

УДК 544.72.05

МОДИФИКАЦИЯ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

© 2024 г. Е. С. Бурть*, М. В. Краснова, М. С. Макарова, А. Л. Яскевич, Т. В. Плиско,
Е. А. Назаров, А. В. Бильдюкевич

Государственное научное учреждение “Институт физико-органической химии Национальной Академии наук
Беларуси”, г. Минск, ул. Сурганова, 13, 220072

*e-mail: katyaburt@gmail.com

Поступила в редакцию 16.09.24

После доработки 07.10.24

Принята к публикации 28.10.24

Рассмотрены три способа модификации ультрафильтрационных мембран на основе полиакрилонитрила (ПАН) полиэлектролитами: (1) объемная модификация при введении полиакриловой кислоты (ПАК) в формовочный раствор, (2) поверхностная модификация при использовании в качестве осадительной ванны водных растворов полиэтиленimina (ПЭИ) и (3) комбинация методов (1) и (2). Во всех трех случаях модификация мембран полиэлектролитами приводит к эффективной гидрофилизации поверхности ультрафильтрационных мембран (угол смачивания снижается с 41 до 15–25°). Установлено, что объемная модификация ПАН мембран при введении в формовочный раствор 0.05–0.2 мас. % ПАК приводит к снижению удельной производительности по воде со 110 до 96 л/м² ч. Максимальный коэффициент задерживания поливинилпирролидона К30 – 96% зафиксирован при концентрации ПАК 0.05 мас. %, при последующем увеличении содержания ПАК коэффициент задерживания уменьшается до 70–73%. Поверхностная модификация ПАН мембран полиэтиленимином приводит к увеличению их удельной производительности более чем в 2 раза (до 233–294 л/м² ч), при этом коэффициент задерживания по поливинилпирролидону К30 составил 82–96% в зависимости от концентрации ПЭИ в осадительной ванне. Показано, что совместный способ модификации снижает удельную производительность до 44 л/м² ч, что связано с формированием полиэлектролитного комплекса и уплотнением структуры мембран. Установлено, что совместный способ модификации позволяет получить ультрафильтрационные ПАН мембраны с высокой степенью восстановления потока после фильтрации модельных растворов поливинилпирролидона (73–100% в сравнении с 65% для исходной мембраны) и гуминовых кислот (80% по сравнению с 73% для исходной мембраны).

Ключевые слова: ультрафильтрация, полиакрилонитрил, осадительная ванна, формовочный раствор, полиакриловая кислота, полиэтиленимин

DOI: 10.31857/S2218117224050018, **EDN:** MYTWLT

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия развитие промышленности и рост населения привел к повышению потребности в чистой воде, а также к необходимости очистки сточных вод от растворенных соединений и взвешенных частиц [1]. Вследствие этого поиск новых эффективных методов и технологий для водоочистки является весьма актуальным и перспективным направлением исследований [2]. Мембранные технологии, в частности ультрафильтрация, являются одним из энергоэффективных и малоэнергетических (экономичных) подходов, используемых для водоочистки, водоподготовки, концентрирования и выделения ценных веществ из водных

растворов в пищевой, фармацевтической, целлюлозно-бумажной и других отраслях промышленности [3–5]. Разработка и производство эффективных мембран является основной задачей в области мембранного материаловедения [6].

Загрязнение мембран в процессе эксплуатации, приводящее к снижению их удельной производительности и, как следствие, повышению эксплуатационных затрат на регенерацию мембран, представляет собой одну из основных проблем в области мембранных технологий [7]. Загрязнение мембран является, как правило, результатом адсорбции в порах и на поверхности мембран взвешенных и растворенных частиц из питающего

раствора, например, белков, полисахаридов, гуминовых кислот [8]. Помимо этого, на загрязнение мембран значительное влияние оказывает также природа мембранного материала и структура мембраны (гидрофильно-гидрофобный баланс, степень пористости и размер пор селективного слоя, степень шероховатости и заряд поверхности) [9].

Для снижения загрязнения мембран существует ряд подходов к их модификации, к которым относятся (1) синтез новых мембранообразующих полимеров или их модификация (например, прививка); (2) введение в формовочный раствор (ФР) гидрофильных олиго- или полимеров, а также наночастиц; (3) формирование селективного слоя на основе полиамида на поверхности мембраны методом межфазной полимеризации; (4) адсорбция на поверхности готовых мембран, в том числе послойное нанесение (layer-by-layer technique); (5) введение гидрофильных полимеров в осадительную ванну (ОВ) при получении мембран методом инверсии фаз способом мокрого формования [2, 5, 10–14]. Гидрофилизированная поверхность мембран предотвращает адсорбцию коллоидных и твердых частиц, растворенных белков, гуминовых кислот и других взвешенных частиц, находящихся в питающем растворе [9].

Перспективными с точки зрения авторов являются методы введения модифицирующих агентов в ФР или в ОВ. Введение добавок в ФР является широко распространенным и достаточно простым в реализации методом гидрофилизации мембран. В данном подходе чаще всего используют водорастворимые олигомеры и полимеры (полиэтиленгликоль (ПЭГ) различной молекулярной массы [2, 15], поливинилпирролидон (ПВП) [16, 17], амфифильные блок-сополимеры этилендиамин тетраакис(этоксилат-блок-пропоксилат) тетролы [18], полиэтиленгликоль-блок-полипропиленгликоль-блок-полиэтиленгликоль [12]), смеси ПЭГ и глицерина [19, 20], а также различные наночастицы (TiO_2 [16, 21], SiO_2 [22, 23], Al_2O_3 [24], углеродные материалы [25, 26] и др.). Как было показано [2, 12, 15–26], введение данных добавок в ФР приводит к значительной гидрофилизации поверхности мембран, что проявляется в снижении угла смачивания поверхности по воде, а также к улучшению транспортных характеристик и повышению устойчивости мембран к загрязнению при фильтрации различных сред.

Введение в ОВ различных соединений при получении ультрафильтрационных мембран способом мокрого формования является эффективным и перспективным методом модификации их поверхности. Данный метод позволяет в широких пределах варьировать структуру и транспортные свойства мембран, их устойчивость к загрязнению за счет гидрофилизации поверхности и изменения

степени шероховатости [13]. В качестве модифицирующих добавок в ОВ в ряде работ использовали неорганические соли (NaCl , KCl , NH_4Cl , MgCl_2 , CaCl_2) [5, 12]; поливиниловый спирт [13]; полиэтиленмин (ПЭИ) [27, 28]; поли(диаллилдиметиламоний хлорид) (ПДАДМАХ) [3, 28]; поли(4-стиролсульфонат натрия); смесь ПЭИ, ПДАДМАХ или поли(4-стиролсульфоната натрия) с красителями [28]; полиакриловую кислоту (ПАК) [29–31]; промышленные флокулянты на основе акриламида (Praestol 859, Praestol 2540) [32, 33].

ПАН является широко распространенным полимером, который используется для получения мембран для ультра- и нанофильтрации, перпарации, газоразделения [34–43]. В литературных источниках описан ряд методов модификации ультрафильтрационных мембран на основе ПАН. Основным методом модификации данных мембран является гидрофилизация полимера вследствие гидролиза щелочными растворами едкого натра [44–49]. В работах [44, 50] также использован подход к объемной модификации ПАН путем введения в ФР порообразователей и гидрофилизирующих добавок ПВП с молекулярной массой 25 000 [44] и 40 000 [50] г/моль. Данный метод модификации позволил получить мембрану с достаточно гидрофильной поверхностью, а также умеренной устойчивостью к загрязнению поверхности при фильтрации модельного раствора молока (степень восстановления потока 76%) [44]. Описан метод модификации ПАН мембран для повышения их устойчивости к загрязнению посредством введения микро- и наночастиц TiO_2 в ФР или формированием слоя микро- и наночастиц на поверхности мембраны в режиме ультрафильтрации [35]. Данный подход привел к значительному улучшению устойчивости мембран ПАН- TiO_2 к загрязнению, что проявлялось в повышении степени восстановления потока мембран после фильтрации человеческого сывороточного альбумина до 99.99%. В работе [47] представлено исследование по модификации ПАН мембран с помощью катализаторов $\text{LaCoO}_3/\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$, легированных Fe, с последующей гидрофилизацией поверхности посредством щелочного гидролиза. Гидролиз ПАН позволил повысить гидрофильность поверхности (угол смачивания по воде снизился до 46°), а наличие каталитической активности благодаря инкорпорированным частицам катализатора в структуре мембраны и его активации пероксимоносульфатом калия привело к улучшению устойчивости к загрязнению [47]. V. Polisetti и P. Ray [51] предложили метод модификации ПАН и ПВДФ мембран с помощью наночастиц SiO_2 и TiO_2 . Показано, что данные наночастицы способствуют как повышению удельной производительности по воде, так и увеличению степени восстановления потока после фильтрации модельных растворов человеческого

сывороточного альбумина. Частицы оксида графена, модифицированные наночастицами серебра, были введены в состав ФР для придания антибактериальных свойств, что также сопровождалось значительным повышением степени гидрофильности поверхности (угол смачивания снизился до 21°) [52].

В результате анализа ряда литературных источников не было выявлено работ, где изучены объемная модификация ультрафильтрационных ПАН мембран путем введения добавки ПАК в ФР и влияние концентрации ПАК на свойства ФР, структуру и транспортные свойства мембран. Также не было опубликовано исследований, изучающих совместный подход к модификации мембран при введении ПАК в ФР и использовании водных растворов ПЭИ в качестве ОВ. Исходя из этого, цель данной работы заключалась в сравнении влияния способа модификации ультрафильтрационных ПАН мембран (объемная модификация посредством введения ПАК в ФР; модификация путем использования водных растворов ПЭИ в качестве ОВ; совместная модификация с помощью ПАК и ПЭИ, сопровождающаяся формированием полиэлектролитного комплекса (ПЭК)) на их структуру и транспортные свойства. Выбор ПАК и ПЭИ в качестве модифицирующих агентов обусловлен тем, что они являются широко используемыми, недорогими, доступными и промышленно производимыми полиэлектролитами. ПАК и ПЭИ являются слабыми полиэлектролитами, что более предпочтительно для модификации мембран, поскольку степень ионизации данных соединений хорошо регулируется посредством варьирования величины pH. Кроме того (что немаловажно в процессе эксплуатации мембран), в случае использования сильных полиэлектролитов, обладающих чрезвычайно высокой плотностью заряда в широких диапазонах pH, довольно сложно произвести очистку данных мембран после фильтрации водных растворов белков и гуминовых кислот. Данное обстоятельство объясняется образованием интерполимерных комплексов между молекулой белка и полиэлектролитом. В случае слабых полиэлектролитов, даже если и образуются интерполимерные комплексы между полиэлектролитом и молекулами белка, соответствующая регулировка pH и ионной силы промывающего раствора приводит к распаду данных комплексов. Выбор ПАК в качестве модифицирующего агента был также обусловлен ее растворимостью в ДМСО, что позволило ввести ПАК в формовочный раствор. Кроме того, ПАК характеризуется наличием значительного количества карбоксильных групп, которые впоследствии могут взаимодействовать с аминными группами полиоснования с формированием в результате ПЭК, что способствует улучшению устойчивости мембран к загрязнению. Предполагалось,

что использование сильно разветвленного ПЭИ в качестве модифицирующего агента не вызовет значительного уплотнения структуры мембраны и снижения ее проницаемости. Использование полиэлектролитов, которые значительно различаются по своим молекулярным массам, имело своей целью получение рыхлого и нестехиометрического ПЭК, что не приведет к значительному снижению транспортных свойств мембран.

Главная идея исследования состояла в том, что данные способы модификации позволят значительно повысить степень гидрофильности поверхности, а также варьировать структуру и, соответственно, транспортные свойства ультрафильтрационных ПАН мембран. Предполагается, что разработанный совместный способ модификации приведет к значительному улучшению устойчивости мембран к загрязнению поверхности при фильтрации модельных растворов природных вод.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения ультрафильтрационных мембран использовали сополимер акрилонитрила и метилметакрилата (соотношение звеньев 94 : 6, ПАН, Dolan), ПАК с молекулярной массой 450 000 г/моль (Sigma Aldrich), диметилсульфоксид (ДМСО, "Белрехим"), сильно разветвленный ПЭИ с молекулярной массой 25 000 г/моль (Sigma Aldrich).

ФР на основе 15 мас. % ПАН получали путем смешения компонентов в ДМСО при помощи верхнеприводной мешалки при 800–1000 об/мин при температуре 100–120°C в течение 5–6 ч. После получения гомогенного раствора его оставляли при температуре 50°C для удаления пузырьков воздуха. Концентрация ПАК в ФР составляла 0–0.2 мас. %.

Вязкость ФР измеряли с использованием ротационного вискозиметра Brookfield DV-III Ultra (Brookfield АМЕТЕК). Для определения мутности растворов полимеров применяли лабораторный мутномер 2100AN (НАСН). Кинематическую вязкость водных растворов ПЭИ изучали методом вискозиметрии при помощи стеклянного капиллярного вискозиметра ВПЖ-2 (Россия) при температуре 25°C (диаметр капилляра 0.56 мм).

Ультрафильтрационные ПАН мембраны получали методом инверсии фаз способом мокрого формования. Для этого формировали слой полимерного раствора методом нанесения на нетканую подложку с помощью щелевой фильеры с последующим погружением в ОВ. В качестве ОВ были использованы вода и водные растворы ПЭИ с концентрациями 0.1, 0.3 и 0.5 мас. %. После получения ультрафильтрационных мембран выдерживали в дистиллированной воде в течение 24 ч для удаления остаточных реагентов. Обозначения

полученных ультрафильтрационных ПАН мембран представлены в табл. 1.

Таблица 1. Обозначения ультрафильтрационных ПАН мембран

Обозначение мембраны	Концентрация ПАК в ФР, мас. %	Концентрация ПЭИ в ОВ, мас. %
ПАН-0-0	0	0
ПАН-0.05-0	0.05	
ПАН-0.1-0	0.1	
ПАН-0.2-0	0.2	
ПАН-0-0.1	0	0.1
ПАН-0.05-0.1	0.05	
ПАН-0.1-0.1	0.1	
ПАН-0.2-0.1	0.2	
ПАН-0-0.3	0	0.3
ПАН-0.05-0.3	0.05	
ПАН-0.1-0.3	0.1	
ПАН-0.2-0.3	0.2	
ПАН-0-0.5	0	0.5
ПАН-0.05-0.5	0.05	
ПАН-0.1-0.5	0.1	
ПАН-0.2-0.5	0.2	

Транспортные свойства ультрафильтрационных мембран на основе ПАН изучали при фильтрации дистиллированной воды, растворов ПВП с молекулярной массой 40 000 г/моль (ПВП К30, Fluka) и гуминовых кислот (ГК) с использованием фильтрационной ячейки с мешалкой типа Amicon с эффективной площадью мембраны 24.6 см² при комнатной температуре и трансмембранном давлении ΔР = 0.1 МПа при скорости перемешивания 350–400 об/мин. Селективность мембран определяли при фильтрации модельного раствора ПВП К30 с концентрацией 0.3 мас. % в дистиллированной воде, устойчивость мембран к загрязнению – раствора ГК (препарат гуминовый “Гидрогумин”, 50% раствор гуминовых кислот в воде, Беларусь) с концентрацией 0.05 мас. % в водопроводной воде. Коэффициент задерживания по ПВП К30 определяли с использованием интерферометра ЛИР-2 (ОАО “Загорский оптико-механический завод”, Россия), коэффициент задерживания по ГК – с помощью спектрофотометра Metertech SP-8001 (Metertech Inc.) в оптическом диапазоне при длине волны λ = 400 нм.

Значения степени восстановления потока (fouling recovery ratio, FRR) после фильтрации растворов калибраторов вычисляли по уравнению:

$$FRR = \left(\frac{JWF}{PWF} \right) \cdot 100\%,$$

где JWF – удельная производительность мембран по воде после фильтрации раствора калибратора, л/м² ч, PWF – удельная производительность мембран по воде перед фильтрацией раствора калибратора, л/м² ч.

Структуру поперечных сколов ультрафильтрационных мембран изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием электронного микроскопа Phenom Pro (Thermo Fisher Scientific). Поперечные сколы высушенных после импрегнирования в водном растворе глицерина ультрафильтрационных мембран получали путем криогенного скола в среде жидкого азота с последующим напылением слоя золота с помощью установки магнетронного напыления DSR (Vacoat).

Измерение угла смачивания мембран по воде осуществляли методом прикрепленного пузырька в трехфазной системе “вода–мембрана–воздух” с использованием гониометра LK-1 (ООО “Открытая наука”, Россия). Измерения проводили через 5 с после формирования пузырька воздуха на поверхности мембраны. Погрешность измерения не превышала ±2°.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Па первом этапе исследовали метод модификации ПАН мембран путем введения в ФР анионного полиэлектролита ПАК. Введение ПАК в растворы ПАН/ДМСО приводит к повышению их вязкости и мутности по сравнению с бикомпонентной системой ПАН/ДМСО (рис. 1), что обусловлено

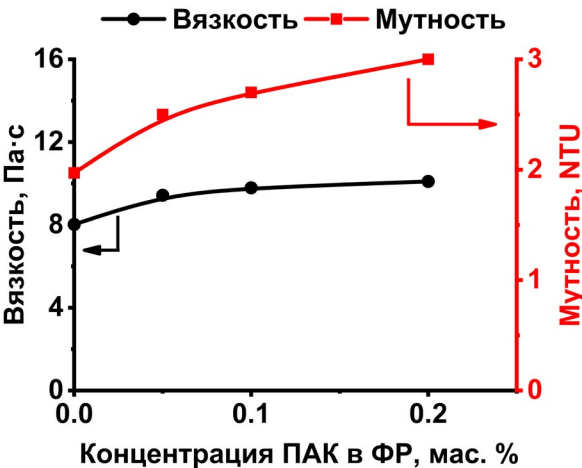


Рис. 1. Зависимость вязкости и мутности ФР от концентрации ПАК.

микрофазовым разделением растворов, содержащих добавку полимера с высокой молекулярной массой, несовместимого с ПАН.

СЭМ-микрофотографии поперечного сечения полученных мембран представлены на рис. 2. Толщину селективного слоя композиционных мембран определяли из анализа микрофотографий. Из микрофотографий поперечных сколов ультрафильтрационных мембран следует, что введение ПАК в ФР приводит к уплотнению структуры, формированию меньшего количества макропустот и их смещению от поверхности селективного слоя вглубь структуры. Так, минимальное расстояние от поверхности до макропустот для мембраны ПАН-0-0 составляет 0.4–0.5 мкм, при введении в ФР 0.1% ПАК – 1.5 мкм, а при добавке 0.2% ПАК – не менее 3.0 мкм. Как известно, изменение вязкостных характеристик ФР вызвало изменение кинетики формирования мембран методом инверсии фаз – при повышении вязкости раствора происходит

замедление взаимной диффузии растворителя и осадителя, что приводит к формированию мембраны в более равновесных условиях [15].

Установлено, что введение ПАК в ФР приводит к снижению угла смачивания поверхности ПАН мембран по воде с 41 до 35–36°, что свидетельствует о гидрофилизации поверхности селективного слоя за счет иммобилизации макромолекул ПАК.

При введении ПАК в ФР удельная производительность мембран незначительно снижается со 110 до 98 л/м² ч из-за повышения вязкости формовочных растворов и, как следствие, увеличения толщины селективного слоя структуры мембран (рис. 2, 3). При этом наблюдается экстремальная зависимость коэффициента задерживания мембран от концентрации ПАК в ФР (рис. 3). Максимальный коэффициент задерживания 96% зафиксирован при концентрации ПАК 0.05%, а при последующем увеличении содержания ПАК в ФР коэффициент задерживания уменьшается до

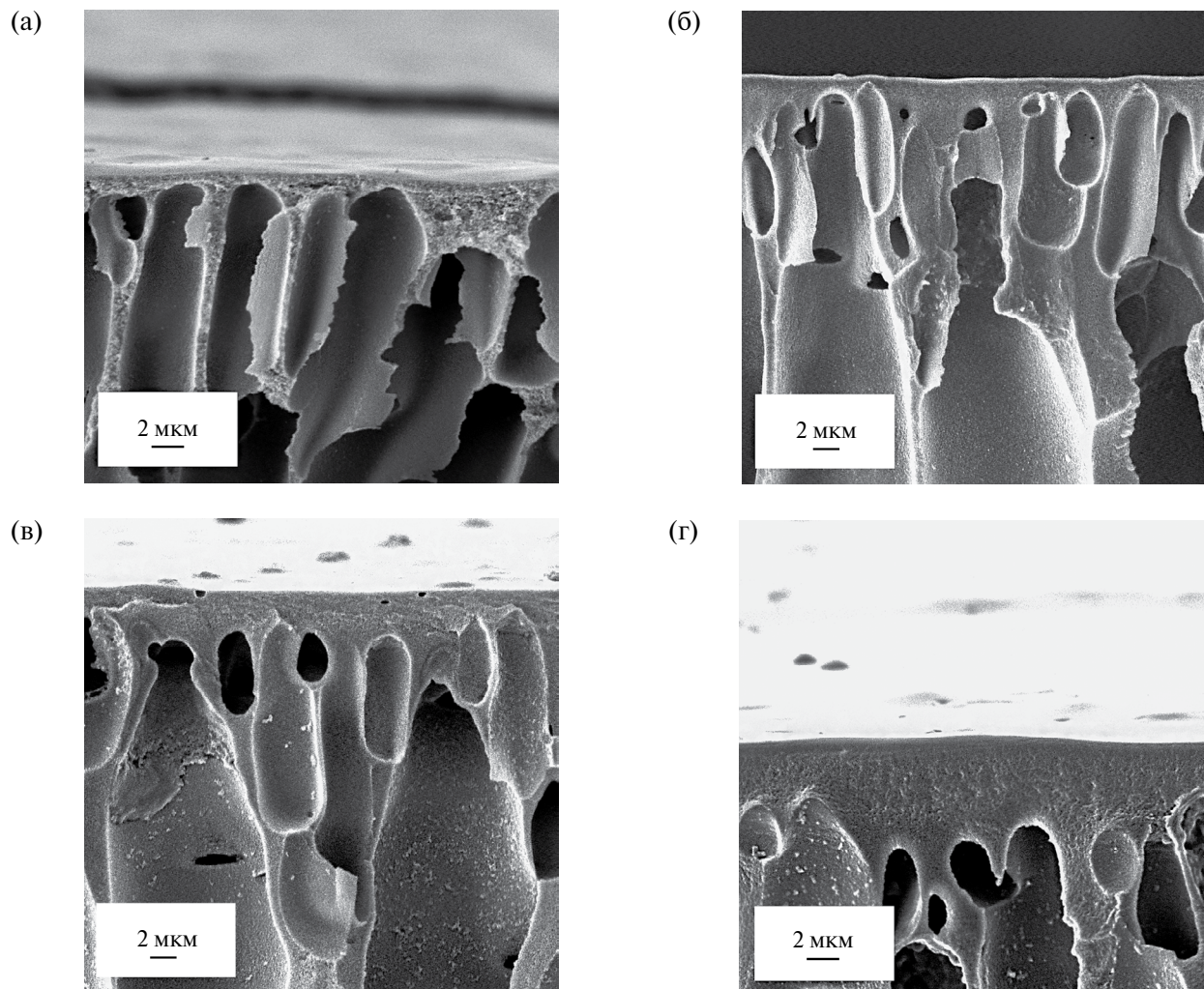


Рис. 2. СЭМ-микрофотографии фрагментов поперечных сечений ПАН мембран в зависимости от концентрации ПАК в ФР: а – ПАН-0-0, б – ПАН-0.05-0, в – ПАН-0.1-0, г – ПАН-0.2-0.

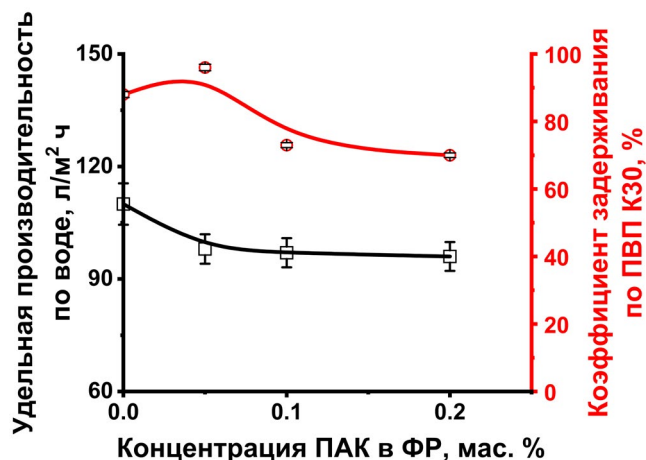


Рис. 3. Транспортные свойства ультрафильтрационных ПАН мембран в зависимости от концентрации ПАК в ФР.

70–73% (рис. 3). Данное явление, вероятно, можно объяснить микрогетерогенностью ФР, что вызывает формирование селективного слоя с большим размером пор и с большей толщиной, что и приводит к снижению как удельной производительности, так и задерживающей способности мембран по ПВП К30 (рис. 3). Помимо этого, сравнение коэффициентов задерживания позволяет также сделать вывод, что средний размер пор селективного слоя увеличивается.

На втором этапе изучали влияние добавки катионного полиэлектролита ПЭИ в ОВ на структуру и транспортные свойства ультрафильтрационных ПАН мембран. На рис. 4 представлены СЭМ-микрофотографии фрагментов поперечных сечений полученных ПАН/ПЭИ мембран.

Использование водных растворов ПЭИ в качестве ОВ при получении ультрафильтрационных мембран также приводит к смещению макропустот от поверхности селективного слоя к нижней

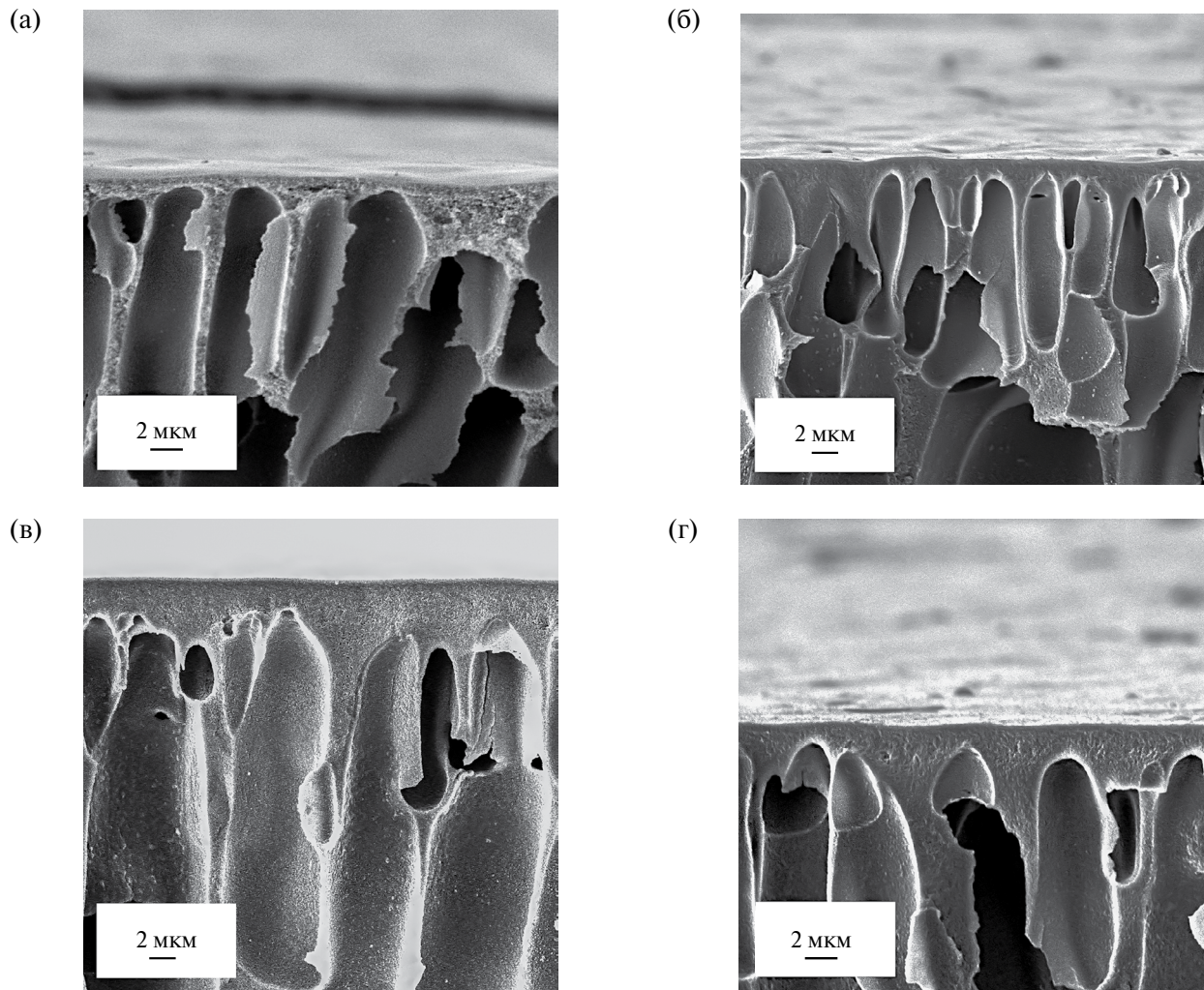


Рис. 4. СЭМ-микрофотографии фрагментов поперечных сечений ПАН мембран, полученных с использованием различных ОВ: а — ПАН-0-0, б — ПАН-0-0.1, в — ПАН-0-0.3, г — ПАН-0-0.5.

стороне мембраны (рис. 4). Так, при концентрации ПЭИ в ОВ 0.5% толщина селективного слоя возрастает в три раза и составляет 1,4 мкм. Такое уплотнение структуры мембран также связано с замедлением кинетики осаждения вследствие повышения вязкости ОВ: при 25°C кинематическая вязкость воды составляет 0.90 мм²/с, а 0.5 мас. % водного раствора ПЭИ – 0.985 мм²/с. Замедление кинетики фазового разделения приводит к формированию мембраны в более равновесных условиях, при этом формируется более пористый селективный слой.

Показано, что поверхностная модификация ПАН мембран с помощью ПЭИ привела к повышению гидрофильности поверхности мембран в большей степени по сравнению с объемной модификацией путем введения ПАК: угол смачивания поверхности по воде снизился с 41 до 25° для ПАН-0-0 и ПАН-0-0.5 мембран соответственно (табл. 2). Более эффективная гидрофилизация ПАН мембран в случае их получения при использовании в качестве ОВ водных растворов ПЭИ обусловлена иммобилизацией макромолекул полиэлектролита преимущественно в селективном слое мембран [29, 31].

Установлено, что использование водных растворов ПЭИ в качестве ОВ приводит к значительному повышению гидравлической проницаемости ПАН мембран (таблица 2). Так, мембрана ПАН-0-0.1 характеризуется удельной производительностью 233 л/м² ч, что более чем в 2 раза превышает производительность немодифицированной мембраны ПАН-0-0. Дальнейшее повышение концентрации полиэлектролита в ОВ также приводит к увеличению удельной производительности до 256 и 294 л/м² ч для мембран ПАН-0-0.3 и ПАН-0-0.5 соответственно. При этом для мембран ПАН-0-0.3 и ПАН-0-0.5 наблюдается снижение коэффициента задерживания по ПВП К30 до 91 и 82% соответственно, по сравнению с 88% для мембраны ПАН-0-0 и 96% для мембраны ПАН-0-0.1 (таб. 2). Данные зависимости транспортных свойств мембран отличаются от описанных в литературе ранее. Так, при использовании в качестве ОВ ванны водных растворов ПВС, ПВП К90, ПАК с различной молекулярной массой и других полиэлектролитов

в работах [13, 29–33] наблюдали обратную зависимость изменения транспортных свойств мембран на основе полисульфона или полиэфирсульфона: с увеличением концентрации водорастворимого полимера в ОВ производительность мембран по воде уменьшалась, а коэффициент задерживания возрастал. Это является результатом формирования более плотного селективного слоя и уменьшения размера пор и пористости селективного слоя за счет иммобилизации полимерного компонента ОВ на поверхности селективного слоя. Причиной выявленных в данной работе закономерностей является то, что используемый ПЭИ является сильно разветвленным полимером, локализация которого на поверхности образующегося при фазовом разделении селективного слоя приводит к его разрыхлению и, как следствие, к увеличению гидравлической проницаемости мембран.

На следующем этапе исследовали влияние совместной модификации ПАН мембран посредством введения ПАК в ФР и использования водных растворов ПЭИ в качестве ОВ. В данном случае при взаимодействии слабой кислоты (ПАК) и слабого основания (ПЭИ) возможно образование ПЭК на поверхности селективного слоя.

На рис. 5 представлены СЭМ-микрофотографии фрагментов поперечных сколов ультрафильтрационных ПАН мембран, полученных путем совместной модификации посредством введения ПАК в ФР и ПЭИ в ОВ на примере серии ПАН-0.1. Установлено, что структура мембран, как и в предыдущих случаях, уплотняется. Это проявляется в переходе макропустот от селективного слоя вглубь структуры. При этом повышение концентраций ПАК и ПЭИ интенсифицирует обнаруженный эффект (рис. 5). Замедление кинетики осаждения приводит к формированию мембран методом инверсии фаз в более равновесных условиях.

Установлено, что введение ПАК в ФР и ПЭИ в ОВ приводит к значительной гидрофилизации поверхности мембран. Как было упомянуто ранее, модификация ПАН мембран по отдельности с помощью ПАК приводит к снижению угла смачивания до 35–36°, а ПЭИ – до 25–35°. Совместная модификация ПАН мембран с помощью ПАК и ПЭИ

Таблица 2. Транспортные характеристики и углы смачивания ПАН мембран в зависимости от состава ОВ

Мембрана	Состав ОВ	Удельная производительность по воде, л/м ² ч	Коэффициент задерживания по ПВП К30, %	Угол смачивания по воде, °
ПАН-0-0	вода	110	88	41
ПАН-0-0.1	0.1 мас. % раствор ПЭИ	233	96	35
ПАН-0-0.3	0.3 мас. % раствор ПЭИ	256	91	29
ПАН-0-0.5	0.5 мас. % раствор ПЭИ	294	82	25

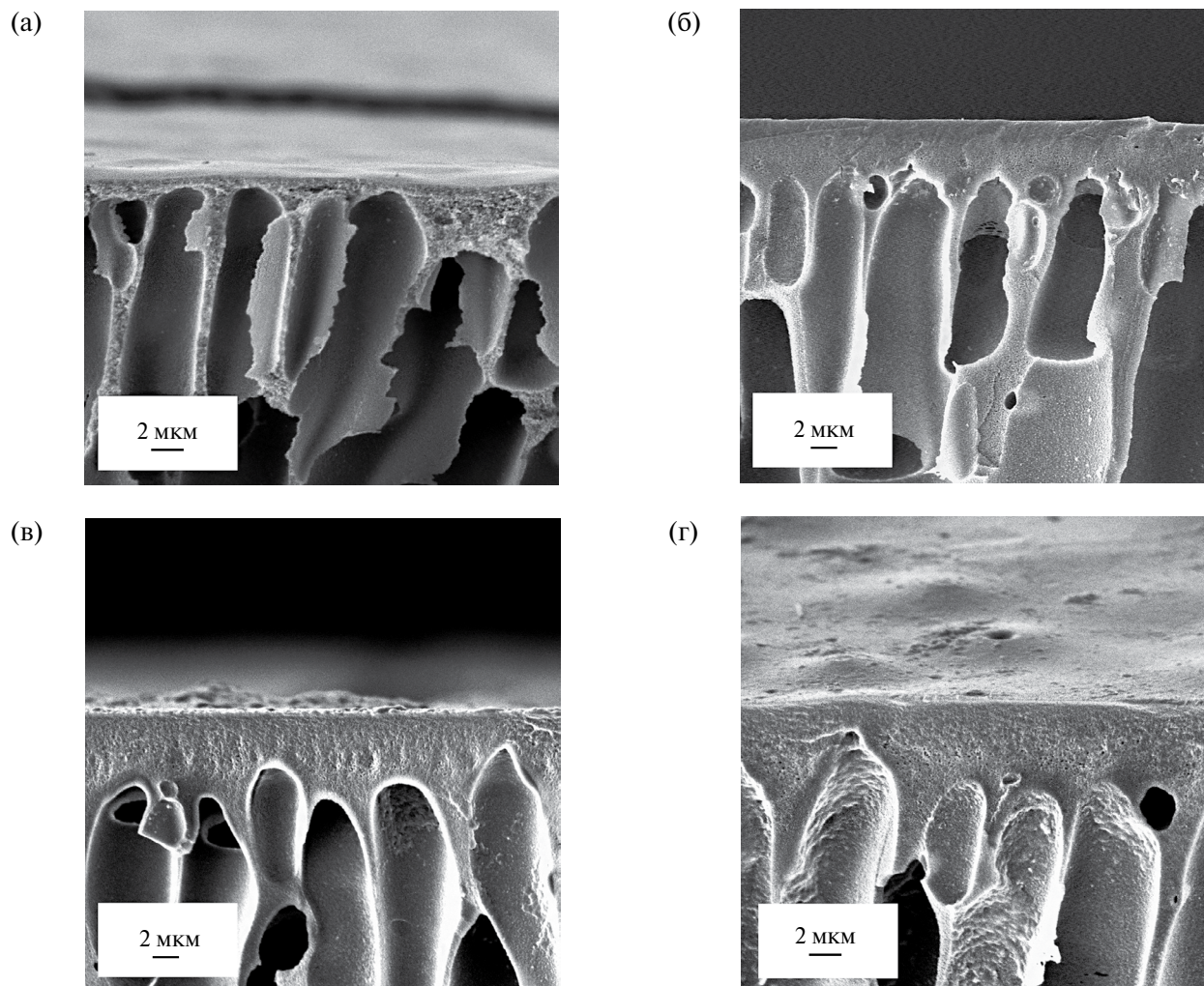


Рис. 5. СЭМ-микрофотографии фрагментов поперечных сечений мембран на основе ПАН: а – ПАН-0-0, б – ПАН-0.1-0.1, в – ПАН-0.1-0.3, г – ПАН-0.1-0.5.

привела к существенно большей гидрофилизации поверхности модифицированных мембран. Так, для мембран ПАН-0.2-0.3 и ПАН-0.2-0.5 угол смачивания составил 17° и 15° соответственно (рис. 6). Более выраженная гидрофилизация поверхности при совместной модификации ПАН мембран с помощью ПАК и ПЭИ обусловлена, по-видимому, формированием ПЭК, что приводит к иммобилизации большего количества макромолекул ПЭИ в матрице мембраны, а также препятствует вымыванию ПАК из мембраны.

На рис. 7 представлена зависимость удельной производительности по воде и коэффициента задерживания по ПВП К30 ПАН мембран. Установлено, что удельная производительность по воде мембран, модифицированных ПАК, снижается вне зависимости от состава ОВ (рис. 7а). Выявлено изменение характера зависимости удельной производительности при увеличении концентрации ПЭИ в ОВ для мембран без добавок ПАК в ФР (серия

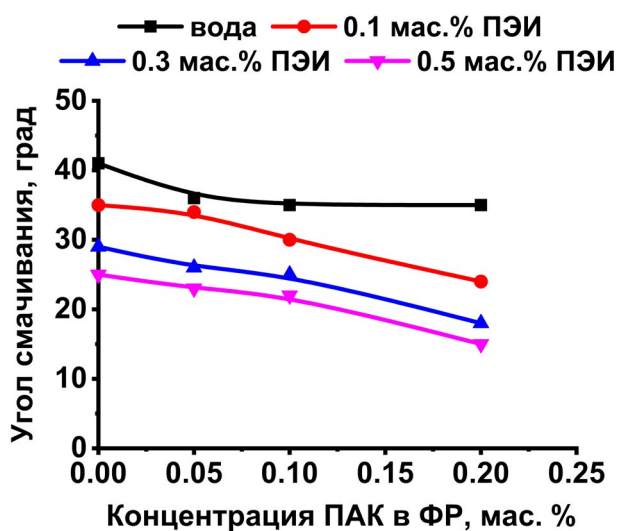


Рис. 6. Зависимость угла смачивания ПАН мембран по воде от концентраций ПАК в ФР и ПЭИ в ОВ.

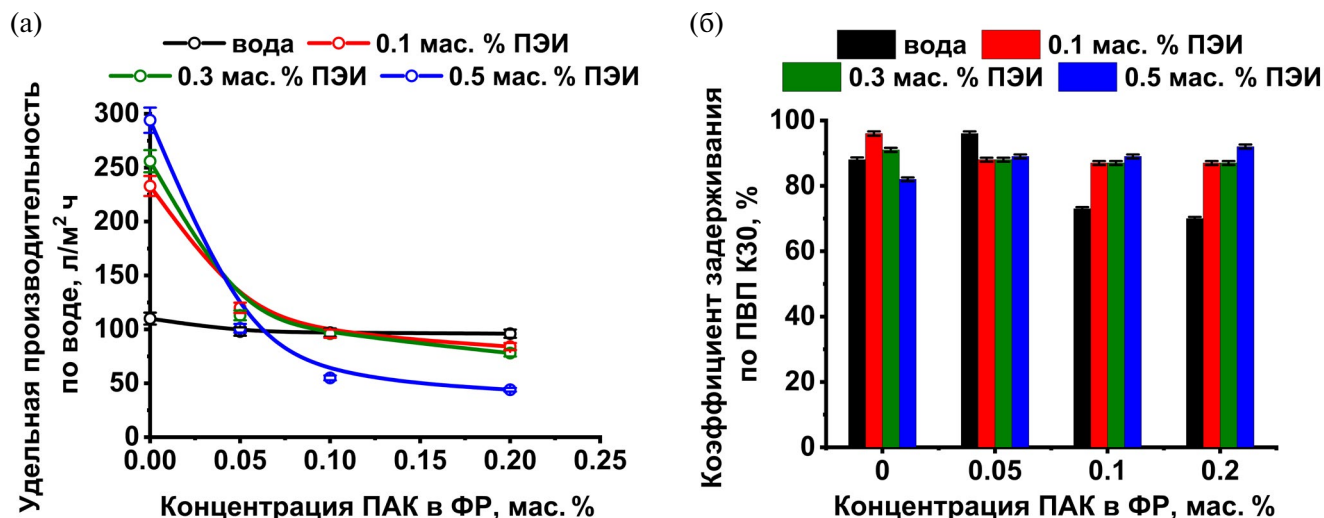


Рис. 7. Удельная производительность по воде (а) и коэффициент задерживания по ПВП К30 (б) ультрафильтрационных ПАН мембран в зависимости от концентраций ПАК в ФР и ПЭИ в ОВ.

мембран ПАН-0-0, ПАН-0-0.1, ПАН-0-0.3, ПАН-0-0.5) и мембран с добавками ПАК в ФР (рис. 7а). В первом случае при увеличении концентрации ПЭИ в ОВ удельная производительность мембран увеличивается, что, как было обсуждено ранее, обусловлено разрыхлением селективного слоя вследствие иммобилизации разветвленного ПЭИ. Во втором случае — удельная производительность ПАН/ПАК мембран уменьшается при увеличении концентрации ПЭИ в ОВ. При совместной модификации ПАН мембран с помощью и ПАК, и ПЭИ, по-видимому, наблюдается два конкурирующих эффекта — разрыхление структуры мембраны за счет использования разветвленного ПЭИ и ее уплотнение посредством повышения вязкости ФР. Из анализа данных следует, что в данном случае превалирует второй эффект, который также сопровождается формированием ПЭК (ПАК-ПЭИ).

При этом для мембран, полученных с использованием водных растворов ПЭИ в качестве ОВ, снижение удельной производительности по воде более выражено при увеличении концентрации полиэлектролита в ОВ.

Такая зависимость, по-видимому, обусловлена формированием селективного слоя с меньшим размером пор вследствие повышения вязкости как ФР (рис. 1), так и ОВ, а также образованием ПЭК в результате реакции между слабым полиоснованием ПЭИ и слабой поликислотой ПАК.

Как было показано ранее, коэффициенты задерживания мембран ПАН-0-0.1, ПАН-0-0.3 и ПАН-0-0.5 по ПВП К30 составили 96, 91 и 82% (см. табл. 2), соответственно, в сравнении с 88% для мембраны ПАН-0-0 (табл. 2, рис. 7б). Выше было показано, что модификация мембран посредством введения ПАК в ФР привела к снижению коэффициента задерживания по ПВП К30 ультрафильтрационных

мембран, сформованных в дистиллированную воду, от 88 до 70% с максимумом задерживающей способности 96% для мембраны ПАН-0.05-0 (рис. 3, 7б). Для ультрафильтрационных ПАН мембран серии ПАН-0.05 наблюдалось снижение задерживающей способности от 96 до 88–89% при введении ПЭИ в ОВ (рис. 7б). Снижение коэффициента задерживания мембран, вероятно, обусловлено увеличением размера пор селективного слоя при общем снижении их количества при введении высокомолекулярных добавок, что сказывается также на удельной производительности. Показано, что ультрафильтрационные ПАН мембраны серий ПАН-0.1 и ПАН-0.2 характеризуются повышением коэффициента задерживания по ПВП К30 от 73 до 87–89% и от 70 до 87–92% соответственно, при повышении концентрации ПЭИ в ОВ (рис. 7б). Повышение коэффициента задерживания по ПВП К30 наряду со снижением удельной производительности при повышении концентрации добавок ПАК и ПЭИ свидетельствуют об уплотнении структуры ПАН мембран (рис. 5, 7). Стоит отметить, что введение ПАК в ФР вызывает снижение коэффициента задерживания по ПВП К30 для мембран, которые получены методом инверсии фаз в ОВ из воды, водных растворов 0.1 и 0.3 мас.% ПЭИ (рис. 7б). Напротив, использование в качестве ОВ 0.5 мас. % водного раствора ПЭИ при введении ПАК в ФР привело к улучшению селективности мембран по ПВП К30: коэффициент задерживания вырос от 82 до 92% (рис. 7б), что связано, по-видимому, с формированием ПЭК.

На рис. 8 представлена зависимость степени восстановления потока мембран после фильтрации раствора ПВП К30 от составов формовочного раствора и осадительной ванны. Показано, что три подхода к модификации ПАН мембран, описанные

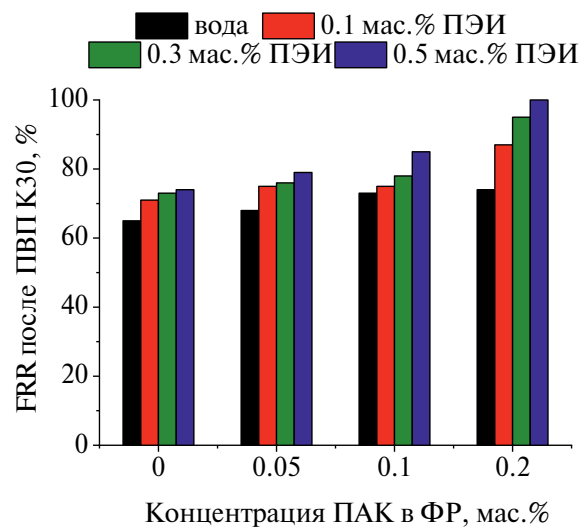


Рис. 8. Степень восстановления потока после фильтрации раствора ПВП К30 в зависимости от концентраций ПАК в ФР и ПЭИ в ОВ.

в данной работе, приводят к значительному улучшению степени восстановления потока после фильтрации раствора калибранта от 65 до 68–100% (рис. 8). Это является результатом повышения гидрофильности поверхности ультрафильтрационных мембран (рис. 6, табл. 2).

Изучены также транспортные свойства ультрафильтрационных ПАН мембран ПАН-0-0 и ПАН-0.2-0.5 при фильтрации модельных растворов ГК в водопроводной воде, моделирующих состав природной воды (табл. 3).

Таблица 3. Транспортные свойства ультрафильтрационных мембран ПАН-0-0 и ПАН-0.2-0.5 при фильтрации 0.05 мас. % раствора ГК

Мембрана	Удельная производительность, л/м ² ч	Коэффициент задерживания по ГК, %	FRR, %
ПАН-0-0	70	100	73
ПАН-0.2-0.5	40	100	80

Показано, что удельная производительность по ГК мембраны ПАН-0.2-0.5 снижается до 40 л/м² ч по сравнению с 70 л/м² ч для исходной ПАН-0-0 мембраны (табл. 3), вследствие уплотнения структуры. Коэффициенты задерживания по ГК для исследованных мембран ПАН-0-0 и ПАН-0.2-0.5 были высоки и составили 100%. Выявлено, что степень восстановления потока (FRR) мембраны ПАН-0.2-0.5 составляет 80%, что выше по сравнению с исходной ПАН-0-0 мембраной. Более низкие значения степени восстановления потока мембраны ПАН-0-0 после фильтрации ГК

обусловлены большим размером пор селективного слоя и, соответственно, более высокой удельной производительностью мембран, а также меньшей степенью гидрофильности поверхности. Таким образом, совместный метод модификации ультрафильтрационных ПАН мембран, заключающийся во введении ПАК в ФР и использовании водных растворов ПЭИ в качестве ОВ, позволил повысить гидрофильность поверхности, а также улучшить устойчивость поверхности мембран к загрязнению после фильтрации ГК.

В табл. 4 представлено сравнение транспортных свойств модифицированных ультрафильтрационных ПАН мембран, полученных в данном исследовании, и мембран, о которых сообщается в литературных источниках. Показано, что представленные в данной работе методы модификации приводят к гидрофилизации поверхности ПАН мембран в большей степени по сравнению с методами, представленными в литературе. При этом транспортные свойства разработанных в данной работе мембран близки либо превышают некоторые показатели мембран, опубликованных в литературе к настоящему времени.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены три подхода к модификации пористых ультрафильтрационных мембран на основе полиакрилонитрила, которые заключаются во введении ПАК с молекулярной массой 450 000 г/моль в ФР, в использовании 0.1–0.5 мас. % водных растворов ПЭИ с молекулярной массой 25 000 г/моль в качестве ОВ при получении мембран методом инверсии фаз, а также сочетания этих двух подходов, что сопровождалось формированием ПЭК. Рассмотренные подходы к модификации ПАН мембран позволили значительно снизить угол смачивания поверхности по воде с 41° (немодифицированная мембрана) до 15–36°.

Установлено, что модификация ПАН мембран с помощью ПАК привела к незначительному снижению удельной производительности по воде со 110 до 96 л/м² ч, в то время как использование водных растворов ПЭИ в качестве ОВ при получении ПАН мембран вызвало увеличение проницаемости более чем в 2 раза (до 294 л/м² ч) по сравнению с немодифицированной ПАН мембраной. Совместный метод модификации ПАН мембран посредством введения ПАК в ФР и ПЭИ в ОВ обусловил снижение удельной производительности до 44 л/м² ч, что являлось следствием замедления кинетики фазового разделения и формирования более плотного селективного слоя. Установлено, что разработанные в рамках совместного метода модификации ультрафильтрационные мембраны обладают значительно более высокой степенью восстановления потока после фильтрации модельного

Таблица 4. Транспортные свойства ультрафильтрационных ПАН мембран, полученных в данной работе, в сравнении с литературными данными

Способ модификации	Угол смачивания, °	Удельная производительность по воде, л/м ² ч	Коэффициент задерживания, %	FRR, %	Источник
Введение ПАК 450 000 г/моль в ФР	35–36	96–98	70–96	68–74 (ПВП К30)	Данная работа
Введение ПЭИ 25 000 г/моль в ОВ	25–35	233–294	82–96	71–74 (ПВП К30)	
Введение ПАК 450 000 г/моль в ФР и ПЭИ в ОВ	14–34	44–120	87–92	75–100 (ПВП К30) 80–100 (гуминовые кислоты)	
Гидролиз поверхности с помощью NaOH в режиме тупиковой фильтрации	55–68	—	49–92 (ЧСА)*	—	[53]
Гидролиз поверхности с помощью NaOH в режиме тупиковой фильтрации с последующей обработкой HCl	54–66	—	59–85 (ЧСА)	—	
Добавка ПВДФ-ПВП К30-МУНТ в ФР	52–60	265–380	98–99 (ЧСА)	82–90 (ЧСА)	[54]
Внесение наночастиц TiO ₂ в ФР	32	679–977	~99 (ЧСА)	77 (ЧСА)	[3]
Внесение микрочастиц TiO ₂ в ФР	32	371–552		88 (ЧСА)	
Формирование селективного слоя на основе TiO ₂	33	807–892		74 (ЧСА)	
Введение частиц ZIF-8 @GO-APTES в ФР	26	101	96 (метил-оранжевый)	94 (метил-оранжевый)	[4]
Вымачивание мембраны в этаноламин	—	77–100	—	83 (ЧСА)	[5]

* Человеческий сывороточный альбумин.

раствора ПВП К30, а также более высокими значениями FRR после фильтрации растворов ГК при коэффициенте задерживания 100%. Таким образом, ультрафильтрационные мембраны, полученные в рамках совместного метода модификации с помощью ПАК и ПЭИ, обладают значительно более высокой устойчивостью поверхности к загрязнению.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (договор № Х23КИ-024).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang S., Yin L., Dai J., Chen P., Liu Z., Zhao X., Chen C., Zhou H. // J. Environmental Chemical Engineering. 2023. Vol. 11. № 6. P. 111464.
2. Yu H., Cao Y., Kang G., Liu Z., Kuang W., Liu J., Zhou M. // J. Applied Polymer Science. 2015. Vol. 132. P. 41870.
3. Zhao Y., Liao Y., Lai G. S., Yin Y., Wang R. // J. Membrane Science. 2023. Vol. 685. P. 121908.
4. Dmitrenko M., Ljamin V., Kuzminova A., Mazur A., Lahderanta E., Ermakov S., Penkova A. // Polymers. 2020. Vol. 12. P. 864.
5. Ahmad T., Guria C., Mandal A. // J. Industrial and Engineering Chemistry. 2020. Vol. 90. P. 58–75.
6. Penkova A.V., Dmitrenko M.E., Ermakov S.S., Toikka A.M., Roizard D. // Environmental Science and Pollution Research. 2018. Vol. 25. P. 20354–20362.

7. Wardani A.K., Ariono D., Subagio, Wenten, I.G. // *Polymers for Advanced Technologies*. 2019. Vol. 30. P. 1148–1155.
8. Gryta M., Woźniak P. // *Desalination*. 2024. Vol. 574. P. 117254.
9. Plisko T.V., Burts K.S., Bilydukevich A.V. // *Membranes*. 2022. Vol. 12. P. 724.
10. Otvagina K.V., Penkova A.V., Dmitrenko M.E., Kuzminova A.I., Sazanova T.S., Vorotyntsev A.V., Vorotyntsev I.V. // *Membranes*. 2019. Vol. 9. P. 38.
11. Koh E., Cho N., Park H.M., Lee Y.T. // *J. Water Process Engineering*. 2023. Vol. 55. P. 104094.
12. Zhang Y., Tong X., Zhang B., Zhang C., Zhang H., Chen Y. // *J. Membrane Science*. 2018. Vol. 548. P. 32–41.
13. Lu Q., Li N. // *J. Environmental Chemical Engineering*. 2021. Vol. 9. P. 106431.
14. Wagner A., Ferraria A.M., Do Rego A.M., Mateus M., Azevedo A.M. // *J. Chemical Technology & Biotechnology*. 2019. Vol. 94. P. 3548–3558.
15. Plisko T.V., Penkova A.V., Burts K.S., Bilydukevich A.V., Dmitrenko M.E., Melnikova G.B., Atta R.R., Mazur A.S., Zolotarev A.A., Missyul A.B. // *J. Membrane Science*. 2019. Vol. 580. P. 336–349.
16. Gayatri R., Yuliwati E., Fizal A.N.S., Zailani M.Z., Jaafar J., Zulkifli M., Taweeprada W., Yahaya A.N.A. // *Materials Today: Proceedings*. 2024. Vol. 96. P. 1–5.
17. Kim D. Y., Kim M., Jeon S., Lee J., Park H., Park Y. I., Park S.J., Lee J.H. // *J. Membrane Science*. 2023. Vol. 688. P. 122114.
18. Bubela H., Konovalova V., Kujawa J., Kolesnyk I., Burban A., Kujawski W. // *Separation and Purification Technology*. 2023. Vol. 325. P. 124573.
19. Bilydukevich A., Hliavitskaya T., Melnikova G. // *J. Membrane Science and Research*. 2021. Vol. 7. P. 45–54.
20. Bilydukevich A.V., Hliavitskaya T.A., Nevar T.N. // *Membranes and Membrane Technologies*. 2022. Vol. 4. P. 195–205.
21. Younas H., Bai H., Shao J., Han Q., Ling Y., He Y. // *J. Membrane Science*. 2017. Vol. 541. P. 529–540.
22. Ahmad A.L., Majid M.A., Ooi B.S. // *Desalination*. 2011. Vol. 268. P. 266–269.
23. Zhu L.J., Zhu L.P., Jiang J.H., Yi Z., Zhao Y.F., Zhu B.K., Xu Y.Y. // *J. Membrane Science*. 2014. Vol. 451. P. 157–168.
24. Zhang L., Meng Z., Zang S. // *J. Environmental Sciences*. 2015. Vol. 31. P. 194–202.
25. Sharma M., Alves P., Gando-Ferreira L.M. // *J. Water Process Engineering*. 2023. Vol. 52. P. 103487.
26. Kuzminova A., Dmitrenko M., Dubovenko R., Puzikova M., Mikulan A., Korovina A., Koroleva A., Selyutin A., Semenov K., Su R., Penkova A. // *Polymers*. 2024. Vol. 16. P. 1236.
27. Liu N.J., Yu J.Y., Chen X.Y., Liu L.F. // *J. Membrane Science*. 2024. Vol. 702. P. 122796.
28. Emonds S., Kamp J., Viernmann R., Kalde A., Roth H., Wessling M. // *J. Membrane Science*. 2022. Vol. 644. P. 120100.
29. Burts K.S., Plisko T.V., Bilydukevich A.V., Rodrigues G., Sjölin M., Lipnizki F., Ulbricht M. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2022. Vol. 632. P. 127742.
30. Burts K.S., Plisko T.V., Sjölin M., Rodrigues G., Bilydukevich A.V., Lipnizki F., Ulbricht M. // *Materials*. 2022. Vol. 15. P. 359.
31. Plisko T., Burts K., Penkova A., Dmitrenko M., Kuzminova A., Ermakov S., Bilydukevich A. // *Polymers*. 2023. Vol. 15. P. 1664.
32. Plisko T.V., Bilydukevich A.V., Burts K.S., Ermakov S.S., Penkova A.V., Kuzminova A.I., Dmitrenko M.E., Hliavitskaya T.A., Ulbricht M. // *Polymers*. 2020. Vol. 12. P. 1017.
33. Plisko T.V., Bilydukevich A.V., Burts K.S., Hliavitskaya T.A., Penkova A.V., Ermakov S.S., Ulbricht M. // *Membranes*. 2020. Vol. 10. P. 264.
34. Юшкин А.А., Бальнин А.В., Небеская А.П., Ефимов М.Н., Бахтин Д.С., Баскаков С.А., Канатьева А.Ю. // *Мембраны и мембранные технологии*. 2023. Т. 13, № 4. С. 331–344.
35. Dmitrenko M., Kuzminova A., Zolotarev A., Markelov D., Komolkin A., Loginova E., Plisko T., Burts K., Bilydukevich A., Penkova A. // *Separation and Purification Technology*. 2022. Vol. 286. P. 120500.
36. Юшкин А.А., Ефимов М.Н., Васильев А.А., Иванов В.И., Богданова Ю.Г., Должикова В.Д., Карпачева Г.П., Бондаренко Г.Н., Волков А.В. // *Высокомолек. Соед. А*. 2017. Т. 59, №6. С. 548–558.
37. Zhang B., Wang D., Wu Y., Wang Z., Wang T., Qiu J. // *Desalination*. 2015. Vol. 357. P. 208–214.
38. Dmitrenko M., Zolotarev A., Plisko T., Burts K., Lamin V., Bilydukevich A., Ermakov S., Penkova A. // *Membranes*. 2020. Vol. 10. P. 153.
39. Бурть Е.С., Плиско Т.В., Прохорович В.Г., Мельникова Г.Б., Иванец А.И., Бильдюкевич А.В. // *Мембраны и мембранные технологии*. 2022. Т. 126 № 2. С. 116–126.
40. Burts K.S., Plisko T.V., Bilydukevich A.V., Li G., Kujawa J., Kujawski W. // *Chemical Engineering Research and Design*. 2022. Vol. 182. P. 544–557.
41. Burts K.S., Plisko T.V., Prozorovich V.G., Melnikova G.B., Ivanets A.I., Bilydukevich A.V. // *International Journal of Molecular Sciences*. 2022. Vol. 23. P. 7215.
42. Burts K., Plisko T., Dmitrenko M., Zolotarev A., Kuzminova A., Bilydukevich A., Ermakov S., Penkova A. // *Membranes*. 2022. Vol. 12. P. 653.

43. Putintseva M.N., Borisov I.L., Yushkin A.A., Kirk R., Budd P. M., Volkov A.V. // Key Engineering Materials. 2019. Vol. 816. P. 167–173.
44. Asadi A., Nazari S., Gholami F., Dolatshah M. // J. Water Process Engineering. 2023. Vol. 52. P. 103562.
45. Parashuram K., Maurya S.K., Rana H.H., Singh P.S., Ray P., Reddy A.V.R. // J. Membrane Science. 2013. Vol. 425. P. 251–261.
46. Modi A., Kasher R. // Water Research. 2024. Vol. 254. P. 121384.
47. Zhang L., Kong W., Lan X., Yang, N., Jiang B., Zhang L., Wang R. // J. Membrane Science. 2024. Vol. 706. P. 122958.
48. Li S. L., Guan Y., Qin Y., Chen Y., Cheng D., Gong G., Hu Y. // Desalination. 2023. Vol. 549. P. 116354.
49. Yang X., Bai R., Cao X., Song C., Xu D. // Separation and Purification Technology. 2023. Vol. 316. P. 123769.
50. Ghadiri M. A., Beyranvand A., Morsali S. // Advances in Polymer Technology. 2022. Vol. 2022. P. 8988568.
51. Polisetti V., Ray P. // J. Applied Polymer Science. 2021. Vol. 138. P. 49606.
52. Jang W., Yun J., Park Y., Park I. K., Byun H., Lee C. H. // Polymers. 2020. Vol. 12. P. 2441.
53. Lohokare H.R., Kumbharkar S.C., Bhole Y.S., Kharul U.K. // Journal of applied polymer science. 2006. Vol. 101. P. 4378–4385.
54. Ajibade T.F., Xu J., Tian H., Guan L., Zhang K. // Desalin. Water Treat. 2021. Vol. 224. P. 122–135.
55. Lekena N., Makhetha T.A., Moutloali R.M. // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2023. Vol. 11. P. 110883.
56. Qin Y., Yang H., Xu Z., Li F. // ACS omega. 2018. Vol. 3. P. 4231–4241.

Modification of Ultrafiltration Membranes Based on Polyacrylonitrile

K. S. Burts*, M. V. Krasnova, M. S. Makarava, A. L. Yaskevich, T. V. Plisko, E. A. Nazarov, A. V. Bilydukevich

State Scientific Institution “Institute of physical-organic chemistry of the National Academy of sciences of Belarus”, Minsk, Surganov st., 13, 220072

*e-mail: katyaburt@gmail.com

The effect of three techniques of modification of polyacrylonitrile (PAN) ultrafiltration membranes with polyelectrolytes was studied: (1) bulk modification by addition of polyacrylic acid (PAA) into the casting solution (CS), (2) surface modification by using aqueous solutions of polyethyleneimine (PEI) as a coagulation bath (CB), (3) combined modification by addition of PAA into the CS and using PEI solutions as CBs – on their structure and performance. In all three cases, modification with polyelectrolytes led to an effective hydrophilization of the surface of ultrafiltration membranes (the water contact angle decreased from 41 to 15–25°). It was found that bulk modification of PAN membranes with 0.2 wt. % PAA yielded the decrease of the water flux from 110 to 96 L/m² h. However, surface modification of PAN membranes using aqueous solutions of PEI as CBs resulted in the increase in water flux more than 2 times from 110 to 294 L/m² h. It was shown that the combined modification technique reduced the water flux of PAN membranes down to 44 L/m² h due to structure compaction, confirmed by scanning electron microscopy studies. It was revealed that the combined modification technique allowed to obtain ultrafiltration PAN membranes with a high degree of flux recovery ratio after filtration of model solutions of polyvinylpyrrolidone (73–100% compared to 65% for the reference PAN membrane) and humic acids (80% compared to 73% for the reference PAN membrane).

Keywords: ultrafiltration, polyacrylonitrile, coagulation bath, casting solution, polyacrylic acid, polyethyleneimine