

УДК 66.081.6

## ТЕРМИЧЕСКИЕ, РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФИЛЬТРАЦИОННЫХ ПЛЕНОК ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ЭФИРНЫХ СУБСТАНЦИЙ

© 2022 г. С. И. Лазарев<sup>1</sup>, Ю. М. Головин<sup>1</sup>, С. В. Ковалев<sup>2, \*</sup>, Д. Н. Коновалов<sup>1</sup>, С. И. Котенев<sup>1</sup><sup>1</sup>Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия<sup>2</sup>Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, Тамбов, Россия

\*E-mail: sseedd@mail.ru

Поступила в редакцию 13.05.2021 г.

После доработки 17.09.2021 г.

Принята к публикации 28.09.2021 г.

В работе представлены результаты эволюции структуры фильтрационных пленок вида МФФК-3 и ПП-190 в процессе очистки эфирных субстанций. Методом термогравиметрии установлено, что уменьшение массы образцов рабочих пленок для МФФК-3 ~22%, а для ПП-190 18%, которое наблюдается при температурах ~130–265°C, обусловлено деструкцией полимерных молекул дренажного слоя в результате трансмембранного давления и диффузии эфирных субстанций. Для чистого образца мембраны МФФК-3 регистрируется одиночный тепловой эффект при пиковой температуре плавления  $T_{\max} = 247^\circ\text{C}$ , характерной для лавсана с энтальпией плавления  $\Delta H = 40$  кДж/кг, а для рабочего образца при  $T_{\max} = 249^\circ\text{C}$  с  $\Delta H = 19$  кДж/кг. Для чистого образца предварительного фильтра ПП-190 регистрируется одиночный тепловой эффект при пиковой температуре плавления  $T_{\max} = 160^\circ\text{C}$  с  $\Delta H = 68$  кДж/кг, а для рабочего образца при  $T_{\max} = 157^\circ\text{C}$  с  $\Delta H = 67$  кДж/кг. Объемная кристалличность пленок МФФК-3 и ПП-190 рабочих образцов по отношению к исходным, согласно данным дифференциальной сканирующей калориметрии, уменьшилась на 52 и 33% соответственно. Рентгеноструктурные данные указывают на изменения микроструктуры пленок рабочих образцов в межкристаллитной аморфной фазе в результате деформации ламелярных кристаллитов, при этом рентгеновская степень кристалличности пленки МФФК-3 уменьшилась на 12%, а ПП-190 на 9%. На кривых зависимости гидродинамической проницаемости фильтрационных пленок МФФК-3 и ПП-190 от времени при различном трансмембранном давлении отмечены четыре характерных периода, где формируются гелевые сгустки на мембране МФФК-3, которые существенно влияют на процесс баромембранного разделения, а предварительный фильтр ПП-190 засоряется.

DOI: 10.31857/S0040364422030012

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время исследования в области науки о материалах востребованы и актуальны, что подтверждается современными и многочисленными работами научно-исследовательских институтов и образовательных организаций высшего образования. Результаты создания новых и исследований уже имеющихся материалов находят свое применение в различных отраслях промышленности, а особенно в области химических технологий. Это создание катализаторов, сорбентов, мембран (пористых, ионообменных) и т.д. Изучение свойств подобных материалов современными методами исследования (термогравиметрия, дифференциально-сканирующая калориметрия, рентгенодифрактометрия и др.) проницаемости необходимо проводить для прогнозирования их поведения при использовании при различных температурных, гидродинамических и других воздействиях.

В работе [1] методами рентгеновского рассеяния и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) установлено, что при повышении температуры отжига увеличиваются толщина ламелей, большой период и степень ориентации складчатых ламелей, что сопровождается ростом температуры и энтальпии плавления. Отмечено, что при повышении температуры отжига возрастает количество сквозных каналов.

В [2] с помощью термогравиметрического анализа и ДСК проведены исследования термостабильности композитных фильтрационных мембран с различным содержанием кератина и AgNP. Обнаружено, что присутствующий кератин в качестве легирующей примеси с полиамидом-6 (РА6) улучшает не только эффективность фильтрации воздуха, но и пропускание водяного пара через мембрану.

Авторами [3] с помощью методов дифракции рентгеновских лучей и инфракрасной спектро-

**Таблица 1.** Характеристики фильтрационной пленки МФФК-3

| Средний диаметр пор, мкм | Производительность по этиловому спирту, при $P = 0.05$ МПа $J$ , $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \text{ ч})$ , не менее | Материал микрофиллера мембраны | Точка пузырька по этанолу | Рабочее давление, кПа ( $\text{кгс}/\text{см}^2$ ), не менее | Максимальная температура, К | Диапазон pH |
|--------------------------|--|--------------------------------|---------------------------|--|-----------------------------|-------------|
| 0.45                     | 7500   | Полиэтилентерефталат           | 56                        | 0.56   | 353                         | 1–13        |

**Таблица 2.** Характеристики фильтрационной пленки ПП-190

| Эффективность удержания частиц, км |             | Начальная производительность по дистиллированной воде, при $P = 0.05$ МПа, $\text{см}^3/(\text{см}^2 \text{ мин})$ , не менее | Материал фильтрационной мембраны | Максимальный перепад давления, МПа | Максимальная температура, К | Диапазон pH |
|------------------------------------|-------------|---|----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|-------------|
| не менее 98%                       | не менее 5% |   |                                  |                                    |                             |             |
| 3                                  | 2           | 400   | Полипропилен                     | 0.5 при 293 К, 0.2 при 353 К       | 363                         | 2–13        |

скопии исследовались морфология поверхности и антиадгезионные свойства фильтрационных мембран при бактериальном обрастании. При исследовании морфологии подтвердилось увеличение однородности поверхности, несмотря на то что после прививки серебра поверхность стала более гидрофобной.

В [4] представлен анализ транспортных характеристик и конформационных параметров мембран, полученных из двух полиамидов и полисульфонов. Выявлено, что введение сульфоновой группы вместо метиленовой в аминном компоненте полиимида приводит к повышению температуры стеклования полимерной мембраны, увеличению коэффициента проницаемости и снижению селективности мембран.

В [5] проведены экспериментальные исследования воздушно-сухих и водонасыщенных композиционных пленок вида УАМ-50, УАМ-100 и МГА-95 методом ДСК. Доказано влияние температуры на конформационные изменения структурных и теплофизических характеристик. В образцах УАМ-50, УАМ-100 на границе раздела фаз возникает межфазный слой, указывающий на гидратацию полярных групп ацетатцеллюлозы и полиамида. Установлено, что в водонасыщенных образцах исследуемых мембран происходит уменьшение степени кристалличности.

Исследования морфологических и структурных свойств ацетатцеллюлозных пленок и полупроницаемых материалов с использованием методов электронной микроскопии, рентгенодифракции и термического анализа выполнены в статье [6]. Результаты исследований выявили, что фильтрационные мембраны обладают более рав-

номерным распределением пор по размерам, имеют высокую степень кристалличности и лучшую стойкость к температуре по сравнению с монолитными пленками из целлюлозного материала.

Анализ литературных данных [1–6] показывает необходимость исследования теплофизических, структурных и кинетических характеристик фильтрационных пленок наиболее информативными физическими методами. Это позволит объяснить и спрогнозировать механизм массо- и теплопереноса веществ в пограничном и поверхностном (активном) слоях полимерных фильтрационных пленок МФФК-3 и ПП-190. Поэтому целью данной работы является исследование термических, рентгеноструктурных и кинетических характеристик фильтрационных пленок в процессе мембранной фильтрации эфирных субстанций.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являются исходные и рабочие образцы коммерческих фильтрационных пленок МФФК-3 и ПП-190 (производства ООО НПП “Технофильтр”, г. Владимир), характеристики которых представлены в табл. 1, 2 [7], а также смесь метилового эфира растительного масла (Э-фаза) и воды в соотношении 1 : 1 (объем – 5 л) – эфирная субстанция. Микрофильтрационная мембрана МФФК-3 изготовлена из полиэтилентерефталата (ПЭТФ), а фильтрационная мембрана ПП-190 из полипропилена (ПП).

Термические характеристики композитных пленок МФФК-3 и ПП-190 исследовались на анализаторе EXSTAR TG/DTA 7200 (SII Nano-

Technology Inc., Япония) в азотной среде. Температурная шкала и энтальпия плавления калибровались по стандартному образцу с использованием олова ( $T_{\max} = 231^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H = 59$  Дж/г).

Степень кристалличности определяется по соотношению

$$X_{\text{ДСК}} = \frac{\Delta H_{\text{экс}}}{\Delta H_{100\%}} \times 100\%, \quad (1)$$

где  $\Delta H_{\text{экс}}$  – энтальпия, соответствующая плавлению исследуемого образца;  $\Delta H_{100\%}$  – энтальпия плавления полностью кристаллического полимера [8].

За энтальпии плавления 100%-кристаллического ПП и ПЭТФ приняты значения 146.5 кДж/кг, 120 Дж/г соответственно [9–11].

Рентгеноструктурные измерения выполнены в центре коллективного пользования научным оборудованием “ТГУ им. Г.Р. Державина” на дифрактометре D2 Phaser (Bruker AXS, Германия) по методу отражения при возбуждении длиной волны  $\lambda = 0.1542$  нм в интервале углов  $2\theta = 5^\circ\text{--}45^\circ$ .

Рентгеновская степень кристалличности  $X_{\text{рск}}$  определена способом Аггарвала–Тилля [12]. Для этого дифрактограмма разделяется на кристаллическую и аморфную фазы проведением линии, соединяющей минимумы между двумя кристаллическими пиками во всем интервале углов дифракции. Область спектра с пиками (рефлексами) выше линии характеризует кристаллическую фазу, а область спектра, ограниченная линией и базисной прямой, связана с аморфной фазой. Деление площади под дифракционной кривой на аморфную (ам) и кристаллическую (кр) выполнено с помощью программы Origin 7.5. Значение  $X_{\text{рск}}$  вычисляется по формуле

$$X_{\text{рск}} = \frac{S_{\text{кр}}}{S_{\text{кр}} + S_{\text{ам}}} \times 100\%, \quad (2)$$

где  $S_{\text{кр}}$  – площадь кристаллических пиков и  $S_{\text{ам}}$  – площадь под кривой аморфной фазы определяются по дифракционной кривой, имп/(с град).

Для исследования гидродинамической проницаемости использовалась экспериментальная установка (без наложения постоянного электрического тока), подробно описанная в работе [13]. Коэффициент гидродинамической проницаемости рассчитывается по экспериментальным данным по следующей зависимости:

$$\alpha = \frac{V}{F_{\text{T}} \tau P}, \quad (3)$$

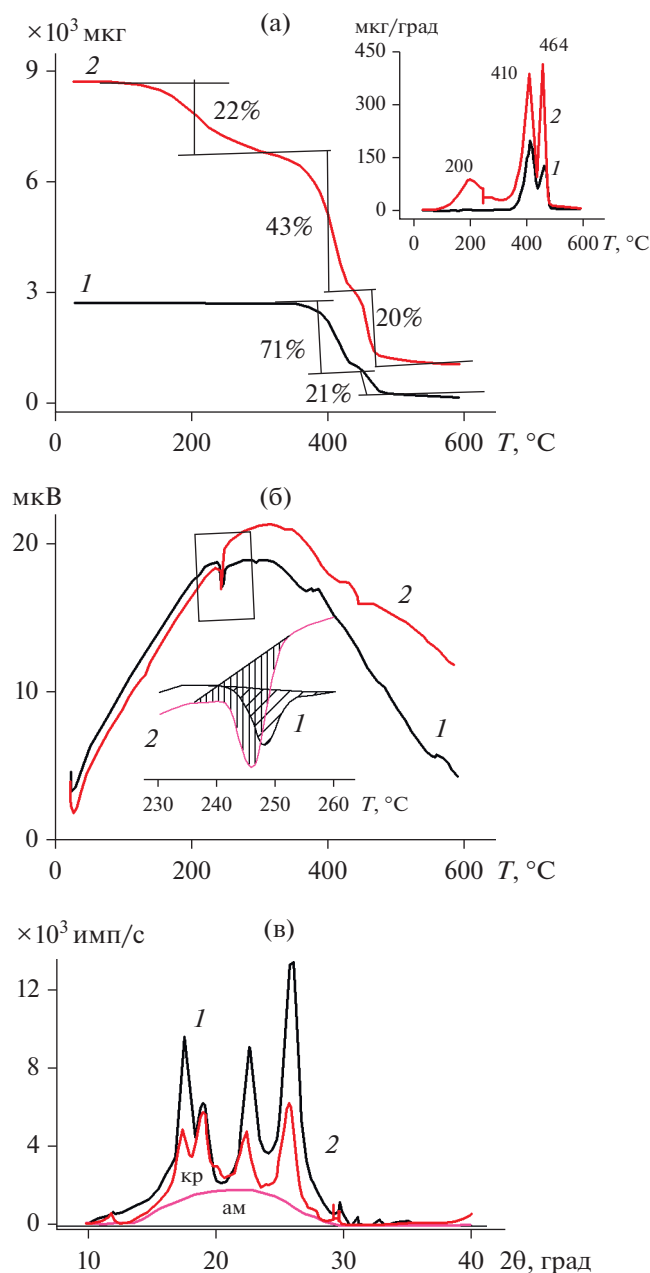
где  $V$  – объем собранного пермеата, м<sup>3</sup>;  $F_{\text{T}}$  – площадь рабочей поверхности пленки прямоугольного образца, м<sup>2</sup>;  $\tau$  – время проведения эксперимента, с;  $P$  – трансмембранное давление, МПа.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На представленных кривых термогравиметрии (ТГ) для исходного образца МФФК-3 (рис. 1а, кривая 1) наблюдается двустадийный процесс термодеструкции в интервале температур от 410 до 470°C. При  $T_{\max} = 410^\circ\text{C}$  потеря массы составила 71%, а при  $T_{\max} = 464^\circ\text{C}$  – 21%, что свидетельствует о гетерогенной структуре образца, состоящего, согласно данным разработчика, из лавсана и полипропилена. В то же время у рабочего образца (рис. 1а, кривая 2) потеря массы происходит в три этапа: при  $T_{\max} = 200^\circ\text{C}$  на 22%, при  $T_{\max} = 410^\circ\text{C}$  на 43% и при  $T_{\max} = 464^\circ\text{C}$  на 20% от массы образца. Известно, что тепловые свойства полимеров зависят от молекулярной массы [14], а процессы деструкции в низкомолекулярных фазах начинаются при меньших температурах. Поэтому уменьшение на 22% массы рабочего образца при  $T_{\max} = 200^\circ\text{C}$ , скорее всего, свидетельствует о деструкции низкомолекулярных фракций лавсана, которые образуются в результате разрыва макромолекул в аморфных межкристаллитных областях под действием трансмембранного давления и высоких напряжений сдвига при диффузии эфирных масел [15–17].

Полная деструкция высокомолекулярных молекул лавсана и полипропилена происходит в интервале высоких температур от 410 до 470°C с общей потерей массы в 63% от массы образца. На кривой ДСК чистого образца мембраны МФФК-3 (рис. 1б, кривая 1) регистрируется одиночный тепловой эффект при пиковой температуре плавления  $T_{\max} = 247^\circ\text{C}$ , который обычно характерен для лавсана с энтальпией плавления  $\Delta H = 40$  кДж/кг. Для рабочего образца (рис. 1б, кривая 2) энтальпия плавления составила  $\Delta H = 19$  кДж/кг при  $T_{\max} = 249^\circ\text{C}$ . Значения термических и теплофизических параметров, полученных из термограмм: максимальной температуры деградации, энтальпии плавления и степени кристалличности образцов, приведены в табл. 3. Табличные данные свидетельствуют, что внешние факторы (транс-мембранное давление, диффузия эфирных масел) существенно влияют на объемные параметры образцов мембраны. Наблюдается уменьшение энтальпии плавления и степени кристалличности на 50%, а, следовательно, деструкция происходит не только в аморфной, но и в кристаллической фазах дренажной подложки мембраны МФФК-3.

Отмеченные факты эволюции структуры образца рабочей пленки находят подтверждения в рентгеноструктурных исследованиях. Дифрактограммы пленок исходного и рабочего образцов мембраны МФФК-3 (рис. 1в) обнаруживают повышенную пиковую интенсивность при углах  $2\theta \approx 17.23^\circ, 22.24^\circ, 25.41^\circ$  на фоне аморфного гало, характерные для рефлексов первого порядка от кристаллографических плоскостей (010), (100) и



**Рис. 1.** Экспериментальные зависимости для пленки МФФК-3, полученные методами термогравиметрии (а), дифференциально-сканирующей калориметрии (б), рентгеноструктурного анализа (в): 1 – исходная, 2 – рабочая.

(110) элементарной ячейки лавсана, согласно [18, 19], и при угле  $2\theta \approx 19.1^\circ$  от кристаллографической плоскости (10–3) [20]. При этом на дифрактограммах заметны рефлексы при углах  $2\theta = 29.6^\circ$  и  $31.1^\circ$ , совпадающие с кристаллографической текстурой ПП-матрицы [21, 22].

На спектрограмме рабочего образца можно отметить падение общей пиковой интенсивности рефлексов с увеличением диффузного гало, сме-

щенного в область малых углов дифракции и увеличение интенсивности рефлекса при угле  $2\theta \approx 19.1^\circ$ . Подобные изменения в соответствии с формальной логикой свидетельствуют об эволюции кристаллографической текстуры. Для анализа ориентации кристаллитов в композитной пленке МФФК-3 проведен сравнительный анализ нормированных пиковых интенсивностей по отношению к сумме пиковых интенсивностей четырех основных рефлексов, зафиксированных на дифрактограмме. Числовые значения микроструктурных параметров и рентгеновская степень кристалличности  $X_{\text{рск}}$  сведены в табл. 4.

Из табличных данных следует, что отношение пиковых интенсивностей рабочего и исходного образцов мембраны МФФК-3 для кристаллографических плоскостей (100), (010), (110) изменилось на  $\sim 20\%$ . Падение пиковых интенсивностей практически на одинаковую величину свидетельствует об уменьшении степени кристалличности пленки. В то же время для дифракционного угла  $2\theta \approx 19.1^\circ$  это соотношение увеличилось на 40%. Увеличение пиковой интенсивности при угле  $19.1^\circ$  указывает, скорее всего, на деформацию кристаллитов перпендикулярно кристаллографической оси с элементарной ячейки. Это может свидетельствовать о влиянии трансмембранного давления на преимущественную ориентацию макромолекул в плоскости пленки [23].

Таким образом, можно утверждать, что трансмембранное давление инициирует в композитной пленке МФФК-3 деформацию кристаллитов полимерной ПЭТФ-матрицы.

ПП является синтетическим термопластичным полимером и относится к группе неполярных полиолефинов. Кристаллическая фаза состоит из макромолекул изотактического ПП, а в аморфную фазу входят макромолекулы как изотактического, так и атактического ПП. Известно, что  $\alpha$ -фаза является доминирующей кристаллической модификацией ПП. Номинальная температура плавления находится в диапазоне от  $160$  до  $175^\circ\text{C}$ , а деградация происходит выше  $350^\circ\text{C}$  [12, 24, 25].

На представленных кривых ТГ для исходного образца ПП-190 (рис. 2а, кривая 1) наблюдается одностадийный процесс термодеструкции в интервале температур от  $420$  до  $470^\circ\text{C}$  при  $T_{\text{max}} = 431^\circ\text{C}$ . Общая потеря массы составила 100%, что свидетельствует о гомогенной структуре образца. В то же время у рабочего образца (рис. 2а, кривая 2) потеря массы происходит в два этапа: при  $T_{\text{max}} = 220^\circ\text{C}$  на 18% и при  $T_{\text{max}} = 442^\circ\text{C}$  на 79% от массы образца. Известно, что тепловые свойства полимеров зависят от молекулярной массы [14], а процессы деструкции в низкомолекулярных фазах начинаются при меньших температурах. Поэтому уменьшение на 18% массы рабочего

**Таблица 3.** Данные анализа кривых ТГ и ДСК

| Параметры                      |                              | МФФК-3           |                 | ПП-190           |                 |
|--------------------------------|------------------------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|
|                                |                              | исходный образец | рабочий образец | исходный образец | рабочий образец |
| Параметры по термостабильности | $T_{\max 1}, ^\circ\text{C}$ | 410              | 200             | 431              | 220             |
|                                | $\Delta m_1, \%$             | 71               | 22              | 100              | 18              |
|                                | $T_{\max 2}, ^\circ\text{C}$ | 464              | 410             | –                | 442             |
|                                | $\Delta m_2, \%$             | 21               | 43              | –                | 79              |
|                                | $T_{\max 3}, ^\circ\text{C}$ | –                | 464             | –                | –               |
|                                | $\Delta m_3, \%$             | –                | 21              | –                | –               |
| Данные по ДСК                  | $\Delta H, \text{кДж/кг}$    | 40               | 19              | 68               | 46              |
|                                | $X_{\text{ДСК}}, \%$         | 33               | 16              | 67               | 45              |

**Таблица 4.** Приведенные значения пиковых интенсивностей и рентгеновская степень кристалличности

| Параметры |                           | Кристаллографические параметры |       |       |        | $X_{\text{рск}}, \%$ |
|-----------|---------------------------|--------------------------------|-------|-------|--------|----------------------|
| МФФК-3    | Угл. дифрак. (град)       | 26.1                           | 22.7  | 17.7  | 19.1   |                      |
|           | Кристалл. плоск.          | (100)                          | (110) | (010) | (10-3) |                      |
|           | Исходная $I_{\text{отн}}$ | 0.35                           | 0.24  | 0.25  | 0.16   |                      |
|           | Рабочая $I_{\text{отн}}$  | 0.29                           | 0.22  | 0.21  | 0.27   |                      |
| ПП-190    | Угл. дифрак. (град)       | 21.3                           | 18.3  | 16.6  | 14.3   |                      |
|           | Кристалл. плоск.          | (111)                          | (130) | (040) | (110)  |                      |
|           | Исходная $I_{\text{отн}}$ | 0.32                           | 0.44  | 0.78  | 1      |                      |
|           | Рабочая $I_{\text{отн}}$  | 0.5                            | 0.62  | 0.92  | 1      |                      |

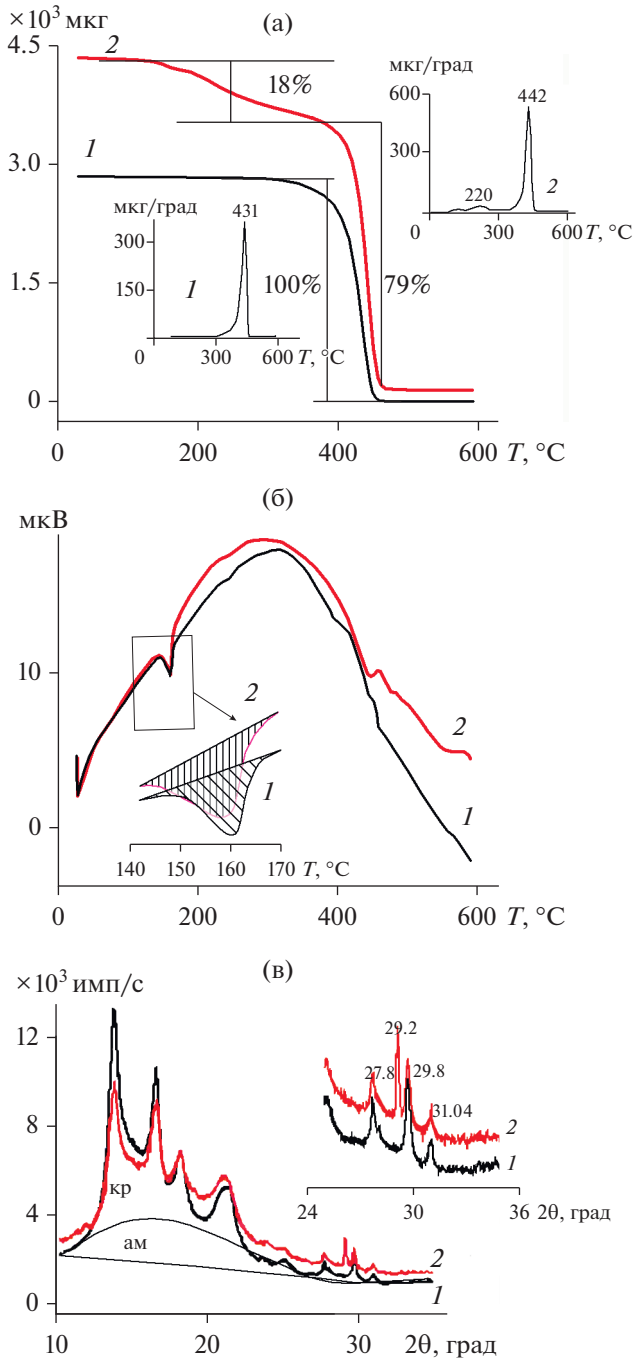
образца при  $T_{\max} = 220^\circ\text{C}$ , скорее всего, свидетельствует о деструкции низкомолекулярных фракций ПП, которые образуются в результате разрыва макромолекул в аморфных межкристаллитных областях под действием трансмембранного давления и высоких напряжений сдвига при диффузии эфирных масел [15–17].

Полная деструкция высокомолекулярных молекул ПП происходит на второй стадии с потерей 79% массы образца при  $T_{\max} = 442^\circ\text{C}$ .

На кривых ДСК чистого образца предварительного фильтра ПП-190 (рис. 2б, кривая 1) регистрируется одиночный тепловой эффект при пиковой температуре плавления  $160^\circ\text{C}$ , который обычно характерен для ПП с энтальпией плавления  $\Delta H = 68 \text{ кДж/кг}$ . Энтальпия плавления рабочего образца (рис. 2б, кривая 2) составила  $\Delta H = 67 \text{ кДж/кг}$  при  $T_{\max} = 157^\circ\text{C}$ . Изменение температуры плавления на  $3^\circ\text{C}$  свидетельствует об уменьшении кристаллитов. Значения термических и теплофизических параметров (табл. 3) свидетельствуют, что внешние факторы (трансмем-

бранное давление, диффузия эфирных масел) практически не влияют на энтальпию плавления и степень кристалличности, а деструкция происходит лишь в аморфной фазе ПП-матрицы.

Микроструктурные изменения в исходном и рабочем образцах предварительного фильтра ПП-190 исследовались методами дифракции рентгеновского излучения. На дифрактограммах видно, что как в исходном, так и в рабочем образцах полипропилена наблюдаются на фоне аморфного гало сравнительно узкие кристаллографические рефлексы с одинаковыми дифракционными углами  $2\theta = 13.8^\circ, 16.6^\circ, 18.3^\circ, 21.3^\circ, 25.1^\circ, 27.8^\circ, 29.8^\circ$ , которые соответствуют кристаллитам доминирующей моноклинной  $\alpha$ -фазы изотактического ПП [21, 22]. Тем не менее на рентгенограмме рабочего образца можно заметить некоторое перераспределение интенсивностей рефлексов и появление дифракционного пика при  $2\theta = 29.2^\circ$ , что, очевидно, указывает на переориентацию ламелярных кристаллитов. Следует подчеркнуть, что на интенсивность рефлексов в рентгено-



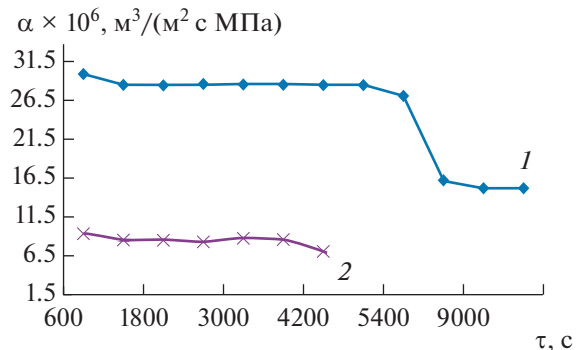
**Рис. 2.** Экспериментальные зависимости для пленки ПП-190, полученные методами термогравиметрии (а), дифференциально-сканирующей калориметрии (б), рентгеноструктурного анализа (в): 1 – исходная, 2 – рабочая.

структурных исследованиях влияет ориентация кристалла. В общем случае, если  $a$ -,  $b$ - или  $c$ -оси кристаллов ориентируются перпендикулярно поверхности исследуемого образца, интенсивность отражения от плоскостей ( $h00$ ), ( $0k0$ ) или ( $00l$ ) увеличивается.

Эволюция молекулярной ориентации в образцах предварительного фильтра ПП-190 оценивалась по приведенным пиковым интенсивностям рефлексов при  $2\theta = 13.8^\circ, 16.6^\circ, 18.3^\circ, 21.3^\circ$ , соответствующих кристаллографическим плоскостям с индексами (110), (040), (130), (111), относительно самого интенсивного рефлекса  $2\theta = 13.8^\circ$  (110) (табл. 4). Анализ показал, что дифракционная картина исходного образца (рис. 2в, кривая 1) характеризуется меньшей приведенной интенсивностью, чем рабочего образца (рис. 2в, кривая 2): при  $2\theta = 16.6^\circ$  от 0.78 до 0.92, при  $2\theta = 18.3^\circ$  от 0.44 до 0.62 и при  $2\theta = 21.3^\circ$  от 0.33 до 0.5 соответственно (табл. 4). Это свидетельствует о том, что в рабочем образце кристаллиты ПП в результате конформации ориентируются кристаллографической осью  $c$  предпочтительно перпендикулярно, а ламели почти параллельно плоскости мембраны. Подобная торсионная деформация ламелярных кристаллов происходит из-за ослабления или уменьшения числа “проходных” макромолекул аморфной фазы между кристаллическими областями, что согласуется с данными по потере массы при термогравиметрических исследованиях образцов ПП-пленки. Рентгеновая степень кристалличности уменьшилась от  $X_{\text{рск}} = 47\%$  для исходного образца до  $X_{\text{рск}} = 43\%$  для рабочего образца.

На рис. 3, 4 представлены зависимости гидродинамической проницаемости для фильтрационных пленок МФФК-3 и ПП-190 от времени эксперимента при различном трансмембранном давлении.

Анализ зависимости функции  $\alpha = f(\tau, P)$  мембранной системы (рис. 3) показал, что с увеличением продолжительности эксперимента по гидродинамической проницаемости пермеата мембраны МФФК-3 она снижается. Особенно четко это наблюдается в интервале времени от 600 до 1200 с при трансмембранном давлении, равном



**Рис. 3.** Зависимость гидродинамической проницаемости мембраны МФФК-3 от времени эксперимента при трансмембранном давлении  $P$ : 1 – 0.15 МПа, 2 – 0.5.

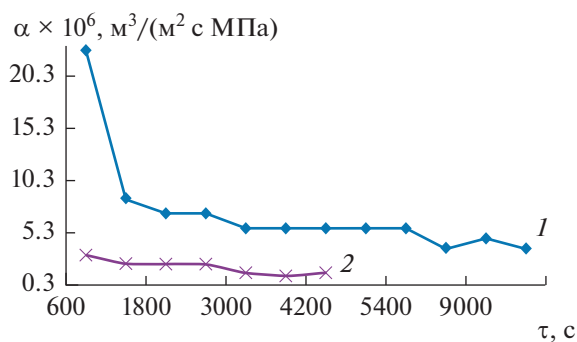


Рис. 4. Зависимость гидродинамической проницаемости предварительного фильтра ПП-190 от времени эксперимента при трансмембранном давлении  $P$ : 1 – 0.15 МПа, 2 – 0.5.

0.15 МПа (первый период). Это, вероятно, связано с частичным блокированием пор органическими соединениями, содержащимися в исходном растворе. Однако далее наблюдается установившийся период (второй период) – от 1200 до 5400 с. Вероятно, при этом некоторые органические соединения (кислоты) исходного раствора на поверхности мембраны уже создали примембранный гелевый слой, а другие движутся над этим примембранным слоем. Таким образом, можно предположить, что над поверхностью мембраны из оставшихся элементов формируется динамический гелевый слой, причем его формирование заканчивается уплотнением примембранного слоя во временном интервале от 5400 до 7200 с (третий период), что отмечено на рис. 3. Подобное явление может быть связано с тем, что с течением времени воды в исходном растворе становится больше за счет концентрирования, а эфира и других кислот меньше за счет проникновения их в пермеат. Дальнейшее фильтрование проводится в установившемся режиме от 7200 до 10800 с (четвертый период).

При увеличении трансмембранного давления до 0.5 МПа происходит небольшое снижение гидродинамической проницаемости на мембране. Вероятно, основная причина этого – изменение концентрации ретентата, а также его кинематической вязкости и плотности в связи с проникновением в пермеат части воды [26].

Анализ зависимости функции  $\alpha = f(\tau, P)$  мембранной системы (рис. 4) показал, что с увеличением продолжительности экспериментальных исследований гидродинамическая проницаемость пермеата предварительного фильтра ПП-190 подчиняется уравнению фильтрования в интегральной форме при постоянном трансмембранном давлении. С течением времени скорость фильтрования уменьшается по нелинейному закону (так как сопротивление осадка увеличивается), а удельный объем фильтрата и высота слоя осадка

повышаются [27]. С увеличением трансмембранного давления до 0.5 МПа также отмечается уменьшение гидродинамической проницаемости.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненных экспериментальных исследований можно сделать следующие выводы.

1. Методом термогравиметрии установлено, что уменьшение массы образцов рабочих пленок для МФФК-3 порядка 22%, а для ПП-190 18%, наблюдаемое при температурах 130–265°C, обусловлено деструкцией (деполимеризацией) полимерных молекул дренажного слоя под воздействием трансмембранного давления и диффузии эфирных масел. Анализ кривых ДСК исходного и рабочего образцов свидетельствует, что объемная кристалличность полимерной матрицы пленок МФФК-3 и ПП-190 уменьшается на 52 и 33% соответственно.

2. Анализ рентгеновских данных показал, что существенные изменения микроструктуры образцов рабочих пленок происходят в межкристаллитной аморфной фазе в результате конформации ламинарных кристаллитов. При этом рентгеновская степень кристалличности для мембраны МФФК-3 уменьшилась на 12%, а для предварительного фильтра ПП-190 – на 9%.

3. Получены кинетические зависимости гидродинамической проницаемости для фильтрационных пленок МФФК-3 и ПП-190 от времени при различных трансмембранных давлениях. Отмечены четыре периода изменения гидродинамической проницаемости, где формируются гелевые сгустки на мембране МФФК-3, которые существенно влияют на процесс баромембранного разделения, а предварительный фильтр ПП-190 засоряется (забивается).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ельяшевич Г.К., Курьин И.С., Лаврентьев В.К., Попова Е.Н., Викошек В. Изменение структуры и механических свойств жесткоэластических и пористых пленок полипропилена при отжиге и ориентации // Физика твердого тела. 2018. Т. 60. Вып. 10. С. 1975.
2. Shen B., Zhang D., Wei Y., Zhao Z., Ma X., Zhao X. Preparation of Ag Doped Keratin/PA6 Nanofiber Membrane with Enhanced Air Filtration and Antimicrobial Properties // Polymers. 2019. V. 11. № 9. P. 1511.
3. Amouamouha M., Badalians Gholikandi G. Characterization and Antibiofouling Performance Investigation of Hydrophobic Silver Nanocomposite Membranes: A Comparative Study // Membranes (Basel). 2017. V. 7. № 4. 64.
4. Ronova I.A., Kryuchkova S.V., Yablokova M.Y., Alentiev A.Y., Gasanova L.G., Buzin M.I., Kepman A.V. Effect of Polymers Chemical Structure on the Membrane

- Characteristics // High Performance Polymers. 2018. V. 30. № 1. P. 58.
5. Лазарев С.И., Головин Ю.М., Ковалев С.В., Лазарев Д.С. Влияния температуры на конформационные изменения структурных и теплофизических характеристик в ацетатцеллюлозных композиционных пленках // ТВТ. 2019. Т. 57. № 5. С. 670.
  6. Wu S., Qin X., Li M. The Structure and Properties of Cellulose Acetate Materials: A Comparative Study on Electrospun Membranes and Casted Films // J. Ind. Text. 2014. V. 44. № 1. P. 85.
  7. ООО НПФ Технофильтр. <https://www.technofilter.ru/catalog/laboratory-filtration/filtry-dlya-laboratoriy/>
  8. Черникова Е.В., Ефимова А.А., Спиридонов В.В., Аржаков М.С., Литманович Е.А., Ефимов А.В., Гроховская Т.Е., Гарина Е.С., Голубев В.Б. Спецпрактикум по физико-химическим и физико-механическим методам исследования полимеров. Ч. 1. (Теория). М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2013. С. 112.
  9. Уайт Д.Л., Чой Д.Д. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины. М.: Профессия, 2006. С. 240.
  10. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976. С. 216.
  11. Вундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных параметров. Пер. с англ. и нем. Годовского Ю.К. М.: Мир, 1972. С. 238.
  12. Арисова В.Н. Структура и свойства КМ. Учеб. пособ. Волгоград: ВолгГТУ, 2008. С. 96.
  13. Лазарев С.И., Ковалев С.В., Коновалов Д.Н., Луа П. Электрохимические и транспортные характеристики мембранных систем при электронанофильтрационном разделении растворов, содержащих нитрат аммония и сульфат калия // Электрохимия. 2021. Т. 57. № 6. С. 355.
  14. Калинин Э.Л., Саковцева М.Б., Павлова И.В., Морат Д. Прогрессивные технологии стабилизации полимерной продукции // Полимерные материалы. 2008. Т. 7. С. 3.
  15. Pompe G., Lappan U., Häußler L. Analysis of the Influence of the Polymerisation Degree on the Thermal Properties of Irradiation-modified Poly(tetrafluoroethylene) // Thermochim. Acta. 2002. V. 391. Iss. 1–2. P. 257.
  16. Hinsken H., Moss S., Pauqueta J., Zweifel H. Degradation of Polyolefins During Melt Processing // Polymer Degradation and Stability. 1991. V. 34. P. 279.
  17. Цвайфель Х., Маер Р.Д., Шиллер М. Добавки к полимерам. Спр. Пер. с англ. 6-е изд. Под ред. Узденского В.Б., Григорова А.О. СПб.: ЦОП “Профессия”, 2010. С. 1144.
  18. Bellare A., Cohen R.E., Argon A.S. Development of Texture in Poly(ethylene terephthalate) by Plane-strain Compression // Polymer. 1993. V. 34. P. 1393.
  19. Новаков И.А., Рахимова Н.А., Нустратов А.В., Кудашев С.В., Гугина С.Ю. Разработка новых материалов на основе полисульфидных олигомеров, модифицированных полифторированными соединениями // Изв. ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. 2011. Вып. 8. № 2(75). С. 121.
  20. Rastogi R., Vellinga W.P., Rastogi S., Schick C., Meijer H.E.H. The Three-phase Structure and Mechanical Properties of Poly(ethylene terephthalate) // Polymer Phys. 2004. V. 42. № 11. P. 2092.
  21. Da Costa H.M., Ramosa V.D., de Oliveirab M.G. Degradation of Polypropylene (PP) During Multiple Extrusions: Thermal Analysis, Mechanical Properties and Analysis of Variance // Polymer Testing. 2007. V. 26. Iss. 5. P. 676.
  22. Favaro M.M., Branciforti M.C., Suman Bretas R.E. A X-ray Study of P-phase and Molecular Orientation in Nucleated and Non-nucleated Injection Molded Polypropylene Resins // Mater. Res. 2009. V. 12. P. 455.
  23. Huisman R., Heuvel H.J. A Quantitative Description of the Effect of Process Conditions on the Physical Structure of Poly(Ethylene Terephthalate) Yarns with an Application to Dyeing Behavior // Appl. Polym. Sci. 1978. V. 22. № 4. P. 943.
  24. Полипропилен / Под ред. Пилиповского В.И., Ярцева И.К. Пер. со словац. Егорова В.А. Л.: Химия, 1967. С. 316.
  25. Karian H.G. Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites. 2nd ed., Revised and Expanded. N.Y.: Marcel Dekker, 2003. P. 576.
  26. Лазарев С.И., Нагорнов С.А., Ковалев С.В., Коновалов Д.Н., Корнев А.Ю. Влияние трансмембранного давления на морфологию поверхности и кинетические характеристики пористых пленок МФФК-3 и ПП-190 // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2022. № 1. С. 86.
  27. Голубев Г.В. Математическое моделирование фильтрации в неоднородных трещиновато-пористых средах // Вестн. Нижегород. ун-та им. Н.И. Лобачевского. 2011. № 4(3). С. 725.