

На правах рукописи

КОЛГАНОВ ИВАН МИХАЙЛОВИЧ

**ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН ИЗ  
ПОЛИЭФИРСУЛЬФОНА МЕТОДОМ ФАЗОВОГО РАСПАДА**

05.17.18 – Мембраны и мембранная технология

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Москва – 2013

Работа выполнена в Обнинском институте атомной энергетики – филиале Национального исследовательского ядерного университета “МИФИ” на кафедре общей и специальной химии и на предприятии ООО “Экспресс-Эко”.

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент

**Клиншпонт Эдуард Рейнгольдович**, доцент кафедры общей и специальной химии Обнинского института атомной энергетики – филиала “Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор

**Орлов Николай Савельевич**,

профессор кафедры мембранной технологии Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева

доктор химических наук, профессор

**Волков Владимир Васильевич**,

заведующий лабораторией №18 Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

Ведущая организация: ЗАО НТЦ Владипор

Защита состоится «   » \_\_\_\_\_ 2013 года в \_\_\_\_\_ на заседании диссертационного совета Д 212.204.06 в РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047, г. Москва, Миусская пл., д.9) в ауд. \_\_\_\_\_.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно- библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат разослан «   » \_\_\_\_\_ 2013 года.

Учёный секретарь  
диссертационного совета Д 212.204.06



В.Т. Новиков

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

**Актуальность работы.** Одним из самых эффективных методов очистки жидкостей является фильтрация. Для получения стерильных жидкостей наиболее широко применяется мембранная микрофильтрация. В связи с этим наблюдается значительный рост применения мембранных модулей в пищевой промышленности, фармацевтике, медицине и биотехнологии.

Важной задачей мембранной технологии является создание мембран с высокой проницаемостью и селективностью, которая обеспечивается узким распределением пор по размерам. Для этого необходимо совместить высокий ресурс мембран, получаемых методами фазовой инверсии, и очень узкое распределение пор по размерам, характерное для трековых мембран. Однако влияние различных факторов на узость распределения пор по размерам микрофильтрационных полиэфирсульфоновых (ПЭС) мембран, формируемых методом фазовой инверсии, изучено очень слабо. Представленные в научно-технической литературе данные говорят о том, что отношение максимального размера пор к среднему для микрофильтрационных полиэфирсульфоновых мембран составляет не менее 1,5, в то время как для трековых мембран эта величина практически равна 1.

В связи с этим работа, направленная на исследование закономерностей формирования мембран из полиэфирсульфона с узким распределением пор по размерам методом пароиנדукцированного фазового распада, является актуальной и перспективной.

### **Цель работы и задачи исследования.**

Целью работы являлась разработка научных основ изготовления методом фазового распада гидрофильных микрофильтрационных мембран из полиэфирсульфона с узким распределением пор по размерам. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- исследовать влияние состава формовочного раствора и осадителя на механизм фазового разделения и структуру мембран;
- изучить влияние температуры, скорости поступления паров осадителя и длительности обработки в парах на структуру и свойства мембран;

- провести оптимизацию технологических параметров для получения мембран с узким распределением пор по размерам;
- выяснить влияние гидрофилизующего агента на закономерности фазового распада, характеристики и гидрофильность ПЭС мембран.

**Научная новизна работы.** В работе впервые показано, что увеличение содержания полиэтиленгликоля с 15 до 60% в формовочном растворе приводит к переходу от нуклеационного механизма фазового разделения к спинодальному, что обусловлено ростом вязкости системы. Обнаружено явление формирования слабосвязанного непрочного слоя с неупорядоченной структурой на поверхности полиэфирсульфоновых мембран при использовании паров осадителя с низким поверхностным натяжением из-за эффекта Марангони. Показано, что длительность стадии обработки в парах воды при комбинировании методов фазового распада, индуцированных паром и погружением в осадитель, определяет положение селективного слоя и размеры пор ПЭС мембран. Показано влияние поливинилпирролидона, вводимого в формовочный раствор в количестве до 1,5 %, на структуру и свойства полиэфирсульфоновых мембран.

**Практическая значимость работы.** Предложена методика получения мембран с узким распределением пор по размерам методом фазового разделения, при котором поступление паров воды обеспечивается диффузией через газовую фазу. Разработана технологическая схема получения микрофльтрационных мембран из полиэфирсульфона методом фазового разделения, инициированного парами осадителя. Разработаны методики по определению остаточного содержания поливинилпирролидона и полиэтиленгликоля в ПЭС мембранах и соответствующего изменения краевого угла смачивания.

Результаты проведенных научных исследований были внедрены при создании опытно-промышленной установки и организации производства гидрофильных микрофльтрационных полиэфирсульфоновых мембран с максимальными размерами пор от 0,1 до 1 мкм на предприятии ООО «Экспресс-Эко», г. Обнинск.

**Личный вклад автора.** Весь объем экспериментальных исследований автор выполнил самостоятельно, в том числе получение мембран из растворов полиэфирсульфона методом фазового распада, исследования эксплуатационных свойств и разработку методик определения полиэтиленгликоля и поливинилпирролидона и полиэтиленгликоля в ПЭС мембранах с помощью ИК-спектроскопии, активно участвовал в обсуждении результатов, их обобщении, подготовке публикаций, представлял доклады на научных конференциях.

**Апробация работы.** Основные результаты работы были представлены на Всероссийской научной конференции «Мембраны-2007» (Москва, 2007), Всероссийской научной конференции «Физико-химические аспекты технологии наноматериалов, их свойства и применение» (Москва, 2009), Пятой Всероссийской научной конференции «Полимеры-2010» (Москва, 2010), Всероссийской научной конференции «Мембраны-2010» (Москва, 2010), XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011), XVIII научно-практической конференции «Мембранные беседы-2012» (Можайск, 2012).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликованы 6 статей, в том числе 3 статьи в рекомендованных ВАК журналах, тезисы 5 докладов на всероссийских конференциях, получен один патент РФ.

**Структура и объём работы.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, методологической части, результатов и их обсуждения, заключения, выводов, списка цитируемой литературы. Материал диссертации изложен на 151 странице, содержит 40 рисунков, 19 таблиц, 143 библиографических ссылки.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы, изложены научная новизна и практическая значимость работы, изложены цели и задачи исследования, сформулированы основные защищаемые положения.

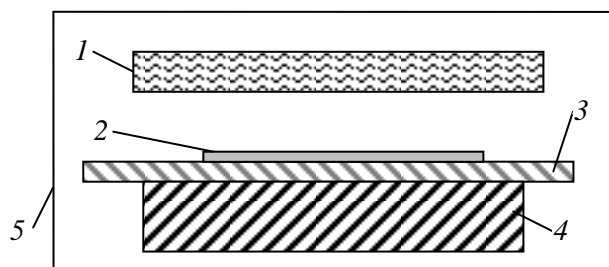
**В первой главе** рассмотрены типы мембран, области их применения и

основные принципы мембранного разделения жидкостей и газов, методы получения мембран. Приведены представления о теории фазового разделения растворов полимеров и механизмах фазового разделения. Особое внимание уделено основным способам получения мембран методами фазовой инверсии. Проанализированы способы получения микрофильтрационных мембран из полиэфирсульфона.

**Во второй главе** описаны объекты исследования и методики эксперимента. В качестве исходного формовочного раствора для получения мембран использовался раствор полиэфирсульфона двух марок (Veradel 3000P (Solvay) и Ultrason E 6020P (BASF)) в смеси диметилформамида (ДМФ) и полиэтиленгликоля (ПЭГ). Также в раствор вводился поливинилпирролидон (ПВП) марок K30 и K90 (Acros Organics). Вязкость формовочных растворов измерялась на ротационном вискозиметре Реотест-2 при температуре 303 К.

Схема установки получения мембран методом фазового распада, индуцированного паром (Vapor Induced Phase Separation - VIPS), представлена на рис. 1. В закрытом боксе раствор полимера тонким слоем наливался на стеклянную подложку. Над слоем раствора помещался высокопористый материал, заполненный жидким осадителем.

Поглощение раствором паров осадителя, диффундирующих через воздух от поверхности пористого материала к поверхности формовочного раствора, вызывало его фазовый распад. Взвешивание подложки с раствором позволяло



**Рисунок 1** - Схема установки для получения мембран методом VIPS: 1 – пористый материал, заполненный осадителем; 2 – слой раствора полимера; 3 – подложка; 4 – весы; 5 – закрытый бокс

прямо определять скорости массопереноса в ходе процесса. После выдержки в парах осадителя в течение определенного времени слой раствора на подложке помещался в воду для отмывки растворителя. Полученные мембраны сушились при комнатной температуре 24 часа.

Распределение пор по

размерам оценивалось с помощью метода потоковой порометрии. Пересчет давления в диаметр пор осуществлялся по формуле Лапласа:

$$d = \frac{4 \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{P} \quad (1)$$

где  $d$  – диаметр пор, мкм;  $\gamma$  – поверхностное натяжение жидкости, Н/м;  $P$  – давление, МПа;  $\theta$  – краевой угол смачивания.

Распределение пор по размерам рассчитывалось из данных потоковой порометрии в соответствии с моделью Хагена-Пуазейля. Определялись максимальный  $d_{max}$  и средний  $d_{av}$  диаметры пор. Отношение  $d_{max}/d_{av}$  в дальнейшем используется в качестве величины, характеризующей ширину распределения пор по размерам.

Общая пористость мембран определялась исходя из геометрических размеров и массы сухой мембраны, транспортная пористость определялась по изменению массы мембран при их заполнении изопропанолом. Пористая структура мембрана изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа Inspect-S (FEI, Япония). Производительность по чистой воде  $q$  определялась путем измерения объема жидкости, протекающей через мембрану. Разрывное напряжение  $\sigma$  и относительное удлинение до разрыва определялись на разрывной машине Lloyd instruments LRXPlus («АМЕТЕК, Inc.», Великобритания).

Монолитные пленки из смеси ПЭС и ПВП были изготовлены методом испарения растворителя в условиях, обеспечивающих отсутствие фазового распада. Краевой угол смачивания монолитных пленок водой определяли методом сидящей капли. ИК-спектры пленок и мембран регистрировались на ИК-спектрометре Инфралюм ФТ-02 («Люмекс», Россия). Содержание ПВП и ПЭГ в ПЭС мембранах определялось с помощью ИК-спектроскопии по специально разработанным методикам.

**Третья глава** содержит результаты исследований, направленных на изучение закономерностей формирования полиэфирсульфоновых мембран методом фазового распада, индуцированного паром, их модифицирования поливинилпирролидоном и изучения их эксплуатационных свойств.

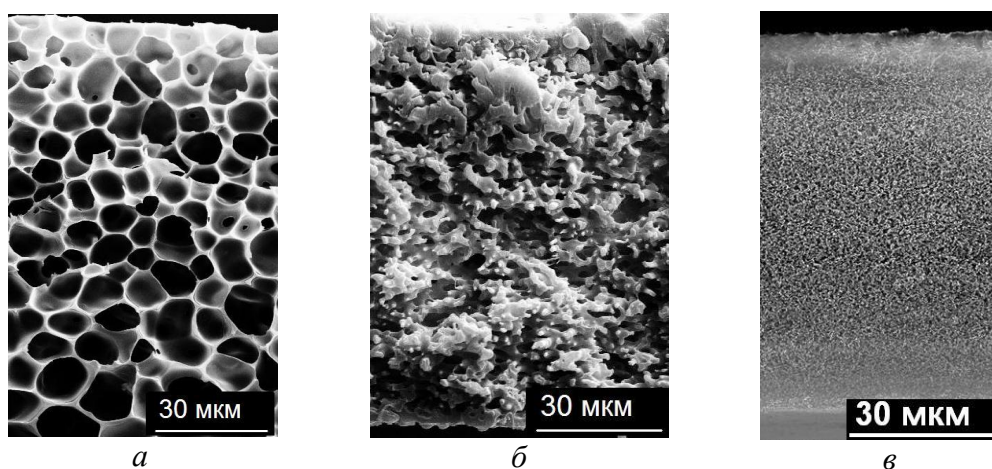
Структура и свойства мембран, получаемых методами фазовой инверсии,

определяются сочетанием термодинамических и кинетических факторов: состав раствора полимера, природа осадителя, температура, скорость испарения растворителя, скорость поступления осадителя, время обработки в парах осадителя.

**Влияние состава формовочного раствора на процесс фазового разделения и свойства мембран.** На основе анализа литературных данных о свойствах различных растворителей и осадителей, используемых для приготовления растворов ПЭС, в качестве растворителя был выбран ДМФ, в качестве добавки – ПЭГ-200.

Изучались 15% растворы ПЭС Ultrason E 6020P в ДМФ с разным содержанием ПЭГ-200. Зазор между слоем раствора и поверхностью пористого материала, заполненного водой, составлял 16 мм.

Увеличение концентрации полиэтиленгликоля в формовочном растворе с 13 до 60% вызывает увеличение вязкости формовочного раствора с 0,26 до 2,7 Па·с, что приводит к изменению механизма фазового разделения этих растворов при их выдержке в парах воды: происходит переход от механизма нуклеации и роста обедненной полимером фазы к спинодальному распаду. Это подтверждается изменением структуры мембран (рис. 2) и данными по рассеянию света (появление дифракционных колец при прохождении света через разделяющийся на фазы раствор, содержащий 60% ПЭГ, свидетельствует о спинодальном механизме фазового разделения). Увеличение концентрации ПЭГ в формовочном растворе с



**Рисунок 2** - Фотографии структуры ПЭС мембран, полученных из растворов с разным содержанием ПЭГ-200: *a* – 13% ПЭГ; *б* – 42,5% ПЭГ; *в* – 59,5% ПЭГ.



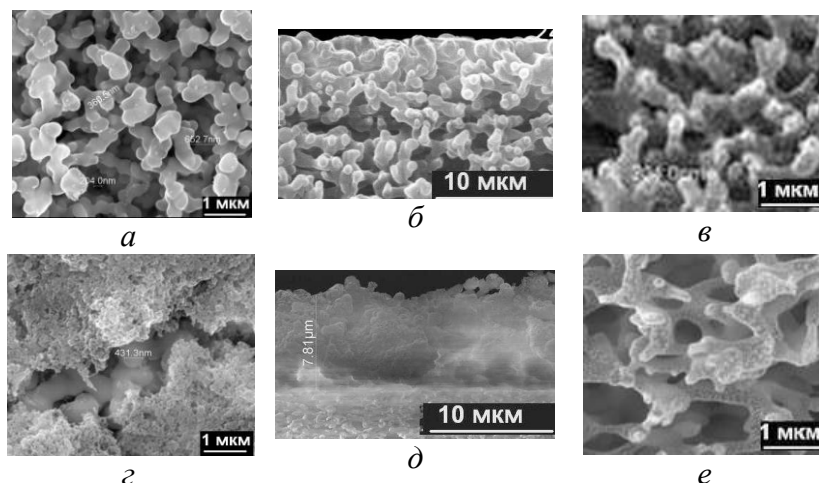
13 до 66% вызывает рост транспортной пористости с 39 до 74%. Транспортная пористость становится равной общей пористости, когда раствор ПЭС содержит от 55 до 65% ПЭГ. То есть в этих условиях происходит формирование пор, связанных между собой, что характерно для спинодального фазового распада. Для получения прочных мембран ( $\sigma > 1,5$  МПа) с достаточно большой транспортной пористостью (от 65 до 80%) и высокой производительностью необходимо использовать формовочные растворы с содержанием ПЭГ от 55 до 63%.

Концентрация ПЭС в формовочных растворах, содержащих смесь ДМФ и ПЭГ-200 в массовом соотношении 1:2,33, варьировалась в диапазоне от 12 до 17%, что соответствовало увеличению вязкости растворов с 1,3 до 5,9 Па·с. Это вызывало уменьшение подвижности в системе, вследствие чего максимальный размер получаемых мембран уменьшался с  $0,86 \pm 0,08$  до  $0,23 \pm 0,02$  мкм. В то же время общая пористость получаемых мембран падала с 77 до 69%. С точки зрения соблюдения необходимого баланса между механической прочностью и общей пористостью наиболее оптимальным является использование полимерных растворов с концентрацией в диапазоне 12,5 – 15%.

**Влияние осадителя.** Природа осадителя является одним из основных факторов, определяющих термодинамику и кинетику фазового распада. В качестве осадителей использовались пары воды, пары изопропанола (ИПС), смесь паров воды и изопропанола.

Для экспериментов использовали формовочный раствор состава: 15% ПЭС Ultrason E 6020P, 25,5% ДМФ, 59,5% ПЭГ-200. Слой раствора выдерживался 30 мин в парах осадителя, а затем сформированная мембрана отмывалась в воде. Определенные титрованием точки осаждения этого раствора составили: для воды 1,3%, для изопропанола 4% (по отношению к массе раствора). Соответственно, для ПЭС вода является более сильным осадителем, чем ИПС.

При использовании паров воды в качестве осадителя морфология мембраны целиком представляет собой взаимопроникающую сетку полимерного каркаса и пустот пористой структуры, характерную для спинодального распада (рис. 3 а, б, в). Однако для мембран, сформированных в парах изопропанола, характерна другая структура, при которой на верхней поверхности образуется слабосвязанный слой



**Рисунок 3** - Фотографии структуры ПЭС мембран, полученных при использовании в качестве паров осадителя паров воды (*a, б, в*) и изопропанола (*г, д, е*): *a, г* – верхняя поверхность; *б, д* – верх сечения; *в, е* – центр сечения

толщиной 5 – 10 мкм с неупорядоченной структурой (рис. 3 *г, д*). Его возникновение обусловлено эффектом Марангони. При конденсации паров жидкости с более низким поверхностным натяжением (для изопропанола ~21 мН/м) на поверхности жидкости с более высоким поверхностным натяжением (для формовочного раствора ~40 мН/м) возникают вихревые потоки, которые нарушают регулярную структуру мембраны.

При увеличении силы осадителя (увеличении доли воды в паровой смеси с изопропиловым спиртом) процесс фазового распада протекает быстрее. Изучение свойств полученных мембран показывает, что увеличение доли воды в смеси с ИПС приводит к уменьшению размеров пор и производительности. На основании совокупности полученных данных в качестве оптимального осадителя была выбрана вода.

**Скорость поступления паров осадителя.** Кинетика процесса фазового распада во многом определяется скоростью поступления осадителя в формовочный раствор. Для экспериментов был выбран формовочный раствор состава: 15% раствор ПЭС Veradel 3000P, 29% ДМФ, 56% ПЭГ. Слой раствора толщиной 110 мкм выдерживался 30 мин в парах воды, что обеспечивало полное формирование мембраны до погружения в воду.

Скорость переноса паров осадителя от пористого материала к формовочному раствору (рис. 1) описывается I-м законом Фика для процесса диффузии (для

одномерного пространства):

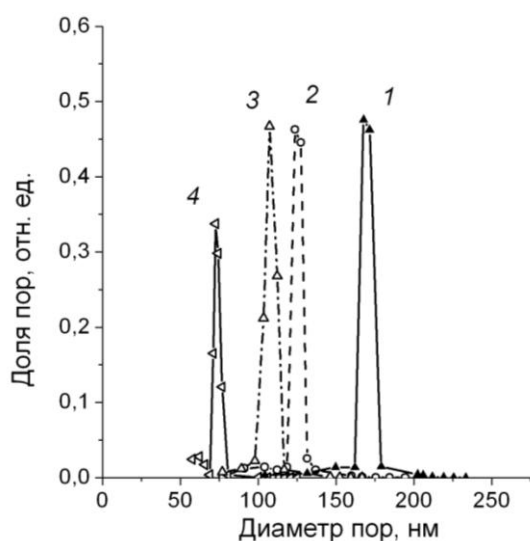
$$j = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2)$$

где  $j$  – скорость переноса, кг/(м<sup>2</sup>·с);  $D$  – коэффициент диффузии, м<sup>2</sup>/с;  $\partial C/\partial x$  – градиент концентрации, кг/м<sup>4</sup>.

Расчет скорости испарения диметилформамида из формовочного раствора показывает, что скорость испарения ДМФ примерно в 20 раз ниже скорости поступления паров воды при той же величине зазора. Это соотношение было подтверждено экспериментально. Таким образом, фазовое разделение формовочного раствора определяется не испарением растворителя, а поглощением паров воды, в отличие от широко распространенных способов реализации пароиндуцированного фазового разделения, связанных с обдувом раствора полимера влажным воздухом.

Варьирование зазора между подложкой и пористым материалом с осадителем позволило изменять  $j_{H_2O}$  в диапазоне от 74 до 530 г/(м<sup>2</sup>·ч). Увеличение скорости поглощения воды формовочным раствором в этом диапазоне вызывало ускорение фазового распада, которое приводило к уменьшению среднего размера пор  $d_{av}$  со 175 до 75 нм (рис. 4). При этом для всех полученных мембран характерно достаточно узкое распределение пор по размерам: отношение  $d_{max}/d_{av}$  меньше 1,55.

**Длительность стадии обработки в парах.** Для изучения влияния времени обработки в атмосфере паров воды на свойства мембран было проведено несколько



**Рисунок 4** - Распределения пор по размерам мембран, полученных при разных скоростях поглощения паров воды: 1 – 74 г/(м<sup>2</sup>·ч); 2 – 140 г/(м<sup>2</sup>·ч); 3 – 210 г/(м<sup>2</sup>·ч); 4 – 530 г/(м<sup>2</sup>·ч).

серий экспериментов при постоянной скорости поглощения паров воды 210 г/(м<sup>2</sup>·ч). Слой формовочного раствора на подложке вносился в климатическую камеру на определенное время  $\tau_{\text{vapor}}$ , а затем помещался в воду. Фазовый распад раствора ПЭС осуществлялся путем последовательной комбинации фазового распада, индуцированного паром, и фазового распада при погружении в воду.

При условии, что фактором, определяющим скорость процесса фазового разделения, является скорость поступления паров воды, время обработки в парах воды  $\tau_{\text{vapor}}$  связано с толщиной  $h$  раствора, претерпевшего за это время фазовое разделение, соотношением

$$\tau_{\text{vapor}} = \frac{K_{oc} \cdot h \cdot \rho_{\text{раствор}}}{j_{H_2O}} \quad (3)$$

где  $K_{oc}$  – значение точки «осаждения» (минимальная концентрация воды в растворе полимера, вызывающая его фазовый распад);  $\rho_{\text{раствор}}$  – плотность раствора полимера.

Для значения  $K_{oc}$  1,3 масс. %, скорости поглощения воды 210 г/(м<sup>2</sup>·ч), плотности раствора 1,1 г/см<sup>3</sup> и толщины слоя раствора 110 мкм получаем  $\tau_{\text{vapor}} \approx 27$  с, то есть процесс фазового разделения под действием паров воды во всем объеме раствора должен завершаться через примерно 27 с.

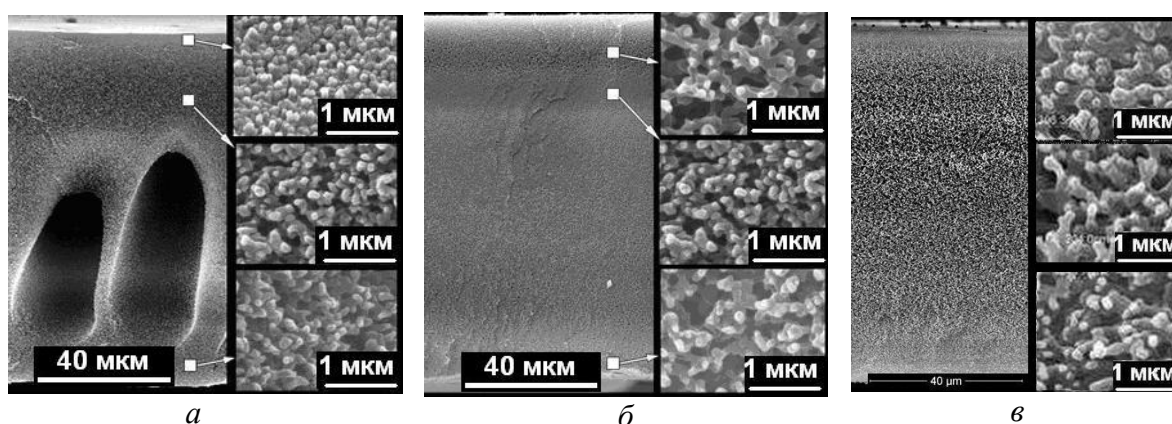
Визуальные наблюдения и изучение свойств мембран показали, что время прохождения фронта фазового разделения до подложки составляет  $32 \pm 4$  с, через  $65 \pm 5$  с начинается усадка мембраны, а через  $140 \pm 10$  с мембрана успевает полностью сформироваться на стадии выдержки в парах и увеличение времени  $\tau_{\text{vapor}}$  не влияет на ее структуру и свойства. Таким образом, рассчитанное значение  $\tau_{\text{vapor}} = 27$  с близко к экспериментальному значению времени прохождения фронта фазового разделения  $32 \pm 4$  с.

С увеличением времени обработки от 0 до 60 с средний диаметр пор возрастает от 30 до 105 нм. Дальнейшее поглощение паров воды приводит к отвердеванию фазы, обогащенной полимером, и усадке мембраны. После окончательного формирования каркаса размер пор уже существенно не изменяется (колеблется в пределах  $100 \pm 10$  нм). Увеличение усадки мембран при увеличении  $\tau_{\text{vapor}}$  с 65 до 140 с приводит к уменьшению пористости и производительности

мембран, но при этом увеличивается их механическая прочность.

Длительность стадии обработки раствора ПЭС в парах воды сильно влияет на структуру мембран. В случае, когда  $\tau_{\text{vapor}} = 0$ , образуется асимметричная мембрана с селективным слоем на верхней поверхности (рис. 5, *a*). Когда пребывание в климатической камере длится непродолжительно ( $\tau_{\text{vapor}} = 9$  с), верхняя часть раствора претерпевает фазовый распад под действием пара, а находящаяся под ней – уже после погружения в воду. В результате селективный слой образуется в глубине мембраны на расстоянии 30 мкм под верхней поверхностью мембраны (рис. 5, *б*). Глубина залегания селективного слоя с достаточно хорошей точностью описывается приведенной выше формулой (3). Если слой формовочного раствора выдерживать в парах воды достаточно долго ( $\tau_{\text{vapor}} > 140$  с), формирование мембраны завершается еще в климатическом боксе, при этом мембрана имеет изотропную структуру (рис. 5, *в*). При этом мембраны с изотропной структурой имеют более узкое распределение пор по размерам ( $d_{\text{max}}/d_{\text{av}} = 1,5 \pm 0,15$ ), чем мембраны с селективным слоем внутри ( $d_{\text{max}}/d_{\text{av}} = 2,2 \pm 0,2$ ). Для получения мембран с узким распределением пор по размерам достаточно проводить обработку формовочного раствора в парах осадителя до окончания усадки.

**Влияние поливинилпирролидона.** Микрофильтрационные мембраны из полиэфирсульфона чаще всего используют для фильтрации водных сред. Для



**Рисунок 5** - Фотографии структуры ПЭС мембран, полученных при различных временах обработки формовочного раствора в парах воды: *a* – 0 с; *б* – 9 с; *в* – 180 с.

улучшения смачиваемости ПЭС мембран водой в раствор полимера вводят поливинилпирролидон (ПВП).

Критерием гидрофильности материала является краевой угол смачивания  $\theta$ . Для изучения влияния ПВП на гидрофильность были изготовлены монолитные пленки из смеси ПЭС и ПВП. Содержание ПВП относилось к общей массе полимера (ПЭС+ПВП) в формовочном растворе и варьировалось от 0 до 10 вес. %.

Увеличение содержания ПВП с 0 до 10% в монолитной ПЭС пленке вызывало уменьшение экспериментально наблюдаемых величин угла смачивания  $\theta_{\text{пленки}}$  с 78 до 58°. Зависимость между  $\cos\theta_{\text{пленки}}$  и долей ПВП описывается прямой линией. Линейность зависимости в этих координатах объясняется уравнением Касси-Бакстера, которое может быть преобразовано к виду:

$$\cos\theta_{\text{пленки}} = \cos\theta_{\text{ПЭС}} + f_{\text{ПВП}} \cdot (\cos\theta_{\text{ПВП}} - \cos\theta_{\text{ПЭС}}) \quad (4)$$

где  $\theta_{\text{ПЭС}}$  – угол смачивания чистого ПЭС;  $\theta_{\text{ПВП}}$  – угол смачивания чистого ПВП;  $f_{\text{ПВП}}$  – поверхностная доля ПВП в пленке.

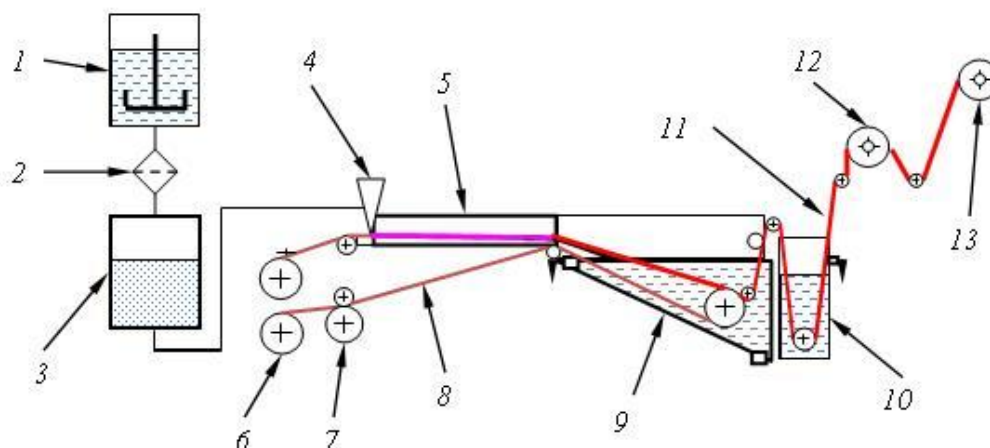
При введении поливинилпирролидона в формовочный раствор для получения гидрофильных мембран необходимо учитывать, что это может отразиться на термодинамике и кинетике фазового распада. Поскольку одним из основных факторов, влияющих на кинетику фазового распада, является вязкость полимерного раствора, были приготовлены 2 серии 14% растворов ПЭС, содержащих смесь ПЭС Ultrason E 6020P ( $M_w=50 \cdot 10^3$ ) и ПВП разной молекулярной массы (марка К30 с  $M_w=58 \cdot 10^3$  и марка К90 с  $M_w=1,3 \cdot 10^6$ ). Поскольку молекулярная масса ПВП К30 близка к молекулярной массе использованной марки ПЭС, то вязкость растворов смеси ПЭС и ПВП К30 практически не изменялась при введении ПВП в диапазоне от 0 до 1,4 масс.% (отношение массы ПВП к суммарной массе ПЭС+ПВП равно 0,1) и составляла  $1,9 \pm 0,2$  Па·с. Это обеспечивало постоянство максимальных размеров пор мембран в этой серии. В то же время добавка ПВП К90 резко увеличивала вязкость полимерных растворов: при концентрации ПВП К90 1,4 масс.% вязкость выросла до  $5,0 \pm 0,3$  Па·с. Это привело к уменьшению максимального размера пор в 1,3 раза.

Поскольку ПВП является водорастворимым полимером, то в процессе получения мембран и их отмывки водой часть ПВП вымывается. С помощью ИК-

спектроскопии было показано, что степень вымывания ПВП увеличивается с уменьшением его молекулярной массы.

**Опытно-промышленные партии мембран.** Была разработана технологическая схема производства микрофльтрационных ПЭС мембран (рис. 6), на основе которой была создана опытно-промышленная установка. Испытания полученных на опытно-промышленной установке микрофльтрационных ПЭС мембран (под маркой МФМ-555) были проведены в сравнении с зарубежными аналогами (марки MicroPES и DuraPES производства Membrana GmbH, Германия) и отечественными мембранами из фторопласта-42 (марка МФФК) и ацетата целлюлозы (марка МФАС-ОС) производства Владипор (максимальный размер пор для всех мембран 0,45 мкм). Сравнение мембран МФМ-555 с зарубежными аналогами (таблица 1) показывает, что по физико-механическим свойствам они им не уступают. Более низкие значения производительности по воде объясняются изотропностью мембран МФМ-555, в то время как зарубежные аналоги обладают анизотропной структурой.

Была проведена пробная фильтрация условно инфицированного красного вина Каберне-Совиньон через образцы мембран. ПЭС мембраны МФМ-555 при фильтрации вина уступают по однократному ресурсу мембране DuraPES в ~1,3



**Рисунок 6** - Схема установки для изготовления полимерных мембран методом обработки в парах осадителя: 1 – реактор для приготовления формовочного раствора; 2 – узел фильтрации формовочного раствора; 3 – раздаточная емкость; 4 – фильера; 5 – климатическая камера с парами осадителя; 6 – барабан смотки подложки; 7 – ведущий барабан; 8 – подложка; 9, 10 – промывочные ванны; 11 – мембрана; 12 – узел сушки мембраны; 13 – приемное устройство.

**Таблица 1** - Характеристики ПЭС мембран с  $d_{max} = 0,45$  мкм.

Мембрана/ Производитель	МФМ-555 ООО «Экспресс-Эко»	MicroPES «Membrana GmbH»	DuraPES «Membrana GmbH»
$d_{max}/d_{av}$	1,25	1,4	1,33
$q, \text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{бар}$	$37 \pm 4$	46	54
$\sigma, \text{МПа}$	$4,5 \pm 0,5$	$5 \pm 1$	$4,0 \pm 0,5$

раза, что объясняется разницей в исходной производительности. Наименьший ресурс имеет мембрана из Ф-42. Более гидрофильная АЦ мембрана забивается медленнее и обладает несколько большим ресурсом, чем мембрана, полученная автором.

Был определен ресурс ПЭС мембран МФМ-555 при фильтрации воды в тупиковом режиме. Вода из сети холодного водоснабжения муниципальной промзоны г. Обнинска перед подачей на мембрану проходила через предварительный фильтр 5 мкм, после чего фильтровалась через мембрану с  $d_{max} = 0,45$  мкм. Наблюдалось улучшение качества воды после фильтрации по ряду показателей: снижение содержания общего железа с 0,1 – 0,3 до <0,1 мг/л, снижение химического потребления кислорода и коллоидного индекса в 2 – 4 раза. С учетом регенерации с помощью химических моек ресурс ПЭС мембраны составил не менее 250 м<sup>3</sup> фильтрата в пересчете на 1 м<sup>2</sup> площади мембраны.

Благодаря высокой термической и химической стойкости полученные ПЭС мембраны и фильтрующие модули на их основе могут эксплуатироваться в процессах фильтрации водных сред с температурой до 90°C и рН от 1 до 14. Ресурс ПЭС мембран может быть увеличен за счет возможности многократной (до 30 раз) стерилизации острым паром при температурах до 130°C.

Разработанная методика изготовления мембран методом фазового разделения при диффузионном режиме переноса паров осадителя через газовую фазу и изученные закономерности влияния состава формовочного раствора и технологических параметров могут быть использованы для получения микрофильтрационных мембран с узким распределением пор по размерам не только из полиэфирсульфона, но и из других полимеров.



## **ВЫВОДЫ**

1. Для протекания процесса фазового распада раствора полиэфирсульфона по спинодальному механизму, который обеспечивает высокую проницаемость получаемых мембран, содержание полиэтиленгликоля в формовочном растворе должно быть выше 55%.

2. Использование камеры с диффузионным режимом поступления паров осадителя в формовочный раствор позволяет получать мембраны с узким распределением пор по размерам, при котором отношение максимального диаметра пор к среднему составляет менее 1,3.

3. Структурой и эксплуатационными характеристиками мембран можно управлять с помощью технологических параметров (скорость поглощения паров воды, длительность стадии обработки в парах воды).

4. На основе разработанных научных рекомендаций создана опытно-промышленная установка для получения микрофльтрационных ПЭС мембран с эксплуатационными характеристиками, позволяющими конкурировать с зарубежными аналогами.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ОТРАЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ**

1. Астахов Е.Ю., Жиронкин С.Ф., Колганов И.М., Клишпонт Э.Р., Царин П.Г. Изучение формирования пористой структуры мембран при фазовом распаде раствора полиэфирсульфона. // Высокомолекулярные соединения, Серия А. – Т. 53. – № 7. – 2011. – С. 1090 – 1097.

2. Астахов Е.Ю., Колганов И.М., Клишпонт Э.Р., Царин П.Г., Калачева А.А. Влияние поливинилпирролидона на морфологию, гидрофильность и эксплуатационные свойства микрофльтрационных мембран из полиэфирсульфона. // Мембраны и мембранные технологии. – Т. 2. – № 3. – 2012. – С. 163 – 172.

3. Астахов Е.Ю., Калачева А.А., Клишпонт Э. Р., Колганов И.М., Царин П.Г. Исследование пористой структуры асимметричных мембран методом ИК-

спектроскопии. // Мембраны и мембранные технологии. – Т. 2. – № 4. – 2012. – С.293-302.

4. Котова А.Ю., Панкратов А.А., Астахов Е.Ю., Колганов И.М. Методы гидрофилизации мембраны на основе полиэфирсульфона. // Фармацевтические технологии и упаковка. – № 5. – 2011. – С. 24 – 26.

5. Астахов Е.Ю., Котова А.Ю., Панкратов А.А., Колганов И.М. Очистка сахарного сиропа с помощью патронных фильтрующих элементов. // Ликероводочное производство и виноделие. – № 3. – 2012. – С. 2 – 4.

6. Астахов Е.Ю., Котова А.Ю., Колганов И.М. Проблемы стабилизации вин и коньяков и пути их решения. // Индустрия напитков. – Т. 84. – № 2. – 2012. – С. 24 – 28.

7. Астахов Е. Ю., Жиронкин С. Ф., Колганов И. М., Царин П. Г., Клишпонт Э. Р., Головинов Ю. В., Козловский К. Э. Патент РФ № 2440182. Способ получения плоской пористой мембраны из полиэфирсульфона. Заявлен 01.06.2010 г. Опубликовано 20.01.2012. Бюл. № 2.

8. Колганов И.М., Шутов А.А., Клишпонт Э.Р., Астахов Е.Ю. Эксплуатационные характеристики гидрофильных микрофльтрационных мембран на основе полиэфирсульфона. // X Всероссийская научная конференция «Мембраны-2007». Тезисы докладов. – М.: ИНХС им. А.В. Топчиева. – 2007. – С.196.