1396 + 0,4096 \cdot x_1 - 0,7436 \cdot x_2 + 0,1611 \cdot x_3 - 0,075 \cdot x_1 \cdot x_2 + 0,125 \cdot x_1 \cdot x_3 - 0,1038 \cdot x_1^2 - 0,3079 \cdot x_2^2 - 0,2058 \cdot x_3^2;$$

$$y_Q = 41,52 - 30,62 \cdot x_1 + 28,6538 \cdot x_2 - 2,1525 \cdot x_3 - 19,8125 \cdot x_1 \cdot x_2 - 2,4375 \cdot x_1 \cdot x_3 - 4,8125 \cdot x_2 \cdot x_3 + 22,6008 \cdot x_1^2 + 7,6358 \cdot x_2^2 - 0,1883 \cdot x_3^2;$$

где: y_{Tr} – точка пузырька, атм; y_Q – производительность, мл/мин·см²; x_1, x_2, x_3 , – безразмерные значения входных переменных (концентрация полиамида б, температура приготовления и скорость вращения мешалки), которые связаны с размерными входными переменными соотношениями:

$$x_1 = \frac{X_1 - 18,49}{1,23}, \quad x_2 = \frac{X_2 - 19,34}{7,11}, \quad x_3 = \frac{X_3 - 499,98}{164,61},$$

X_1 – концентрация полиамида б, %; X_2 – температура приготовления, °С;

X_3 – скорость вращения мешалки, об/мин.

На основе анализа математического описания можно сделать вывод, что наибольший вклад в изменение порометрических показателей мембраны вносит концентрация полиамида и температура приготовления формовочного раствора.

С использованием полученной модели, а также анализа результатов экспериментов были определены оптимальные условия приготовления формовочного раствора для следующего этапа исследований:

- температура приготовления формовочного раствора - +20 °С;
- скорость вращения мешалки - 500 об/мин;
- время хранения формовочного раствора - не более 48 часов.

В **четвертой главе** было изучено влияние свойств различных марок полиамидов на порометрические и механические свойства мембран. В ходе эксперимента готовили формовочные растворы, концентрация полимера в которых подбиралась таким образом, чтобы получались мембраны имеющие точку пузырька 3,8 атм. Для проведения эксперимента были использованы 8 марок экструзионных полиамидов различной относительной вязкости ($\eta_{отн}$), а также специально разработанный полиамид **4** (ПАб ИГХТУ, Россия) с низкой вязкостью и имеющий преимущественно линейное строение. Свойства исходных полиамидов, а также характеристики полученных на их основе формовочных растворов, представлены в таблице 3.

На рисунке 6 представлена зависимость концентрации полимера в формовочном растворе от его относительной вязкости. Для исследуемых полимеров, за исключением **4**, прослеживается обратная зависимость концентрации полимера в формовочном растворе от его относительной вязкости. Концентрация полимера **4** в формовочном растворе оказалась значи-

тельно меньше, чем предполагалось. Это явление можно объяснить более линейным строением полимера по сравнению с другими полиамидами.

Таблица 3

Свойства исходных полимеров и формовочных растворов на их основе

№ п/п	Марка	$\eta_{отн}$	M_n	Добавки	Параметры формовочного раствора	
					$C_{(ПА6)}$, %	η , мПа·с
1	ПА6-310 Гродно Азот (Беларусь)	3,33	19000	отсутствуют	20,3	2931
2	Ultramid В36 BASF (Германия)	3,58	24000	отсутствуют	19,9	2751
3	Ultramid В40 BASF (Германия)	4,12	33000	отсутствуют	16,5	2762
4	ПА6 ИГХТУ (Россия)	3,21	25000	отсутствуют	17,2	1923
5	Волгамид 34 КуйбышевАзот (Россия)	3,34	-	отсутствуют	20,0	2903
6	Ultramid В36 LN BASF (Германия)	3,58	24000	лубриканты, нуклеаторы	19,5	2713
7	Schulamid 6 HV11 A. Schulman (Германия)	3,50	-	лубриканты	20,2	2730
8	Ultramid В40L BASF (Германия)	4,17	33000	лубриканты	16,3	2712
9	РА6Н Ube Industries (Япония)	3,72	-	лубриканты	18,5	2701

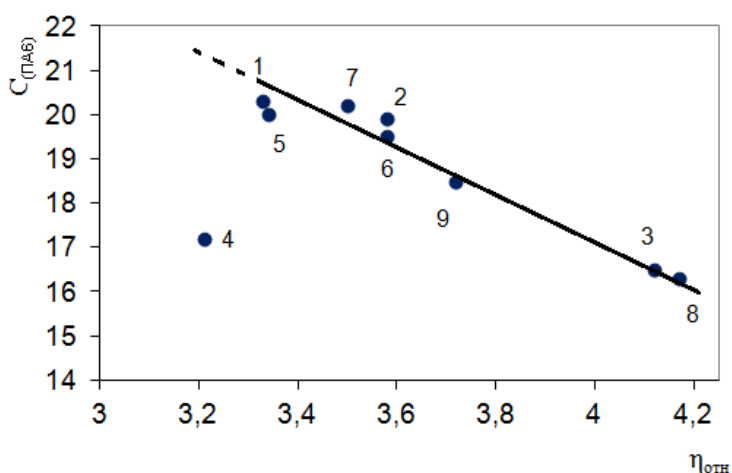


Рис.6. Зависимость концентрации полимера в формовочном растворе ($C_{(ПА6)}$) от его относительной вязкости ($\eta_{отн}$)

(номер полимера соответствует таблице 3)

ры с одинаковой вязкостью ($\eta \sim 2700$ мПа·с), при этом концентрация полимера в формовочном растворе была различна. В случае полимера 4, как более линейного, образуется наименее вязкий формовочный раствор по сравнению с остальными.

При изучении влияния молекулярной массы полиамида (M_n) на порометрические характеристики мембран установлено, что чем выше молекулярная масса, тем ниже его концентрация в формовочном растворе. При получении мембран с точкой пузырька 3,8 атм. на основе полимеров 2, 3, 6 и 8 с различной молекулярной массой, были получены формовочные раство-

Среди исследуемых полиамидов полимеры **6-9** содержат в своем составе различные технологические добавки: лубриканты и нуклеаторы. Как видно из таблицы 4, наличие лубрикантов и нуклеаторов в исходных полиамидах **6** и **8** приводит к снижению производительности мембраны по сравнению с аналогичными полимерами **2** и **3**, соответственно. Таким образом, использование полимеров, содержащих технологические добавки, не позволяет получать мембраны с высокими порометрическими свойствами.

Таблица 4

Свойства мембран на основе различных полиамидов

№ п/п	Порометрические свойства мембран		Кристалличность, %		Механические свойства мембраны	
	Q, мл/мин·см ²	Т.п., атм	исх. полимер	мембрана	ζ , МПа	<i>l</i> , %
1	12,0	3,81	67	59	4,40	38,0
2	12,0	3,78	62	59	4,21	62,0
3	11,5	3,82	76	60	4,33	101,0
4	12,5	3,84	-	-	3,77	49,9
5	12,3	3,92	-	-	4,03	45,9
6	7,2	3,80	60	53	-	-
7	8,5	3,78	-	-	-	-
8	8,1	3,79	-	-	-	-
9	8,0	3,80	-	-	-	-

С использованием данных рентгеноструктурного анализа была определена степень кристалличности исходных полимеров **1, 2, 3, 6** и мембран на их основе (таблица 4). Экспериментальные данные показали, что степень кристалличности мембраны практически не зависит от степени кристалличности исходного полимера. Это объясняется тем, что при приготовлении формовочного раствора основная надмолекулярная структура полиамида разрушается, а кристаллическая структура мембраны определяется условиями формования полотна.

Для образцов мембран, обладающих сравнительно высокой удельной производительностью (полиамиды **1-5**), было определено разрушающее напряжение при растяжении (ζ) и относительное удлинение при разрыве (*l*) (таблица 4). В ходе измерений было установлено, что мембраны из полимеров **1, 2, 3** и **5** имеют одинаковое значение разрушающего напряжения при растяжении. Мембрана на основе полимера **4** имеет наименьшее значение разрушающего напряжения при растяжении, что может быть связано с линейным строением полимера и продольной ориентацией молекул полиамида при формовании мембраны. Также в ходе эксперимента было установлено, что мембрана на основе полимера **3**, обладающего высокой молекулярной массой, при одинаковом значении разрушающего напряжения при растяжении имеет вдвое большее относительным удлинением при разрыве, чем мембраны, полученные из полиамидов других марок.

Анализ микрофотографий среза мембран, представленных на рисунке 7, показал, что мембраны имеют ассиметричную губчатую структуру, причем марка полиамида оказывает на нее значительное влияние. Мембрана на основе полимера **6** (рис. 7А), содержащего нерастворимые в муравьиной кислоте лубриканты и нуклеаторы, имеет более неоднородную структуру с низкой пористостью, по сравнению с мембраной из полимера **2**, не содержащего добавок (рис. 7В). При получении мембраны из полиамида **1** (рис. 7С), в отличие от полимеров **6** и **2**, формируется рыхлая структура мембраны с крупными ячейками и вытянутыми стенками, что может быть объяснено высокой вязкостью формовочного раствора. Мембрана на основе полимера **4** (рис. 7D) отличается наличием плотного верхнего слоя.

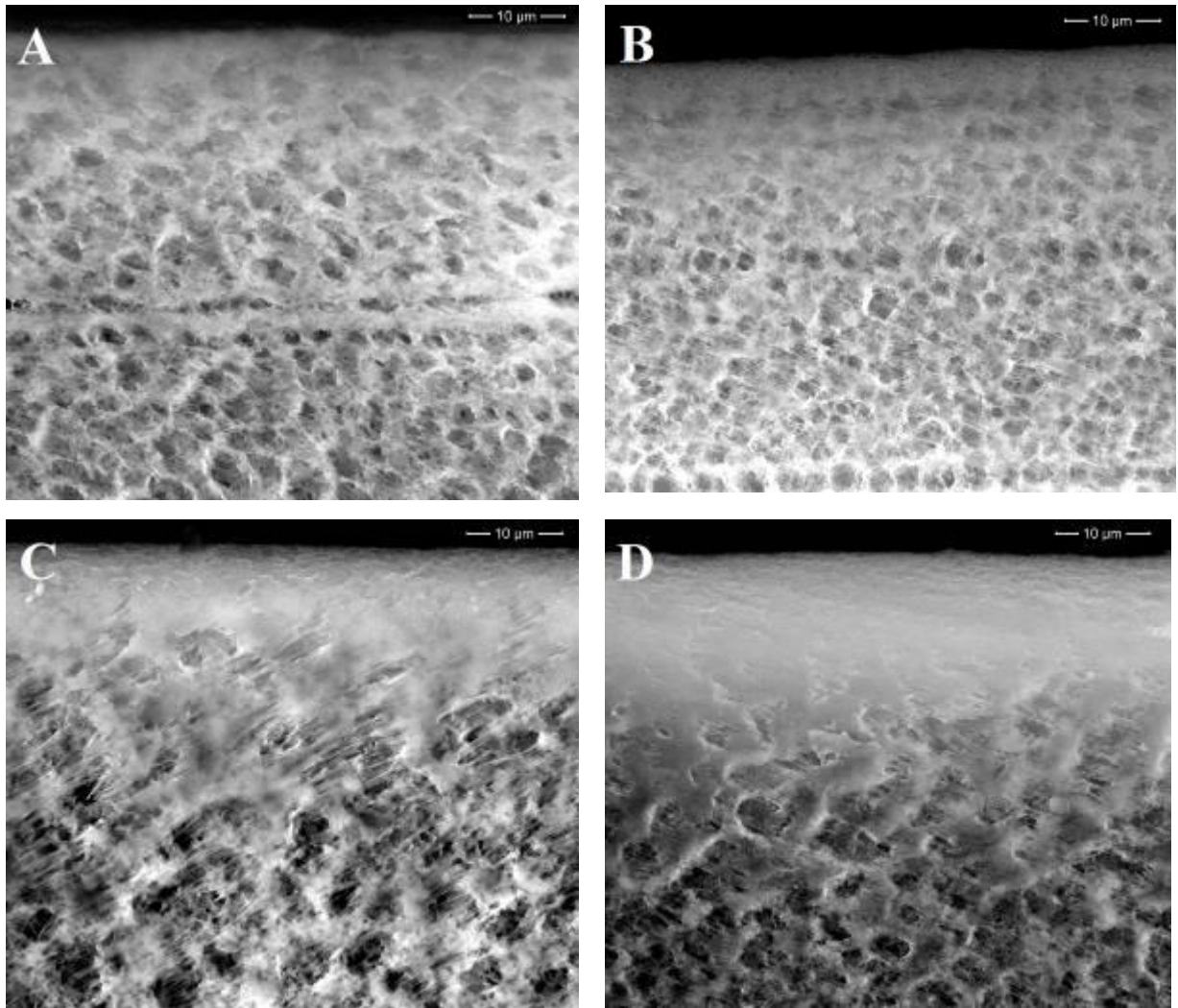


Рис. 7. Микрофотографии срезов мембран, увеличение x4000

А – **6**, Ultramid B36 LN (BASF, Германия); **В** - **2**, Ultramid B36 (BASF, Германия),
С – **1**, ПА6-310 (Гродно, Беларусь); **Д** – **4**, ПА6 ИГХТУ (Россия)

В **пятой главе** представлены данные о результатах внедрения разработанной технологии получения микрофильтрационных мембран в производство ООО НПП "Технофильтр".

На промышленной установке получения мембран был произведен выпуск двух опытных партий мембраны из коммерчески доступных полимеров **3** и **4**. Применение полиамида **3** с более высокой молекулярной массой позволяет получать мембрану с высокими механическими свойствами при сохранении порометрических характеристик. При использовании полиамида **4** с более линейным строением удается повысить скорость формования мембраны на 35 %, а также снизить количество дефектов мембраны за счет уменьшения вязкости формовочного раствора, по сравнению с остальными полимерами.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлены факторы, влияющих на порометрические и механические показатели микрофльтрационных мембран на основе полиамида **6**. Разработана технология получения мембран с высокими и стабильными характеристиками.
2. Показано влияние параметров приготовления формовочного раствора: концентрация полиамида **6**, температуры приготовления, скорость вращения мешалки и время хранения – на удельную производительность и максимальный размер пор мембраны, получаемой методом мокрого формования.
3. С помощью метода математического моделирования определены оптимальные параметры приготовления формовочного раствора: температура приготовления 20 °С, скорость вращения мешалки - 500 об/мин, время хранения раствора - не более 48 часов.
4. Для получения микрофльтрационных полиамидных мембран с высокими механическими характеристиками, при условии сохранения порометрических свойств, следует использовать полимер с молекулярной массой 33000.
5. Использование полимера ПА6 ИГХТУ, обладающего преимущественно линейным строением, позволило увеличить скорость формования мембраны на 35 % (по сравнению с максимально возможной скоростью формования в ряду изученных полимеров) за счет снижения вязкости формовочного раствора на 30 %.
6. Разработанная технология была апробирована на промышленной установке в компании ООО НПП "Технофильтр". На основе рекомендованных марок полиамидов были выпущены 2 опытно-промышленные партии мембраны с заданными эксплуатационными свойствами:
 - на основе полиамида Ultramid B40 - мембрана с повышенными прочностными показателями;
 - на основе полиамида ПА6 ИГХТУ - бездефектная мембрана со скоростью формования на 35 % выше стандартной.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Тарасов, А.В. Микрофилтрационные полиамидные мембраны для процессов санитарно-вирусологического контроля воды / А.В. Тарасов, Ю.А. Федотов, С.А. Лепешин, Ю.Т. Панов, **К.В. Окулов**, А.И. Вдовина // Бутлеровские сообщения. - 2010. - Т. 23. - № 15. - С. 44.

2. Тарасов, А.В. Применение мембран с положительным поверхностным зарядом для санитарно-вирусологического контроля воды / А.В. Тарасов, Ю.А. Федотов, С.А. Лепешин, Ю.Т. Панов, **К.В. Окулов**, А.И. Вдовина // Известия Самарского научного центра РАН. - 2012. - Т. 14. - № 1 (7). - С. 2372.

3. Окулов, К.В. Влияние различных марок полиамида 6 на порометрические характеристики микрофилтрационных мембран / К.В. Окулов, Ю.Т. Панов, А.И. Вдовина, А.В. Тарасов // Изв. Вузов. Химия и химическая технология. – 2013. – Т. 56. – № 2. – С. 91.

4. Козлов, Н.А. Исследование работы сушилки в производстве мембранных фильтрующих элементов / Н.А. Козлов, М.С. Новиков, **К.В. Окулов** // Тез. докл. XII Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений – IV Кирпичниковские чтения». – Казань, 2008. – С. 157.

5. Козлов, Н.А. Вязкость концентрированных растворов полиамида 6 и полиамида 66 в бинарном растворителе / Н.А. Козлов, Ю.А. Федотов, **К.В. Окулов**, А.В. Тарасов. // Тез. докл. IV Всероссийской научной конференции «Физикохимия процессов переработки полимеров». – Иваново, 2009. – С. 63.

6. Козлов, Н.А. Влияние условий приготовления концентрированных растворов на свойства, получаемых из них мембран / Н.А. Козлов, Ю.А. Федотов, **К.В. Окулов**, А.В. Тарасов // Тез. докл. XIII Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов V Кирпичниковские чтения "Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений". – Казань, 2009. – С. 121.

7. Алексеева, М.Н. Влияние молекулярной массы на размер пор при инверсионном способе формирования мембран / М.Н. Алексеева, **К.В. Окулов**, Ю.А. Федотов, Ю.Т. Панов // Сб. трудов VIII Региональной студенческой научной конференции "Фундаментальные науки – специалисту нового века". -Иваново, 2010. – С.193

8. Окулов, К.В. Влияние температуры приготовления раствора на порометрические характеристики микрофилтрационных полиамидных мембран / К.В. Окулов, А.В. Тарасов, Ю.А. Федотов // Сб. трудов XI Всероссийская научная конференция «Мембраны - 2010». - М., 2010. – С. 54.

9. Тарасов, А.В. Модификация микрофильтрационных полиамидных мембран с использованием наноматериалов с целью повышения их сорбционных способностей и для придания бактериостатических свойств / А.В. Тарасов, Ю.А. Федотов, С.А. Лепешин, К.В. Окулов, Е.С. Яворская // Сб. трудов III Международной конференции с элементами научной школы для молодых ученых «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». – Суздаль, 2010. - С. 48.

10. Алексеева, М.Н. Модификация полиамидных микрофильтрационных мембран полимерными добавками [Электронный ресурс] / М.Н. Алексеева, **К.В. Окулов**, А.В. Тарасов // Сб. трудов III Общероссийской студенческой электронной научной конференции «Студенческий научный форум 2011». – 2011.

11. Окулов, К.В. Влияние свойств исходного полиамида на порометрические характеристики мембран / К.В. Окулов, Ю.Т. Панов, А.В. Тарасов, Ю.А. Федотов // Сб. трудов XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии». – Волгоград, 2011. – С. 484.

12. Окулов, К.В. Влияние технологических добавок полиамида 6 на кристаллические и порометрические характеристики микрофильтрационных мембран / К.В. Окулов, Ю.Т. Панов, А.В. Тарасов // Тез. докл. VII Международной научной конференции “Кинетика и механизма кристаллизации, кристаллизация и материалы нового поколения”. – Иваново, 2012. – С. 127.

13. Окулов, К.В. Влияние свойств различных марок полиамида 6 на порометрические и механические характеристики микрофильтрационных мембран / К.В. Окулов, Ю.Т. Панов, А.И. Федотова, А.В. Тарасов // Тез. докл. V Всероссийской научной конференции с международным участием «Физикохимия процессов переработки полимеров». – Иваново, 2013. – С. 323.

14. Окулов, К.В. Влияние свойств различных марок полиамида 6 на структуру микрофильтрационных мембран / К.В. Окулов, А.В. Тарасов, Ю.Т. Панов // Сб. трудов XII Всероссийской научной конференции с международным участием "Мембраны-2013". – Владимир, 2013. – С. 323.

Подписано в печать 12.11.13.

Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1,16. Тираж 80 экз.

Заказ

Издательство

Владимирского государственного университета
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых.
600000, Владимир, ул. Горького, 87.