

Введение Темпы роста российского рынка мембранных фильтров оцениваются в 10-15%, что обусловлено повышением интереса к технологии со стороны потребителей, как бытовых фильтров, так и промышленных систем водоподготовки, водоотведения, переработки отходов производства и т.п. Одним из возможных путей влияния на конкурентоспособность выпускаемых трубчатых мембран является увеличение показателей физических, механических свойств его компонентов, а также повышение эффективности разделения жидких сред. В производстве мембранных фильтров применяются материалы различной структуры, которые в значительной степени определяются способом их производства. При этом использование тканых и нетканых материалов для производства трубчатых мембран сдерживается рядом объективных причин: отечественные тканые и нетканые материалы по ряду показателей свойств не соответствуют мировым аналогам. Часть из них не обладают достаточной прочностью, гидрофильностью, адгезионной способностью, что приводит к снижению эксплуатационных свойств трубчатых мембран. При их использовании усложняется процесс склеивания, обнаруживаются различные дефекты. Во время эксплуатации теряются физические, механические и эксплуатационные свойства. Применение же импортных материалов приведет к повышению себестоимости готового изделия [1]. Технологический процесс производства БТУ-0,5/2 состоит из следующих стадий: подготовка сырья, материалов и дорнов для изготовления стеклопластиковых каркасов БТУ-0,5/2; изготовление стеклопластиковых трубок; изготовление стеклопластиковых каркасов БТУ-0,5/2; подготовка БТУ-0,5/2 перед нанесением мембраны; нанесение мембраны. Эпоксидный компаунд предназначен для заливки концов семи стеклопластиковых трубок по их наружной части в специальной заливочной форме. Связующее на основе эпоксидной и фенолоформальдегидной смол готовят для пропитки нетканой, тканой стеклоленты и лавсановой бумаги ЛЭ-120 «К», используемых для изготовления стеклопластиковых пористых трубок. Производится пропитка стекловолокнистых материалов и бумаги. Нетканая стеклолента увеличивает механическую прочность стеклопластиковых трубок путем ее укладки в виде продольного силового слоя. Потом тканую стеклоленту ЛЭС-0,1х20 наматывают в виде поперечных дренажных слоев стеклопластиковых трубок. Для обеспечения большей равномерности по размерам пор внутренней поверхности напорного канала трубки и лучшей фиксации на ней мембраны используют подложку. Электроизоляционную бумагу ЛЭ-120 «К», шириной 19-21 мм применяют для изготовления подложки. Затем подготавливают заливочную форму к работе таким образом, чтобы предотвратить образование дефектов на обоях, полученных отверждением эпоксидного компаунда, на концах пучка трубок. Заливочную форму перед изготовлением БТУ-0,5/2 осматривают визуально. В случае наличия в ней остатков отвержденного компаунда,

производят ручную очистку металлическим скребком. При изготовлении стеклопластиковых каркасов блочной конструкции типа БТУ-0,5/2 применяют стеклопластиковые трубки. При этом должны быть обеспечены форма и размеры трубок, жесткость, высокая водопроницаемость, ровная бездефектная внутренняя поверхность трубок для последующего нанесения на нее мембраны. Семь трубок соединяют в блок на специальном стенде сборки. С целью повышения качества БТУ-0,5/2 марки А-1 перед нанесением мембраны обрабатывают обессоленной водой. Потом БТУ-0,5/2 обрабатывают 50-70%-ным водным раствором глицерина. Процесс формирования мембраны состоит из следующих стадий: полив формовочного раствора на внутреннюю поверхность каналов БТУ-0,5/2; предформование мембраны; коагуляция мембранообразующего полимера; отмывка БТУ-0,5/2; отжиг мембраны; обработка БТУ-0,5/2 раствором глицерина. Полив формовочного раствора на внутреннюю поверхность каркаса предназначается для нанесения формовочного раствора на внутреннюю поверхность каналов каркаса БТУ-0,5/2 в виде жидкой пленки определенной толщины, которая определяется диаметром формователей. Затем происходит предформование мембраны, предназначенное для испарения растворителя с поверхности жидкой пленки, обеспечения межмолекулярного взаимодействия жидкой пленки с подложкой каркаса БТУ-0,5/2 и образования структуры мембраны. Коагуляция мембранообразующего полимера обеспечивает выделение из жидкой пленки формовочного раствора твердой полимерной полупроницаемой мембраной. Далее происходит отмывка БТУ 0,5/2, заключающаяся в обработке его водой с целью удаления остатков растворителей. Отмывку производят в обессоленной воде с температурой $(40 \pm 5)^\circ\text{C}$ в течение (10 ± 5) мин в ванне отмывки. Затем БТУ-0,5/2 поступает в ванну для отжига, который заключается в обработке горячей водой с целью снятия внутренних напряжений. После окончания отжига конвейер перемещает БТУ-0,5/2 в ванну глицериновой обработки. Каждый БТУ-0,5/2 после ванны отжига просматривается на свет, для определения качества нанесения мембраны [2]. Авторы [3] получают мембранные ультрафильтры с фторполимерной мембраной для разделения компонентов раствора катодфорезной грунтовки растворением фторполимера с модифицирующей добавкой, поливом жидкой пленки из полученного раствора, отверждением в ней фторполимера и модифицирующей добавки и образованием селективно проницаемой положительно заряженной мембраны, согласно изобретению на поверхности открытопористой трубки наносят раствор фторполимера и положительно заряженной модифицирующей добавки при следующем соотношении компонентов раствора, мас. %: фторполимер 19-22, модифицирующая добавка 0.2-2.5, выбранная из группы, включающей простой олигоэфир, или связующее катодфорезной грунтовки или их смесь 1:1-1.3 по массе, растворитель-остальное. В работе [4] получение мембранных трубчатых

фильтрующих элементов производят формированием на открытопористой трубке жидкой пленки из гомогенного раствора фторполимера, растворителя и нерастворителя и отверждением фторполимера в осадительной ванне при использовании в качестве нерастворителя высоких (20-40 мас.%) концентраций алифатического спирта (примеры 1-4), или его смеси (по массе) 1,0:0,4-1,5 с уксусной кислотой (примеры 5-8), при следующих соотношениях компонентов раствора (мас.%): фторполимер 8-25, нерастворитель 20-40, растворитель (ацетон, диметилформамид, диметилацетамид, метилпирролидон или их смеси). В работе [5] трубчатый ультрафильтр получают из формовочного раствора, который готовят растворением 70 г сополимера трифторхлорэтилена с винилиденфторидом в 130 г смеси (6:1 по массе) этилацетата и изопропилового спирта. Раствор малоструктурирован, его динамическая вязкость составляет 20 Пас. С помощью самоцентрирующего формователя формовочный раствор наносят на внутреннюю поверхность открытопористой трубки слоем толщиной 450 мкм. Трубку вращают в течение 5 мин со скоростью 40 об/мин, затем оставляют в покое до полного испарения растворителей. Мембрана в полученном ультраfiltре не имела вздутий. Водопроницаемость ее при давлении 0,2 МПа и температуре 25°C составляла 620 л/м²ч. Авторы [6] растворяют 3,6 г вторичного ацетата целлюлозы, содержащего 54,5 вес.% связанной уксусной кислоты и 3,6 г ацетата целлюлозы, содержащего 58 вес.% связанной уксусной кислоты в 62 г метилена хлористого, добавляют 25 г пропилового спирта, 2,8 г воды, 3 г глицерина и перемешивают до получения однородного раствора. Приготовленный раствор через зазор между ножом фильеры и движущейся поверхностью при температуре 150°C наносят на полированную поверхность. В работе [7] представлен способ восстановления эксплуатационных свойств трубчатых ультрафильтров, который включает ополаскивание водой, промывку водным раствором моющих средств и протирку до и после промывки путем осуществления комбинации вращательных и возвратно-поступательных движений смоченного моющим средством протирочного устройства, выполненного, например, в виде жесткой оправки, на одном конце которой закреплен один или несколько губчатых шариков, при этом в качестве моющего средства использована смесь полиоксиэтиленового эфира изооктифенола, лимонной, уксусной, муравьиной, соляной. Указанный способ связан с использованием сильно агрессивных, вредных, нестабильных веществ, не эффективен при отложении на мембране ультрафильтра мажущихся липких осадков из трудно окисляющихся или трудно восстанавливающихся веществ. Авторы [8] разработали мембранный фильтрующий элемент рулонного типа для очистки питьевой воды в бытовых условиях, состоящий из центральной трубки с радиальными отверстиями по ее длине, вокруг которой намотан мембранный пакет, включающий сложенную вдвое полупроницаемую полимерную мембрану, турбулизаторную сетку для каналов очищаемой воды и дренажное полотно для

каналов отвода фильтрата, при этом указанные каналы герметизированы друг от друга. Авторы [9] изготовили мембранный трубчатый модуль, состоящий из кожуха с фланцами и патрубком для фильтрата, два фитинга к нему для подвода и отвода обрабатываемой жидкости и трубчатый мембранный элемент внутри кожуха, состоящий из нескольких открытопористых трубок, внутренняя поверхность которых покрыта полупроницаемой мембраной, а концы загерметизированы в обоймах в виде трубных решеток. Одним из наиболее эффективных методов достижения заданных свойств тканых и нетканых материалов являются различные способы их модификации, которые за счет химического, физико-химического или физического воздействия на рабочую поверхность материала мембран придают уже готовым изделиям новые свойства, необходимые в процессах разделения. Обзор и анализ современных методов модификации полимерных материалов мембран показал, что эффективным методом являются плазменные технологии. Модификация неравновесной низкотемпературной плазмой (ННТП) имеет следующие преимущества: экологичность, отсутствие значительной температурной нагрузки; отсутствие воздействия агрессивных химикатов на обрабатываемые материалы [10-15]. Целью работы является модификации тканых и нетканых материалов дренажного каркаса путем обработки в ННТП, позволяющей получать трубчатую мембрану с повышенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами. Экспериментальная часть В качестве объектов исследования выбраны материалы для производства мембран: стеклоткань ГОСТ 5937-81, нетканый полипропиленовый (ПП) материал ТУ 8397-004-18603495-99. Для определения закономерностей влияния ННТП на показатели физико-механических свойств тканых и нетканых материалов использовали современные стандартные методы: конфокальная лазерная сканирующая микроскопия, дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК); термогравиметрического анализа (ТГА), метод определения краевого угла смачивания, а также стандартные методики определения физических, механических и химических свойств тканых и нетканых материалов. Для установления закономерностей взаимодействия ННТП с объектами исследования проводилась обработка на экспериментальной установке при напряжении – 5-7 кВ, силе тока – 0,45-0,6 А, времени обработки 300-600 с и давлением в рабочей камере – 26,6 Па. В качестве плазмообразующего газа использовалась смесь газов аргон и воздух в соотношении 70% и 30%. Результаты и обсуждение В результате исследования поверхности тканых и нетканых материалов на конфокальном лазерном сканирующем микроскопе LEXT4000, были получены микрофотографии. На рисунках 1а-г представлены электронные микрофотографии образцов нетканого материала, обработанного в ННТП. На примере этих образцов показано воздействие ННТП на нетканые материалы. Характерной особенностью материала является хаотично расположенное

волокно, средняя толщина волокна контрольного образца равна 33,1 мкм. Толщина среза нетканного материала (рис. 1б) без ННТП обработки равна 40 мкм. Шероховатость поверхности (табл. 1), а б в г Рис. 1 – Воздействие ННТП на нетканый (ПП) материал: а) образец без обработки; б) срез нетканного (ПП) материала без обработки; в) модифицированный ННТП нетканый (ПП) материал (в режиме $U=7\text{кВ}$, $I=0,5\text{А}$, $t=7$ мин; газ: воздух (70:30)); г) срез модифицированного нетканного (ПП) материала т.е. совокупность неровностей, образующих микрорельеф поверхности с относительно малыми шагами, является причиной того, что истинная площадь поверхности выше, чем геометрическая. Из рисунка 1а видно, что материал имеет выраженный рельеф и неоднородную поверхность. Шероховатость поверхности R_z соответствовала 349,9 мкм, а средний масштаб шероховатости R_a характеризовался размерами 69,4 мкм. Как видно из рисунка 1в, нетканый материал, обработанный в режиме: $U=7\text{кВ}$, $I=0,5\text{А}$, $t=7$ мин; газ: аргон-воздух, имеет среднюю толщину волокон около 25 мкм, т.е. волокно опытного образца стало тоньше на 25%. Толщина среза нетканного материала (рис. 1г) увеличилась и стала равна 52,5 мкм. Наблюдается разволокнение материала, волокна утончаются и очищаются. Толщина среза обработанного образца увеличилась на 31% по сравнению с контрольным образцом. После обработки нетканного материала ННТП, участки образца имели слабовыраженный рельеф (рис.1), средний масштаб шероховатости уменьшился на 5% и соответствовал 66,2 мкм при шероховатости поверхности R_z равной 338,3 мкм, снизившейся на 4%. Воздействие разряда уменьшило поверхностную шероховатость, поверхность нетканного материала стала более гладкой. Модификация ННТП позволила удалить с поверхности и пористой структуры нетканного материала нежелательные включения, примеси, остатки мономеров. Таблица 1 – Параметры шероховатости нетканного (ПП) материала R_z , мкм R_a , мкм R_q , мкм

Образец	R_z , мкм	R_a , мкм	R_q , мкм
Контрольный образец	349,9	69,4	86,3
Образец в режиме: $U=7\text{кВ}$, $I=0,5\text{А}$, $t=7\text{мин}$; газ: аргон-воздух	338,3	66,2	83,7

Образцы стеклоткани были также проанализированы с помощью электронной микроскопии. Исследуемый материал стеклоткани имеет характерное челночное прядение из стекловолокна, ширина основы равна 670 мкм, уток — 420 мкм. При резке образцов, ткань сильно махрится и распускается. Шероховатость поверхности R_z соответствовала 60,6 мкм, а средний масштаб шероховатости R_a характеризовался размерами 11,3 мкм. Образец имеет слабовыраженный рельеф и ровную поверхность. Таблица 2 – Параметры шероховатости стеклоткани R_z , мкм R_a , мкм R_q , мкм

Образец	R_z , мкм	R_a , мкм	R_q , мкм
Контрольный образец	60,6	11,3	14,5
Образец в режиме: $U=7\text{кВ}$, $I=0,45\text{ А}$, $t=5\text{мин}$; газ: аргон-воздух	63,5	12,2	15,4

Стеклоткань, обработанная в режиме: $U=7\text{кВ}$, $I=0,45\text{ А}$, $t=5$ мин; газ: аргон-воздух, не распускается и не махрится при резке ножницами, переплетение не нарушается, ткань более структурированная и плотная в отличие от контрольного образца. Ширина основы увеличилась на 27% и

соответствовала 856 мкм, ширина утка уменьшилась на 10% и стала равна 380 мкм. После обработки стеклоткани ННТП, поверхность образца характеризовалась повышением шероховатости и рельефности (рис. 1), средний масштаб шероховатости увеличился на 7% и соответствовал 12,2 мкм при шероховатости поверхности Rz равной 63,5 мкм, увеличившейся на 4%. Увеличение шероховатости стеклоткани после воздействия разряда ННТП связано с природой материала, в составе которого присутствуют SiO_2 - Al_2O_3 - CaO — B_2O_3 . Модификация ННТП стеклоткани позволила удалить с поверхности нежелательные включения и увеличить прочностные характеристики материала. Оценка свойств поверхности стеклоткани и нетканого (ПП) материала проводилась по показателям угла смачивания и капиллярности. Результаты изменения капиллярности и угла смачивания по воде стеклоткани и нетканого (ПП) материала, обработанных в ННТП приведены в таблице 3. Плазменная модификация позволяет регулировать смачиваемость тканых и нетканых материалов. Значение краевого угла смачивания для стеклоткани уменьшается на 78%, для (ПП) нетканого материала на 43%. Таблица 3 – Значения капиллярности и угла смачивания

Материал	Капиллярность, мм	Угол смачивания, град
Без обработки	11	23
Модифицированный	103	38,2
Без обработки	5	15
Модифицированный	89	38

Модификация ННТП позволяет регулировать разрывную нагрузку образцов. Механические характеристики стеклоткани и нетканого (ПП) материала до и после плазменной обработки представлены в таблице 4. Таблица 4 – Механические характеристики стеклоткани и нетканого (ПП) материала обработанных в плазме

Материал	Разрывная нагрузка, Н	Относительное удлинение, %
Без обработки	512	631
Модифицированный	2,9	3,5
Без обработки	100	118
Модифицированный	31	55

Результаты проведенных исследований показали, что прочность стеклоткани возрастает на 23% при сравнении с контрольным образцом. Максимальное увеличение относительной разрывной нагрузки для нетканого (ПП) материала возрастает на 18% при сравнении с контрольным образцом. Повышая прочность нетканого (ПП) материала, можно сократить расход (ПП) сырья и, следовательно, уменьшить себестоимость готовой продукции, оставляя прочностные показатели неизменными. Исследована термостабильность компонентов каркаса методами ТГА-ДСК. У образцов стеклоткани выделяется экзотермический пик (206-223°C) у образца немодифицированного ННТП и экзотермический пик (368°C) у модифицированного образца, когда потеря массы модифицированной стеклоткани на кривых ТГА снижается, что свидетельствует о формировании более стабильных структур на поверхности (рис. 2). При изучении хода кривых ТГА модифицированной стеклоткани вплоть до температуры ~100°C потеря массы практически отсутствует или же является совсем незначительной, потом начинается процесс интенсивной потери массы.

Экзотермический пик (368,3 0C) представленный на рис. 2 характеризует замасливатель, которого практически нет после обработки ННТП. Рис. 2 – ТГА-ДСК исследования стеклоткани: 1 – исходная ткань, 2 - стеклоткань после модификации ННТП в режиме $I_a = 0,5$ А, $U_a = 7$ кВ, $t = 300$ с, $G = 0,04$ г/с, аргон-воздух После обработки ННТП происходит упорядочение наноструктуры в поверхностном слое стеклоткани, структура становится менее дефектной, возможно с образованием более термостабильных связей, в результате чего примеси труднее удаляются и процесс перекристаллизации смещается в высокотемпературную область и протекает более плавно. Результаты экспериментов подтверждают, что указанные изменения объясняются бомбардировкой низкоэнергетичными ионами поверхности стеклоткани и процессом рекомбинации заряженных частиц плазмы в межволоконном пространстве ткани и межфиламентном пространстве волокна с выделением дополнительной энергии, что приводит к увеличению его пространства. Рис. 3 – ТГА-ДСК исследования (ПП) нетканого материала: 1 – без плазменного воздействия, 2 – после модификации ННТП в режиме $I_a = 0,45$ А, $U_a = 6$ кВ, $t = 420$ с, $G = 0,04$ г/с, аргон-воздух По результатам ДСК анализа образцов нетканого (ПП) материала можно выделить два пика (рис 3). Эндотермический пик (173°С), который соответствует показателю температуры плавления полимера, что относится к области перекристаллизации полимера, когда масса на кривых ТГА незначительно увеличивается. И экзотермический пик (397°С), который соответствуют области интенсивной потери массы полимера. Пики термодеструкции, где образец начинает интенсивно терять массу, свидетельствуют о незначительном изменении и упорядочивании аморфной фазы и дополнительном структурировании, в результате температура интенсивной потери массы на кривой ТГА смещается с 242°С для исходного образца до 251°С для образца обработанного ННТП. Эти изменения объясняются капиллярно-пористой структурой (ПП) нетканого материала, т.к. при обработке ННТП происходит рекомбинация заряженных частиц плазмы на стенках капилляров и пор с выделением дополнительной энергии, что приводит к разрыхлению самого волокна. Заключение В результате изучения технологии изготовления трубчатых мембран были выявлены основные преимущества и недостатки. Благодаря модификации тканых и нетканых компонентов дренажного каркаса путем обработки в ННТП, позволяет получать трубчатую мембрану с повышенными физическими, механическими и эксплуатационными свойствами. Установлена возможность регулирования показателей физических и механических свойств стекловолокна и (ПП) нетканого материала с помощью ННТП. Обработка стеклоткани ($U_a = 5$ кВ, $I_a = 0,35$ А, $P = 26,6$ Па, $t = 300$ с, $G = 0,04$ г/с, плазмообразующий газ аргон), нетканого (ПП) материала ($I_a = 0,45$ А, $U_a = 6$ кВ, $t = 420$ с, $P = 26,6$ Па, $G = 0,04$ г/с, аргон-воздух) позволяет увеличить капиллярность стеклоткани до 2 раз; нетканого (ПП) материала до 3 раз

соответственно; приводит к уменьшению угла смачивания стеклоткани на 73%, нетканого (ПП) материала на 43%. Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Нanomатериалы и нанотехнологии» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» по госконтракту 16.552.11.7060