

УДК 541(64+183)

## ПОВЕРХНОСТНАЯ МОДИФИКАЦИЯ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ ПОЛИАМИДНЫХ МЕМБРАН

© 2002 г. С. А. Праценко, А. Л. Яскевич, А. В. Бильдюкович,  
М. А. Мовчанский

Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларусь  
220072 Минск, ул. Сурганова, 13

Поступила в редакцию 23.07.2001 г.  
Принята в печать 28.01.2002 г.

Модификация ультрафильтрационных мембран МИФИЛ на основе ароматического полиамида осуществлена двумя способами: осаждением полизелектролитного комплекса из водных растворов на поверхности мембраны в режиме ультрафильтрации (контролируемая забивка) или адсорбции с последующей фиксацией осажденного слоя; формированием селективного слоя мембран методом межфазной поликонденсации на поверхности мембраны. Исследовано влияние различных технологических параметров на функциональные свойства композитных мембран. Показано, что на основе одной матрицы-подложки возможно получение целого ряда модифицированных мембран, сильно различающихся по своим селективным свойствам.

Нетрадиционные области применения мембранных технологий в промышленности требуют расширения ассортимента мембран, разработки новых материалов и технологий, которые позволили бы производить мембранные с адеquateными механическими и транспортными свойствами. Наиболее интересны мембранные, по селективным свойствам находящиеся в области между ультрафильтрацией и обратным осмосом. К мембранам такого типа относятся нанофильтрационные мембранны (НФМ), для которых, в отличие от нефракционирующих обратноосмотических мембран, характерна высокая производительность при низком давлении (0,5–2 МПа) и повышенная селективность по многозарядным ионам. Одним из наиболее привлекательных методов получения мембран с улучшенными характеристиками является поверхностная модификация ультрафильтрационной мембраны (УФМ), т.е. формирование дополнительного селективного слоя [1, 2]. При этом транспортные характеристики композитных мембран часто сильно отличаются от характеристик аналогов, полученных методом инверсии фаз. В частности, одной из основных проблем мембранных технологий является уменьшение производительности мембран в результате их загрязнения в процессе эксплуатации из-за физико-

химических взаимодействий компонентов разделяемых смесей с рабочей поверхностью мембраны. Направленное изменение структуры и физико-химических свойств мембранообразующего материала (например, гидрофилизация поверхности или приданье ей заряда) позволяет повысить устойчивость мембран к загрязнению и упростить их регенерацию, обеспечив тем самым более высокие показатели процесса мембранныго разделения [3, 4].

В настоящей работе исследована возможность модификации ультрафильтрационных полиамидных мембран двумя способами: осаждением полимера из водных растворов на поверхности мембраны в режиме ультрафильтрации или адсорбции с последующей фиксацией осажденного слоя; формированием селективного слоя мембран методом межфазной поликонденсации.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных мембран для модификации использовали ультрафильтрационные мембранны МИФИЛ (ТУ РБ 14742403.001-96, изготовитель – ООО “Мифил”, Минск) на основе полифениленфталамида, представляющего собой статистический сополимер *m*-фенилендиамина (50 мол. %) с хлорангидридами изо- и терефталевой кислот (30 и 20 мол. % соответственно).

E-mail: uf@ifoch.bas-net.by (Праценко Светлана Анатольевна).

Для изучения влияния химической природы и заряда УФМ-подложки на свойства НФМ были специально изготовлены экспериментальные мембранны МИФИЛ ПА: мембрана ПА-100(–) на основе продукта сополиконденсации натриевой соли 4,4'-диаминодифениламина-2-сульфокислоты (8 мол. %) и *m*-фенилендиамина с хлорангидридом изофтальевой кислоты, а также мембрана ПА-100(+), полученная из смеси полифенилизофталамида с 5% сopolимера акрилонитрила (70 мол. %) с диметилдиаллил-аммонийхлоридом (30 мол. %).

Кроме того, в качестве матрицы-подложки использовали микрофильтрационные мембранны МИФИЛ на основе капрона. Характеристики исходных мембран приведены в табл. 1.

Для модификации УФМ использовали специально синтезированные образцы полиэлектролитов: поли[N-(2-аминоэтил)акриламид] (ПАЭАА) ( $M_w = 1.6 \times 10^5$ ,  $M_w/M_n = 1.5$ ) и полистиролсульфоновую кислоту (ПССК) ( $M_w = 3.0 \times 10^5$ ,  $M_w/M_n = 1.8$ ). Концентрацию растворов полиэлектролитов задавали в пределах 0.000001–0.01 г-экв/л. Оптическую плотность определяли с помощью фотоэлектрического колориметра-нефелометра ФЭК-56, длина волны 582 нм, толщина слоя – 10 мм.

Процесс модификации мембранны ПЭК включал следующие стадии. Исходную УФМ, помещенную в ячейку, или кассетный элемент в держателе, промывали водой в течение 3–5 мин, затем ее обрабатывали раствором ПАЭАА ( $\rho = 0\text{--}0.5$  МПа, скорость перемешивания  $10 \pm 1 \text{ с}^{-1}$ ), отмывали водой, обрабатывали раствором ПССК и опять промывали водой. Изучение фильтрационных характеристик модифицированных таким образом мембран проводили аналогично УФМ.

Для модификации поверхности полiamидной мембранны методом межфазной поликонденсации использовали хлорангидриды изо- и терефталевой кислот, тримезоилхлорид и 1,6-гексаметилендиизоцианат, а также следующие ди- и полiamиды: ПАЭАА, полиэтиленимин, полиэтиленполиамины различной ММ (включая ди- и тримеры), пиперазин, фенилендиамины, продукты модификации сopolимера акрилонитрила, винилхлорида и стиролсульфоната натрия этилендиамином (нитрон-М), диэтилентриамином (нитрон-М/ДЭТА) или триэтилентетраамином (нитрон-М/ТЭТА).

Получение НФМ в лабораторных условиях осуществляли следующим образом. УФМ импрегнировали в водном растворе амина, убирали его излишек с помощью полимерного валика, приводили в контакт с раствором хлорангидрида в четыреххлористом углероде (квалификации ч.)

Таблица 1. Характеристики мембран МИФИЛ [5]

Тип мембранны МИФИЛ	$J_0$		НММП*	Точка пузырька, кПа
	л/м <sup>2</sup> ч	мл/см <sup>2</sup> мин		
ПА-100	100–200	–	100000	–
ПА-100(+)	180–300	–	100000	–
ПА-100(–)	140–2000	–	100000	–
ПА-20	50–100	–	20000	–
ПА-10	20–40	–	10000	–
ПА-0.45	–	10–30	–	250
ПА-0.2	–	15–20	–	380
ПА-0.1	–	8–10	–	600

\* НММП – номинальный молекулярно-массовый предел отсечки, представляющий собой ММ глобулярного белка, задерживаемого мембраной не менее, чем на 95%.

и высушивали на воздухе в течение 24 ч. Использованный лабораторный метод, несмотря на его простоту, обеспечивал получение мембран с воспроизводимыми характеристиками.

Гидравлическую проницаемость  $J$  и селективность  $R$  УФМ определяли на мембранным фильтре с радиальным перемешиванием ФМ02-200. Эффективная площадь мембранны 25 см<sup>2</sup>, объем ячейки – 200 мл. Давление в системе поддерживали с помощью сжатого азота. Скорость перемешивания растворов составляла 7–10 с<sup>–1</sup>.

Для калибровки мембран использовали сахарозу ("Reanal", Венгрия,  $M = 342.3$ ), фракции ПЭГ со средней ММ от 300 до 3000 ("Loba Fienchemie", Австрия). Концентрация растворов составляла 0.3%. Калибраторами глобулярной структуры служили витамин В<sub>12</sub> ( $M = 1355.4$ ) и белки: лизоцим ("Reanal", Венгрия,  $M = 14.2 \times 10^3$ ), яичный альбумин ( $M = 4.5 \times 10^4$ ) и бычий сывороточный альбумин (БСА) ( $M = 6.8 \times 10^4$ ). Концентрация белков в растворах составляла 0.01%, витамина В<sub>12</sub> – 0.002%. Растворы калибраторов готовили на микрофильтрованной дистиллированной воде (фильтр 0.2 мкм, МИФИЛ). Белки растворяли в фосфатном буферном растворе с pH 6.0 и ионной силой 0.1. Для предотвращения бактериального загрязнения ко всем тестовым растворам добавляли азид натрия (0.0001%). Концентрацию белков в растворах находили по оптической плотности при 280 нм, витамина В<sub>12</sub> – полосы 540 нм, концентрации рас-

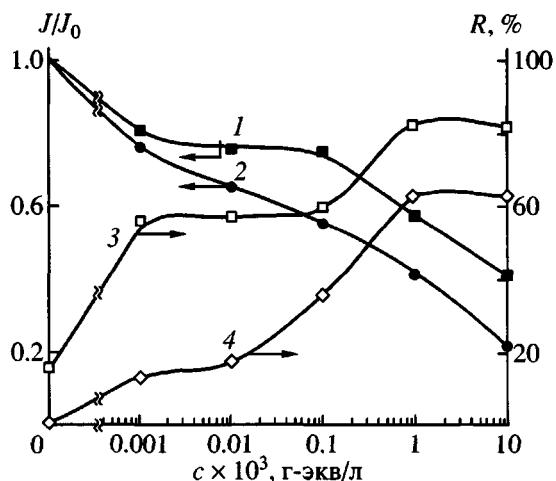


Рис. 1. Зависимость относительной проницаемости модифицированных мембран (1, 2) и задерживающей способности (3, 4) по ПЭГ-3000 от концентрации ПАЭАА. 1, 3 – ПА-20, 2, 4 – ПА-100.

тволов сахарозы и ПЭГ – посредством дифференциальной рефрактометрии.

Фильтрационные характеристики НФМ определяли на испытательном стенде, включающем ячейку проточного типа, плунжерный насос и гидроаккумулятор. Линейная скорость потока в ячейке составляла 1.2 м/с, рабочее давление изменили в диапазоне 0.5–1.5 МПа.

Для калибровки НФМ использовали растворы хлорида натрия и сульфата магния. Концентрацию солей в растворе измеряли с помощью ион-селективных электродов ("АНАЛИЗ-Х", Минск) на иономере И-130М по стандартным методикам [6].

Порометрические исследования УФМ проводили модифицированным гидродинамическим методом, описанным в работе [7].

Степень необратимого загрязнения мембран вычисляли как  $F_d = 1 - (J/J_0)$ , где  $J_0$  и  $J$  – потоки воды через мембрану, измеренные до и после ультрафильтрации. Перед определением  $J$  ячейку тщательно промывали микрофильтрованной водой для удаления обратимо сорбированного загрязнителя. Гидрофильность поверхности мембран оценивали по величине контактных углов  $\theta$  [8]. Перед измерениями  $\theta$  мембранны тщательно отмывали микрофильтрованной водой и сушили при 40°C.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Модификация мембран полиэлектролитными комплексами

Для модификации полиамидных ультрафильтрационных мембран в качестве модифицирующего

агента был выбран поли[N-(2-аминоэтил)] акрилат. Выбор этого полиэлектролита обусловлен ранее установленным фактом [9], что полиамидные мембранны в равновесных условиях обладают сильной адсорбционной способностью по отношению к макромолекулам ПАЭАА (порядка 350 мг/м² в течение 4–5 ч). В условиях конвективного подвода вещества к поверхности мембраны процесс модификации пористой структуры дополняется закупориванием пор и, в конечном счете, гелеобразованием на мемbrane.

Концентрационные зависимости задерживающей способности и относительной проницаемости мембран в результате взаимодействия с ПАЭАА в условиях ультрафильтрации иллюстрируют значительные изменения первоначальных свойств мембран в процессе модификации (рис. 1). Производительность монотонно уменьшается, а изменение задерживающей способности свидетельствует о наличии двух этапов модификации исходных мембран, первый из которых для концентраций  $0.001 \times 10^{-3}$ – $0.1 \times 10^{-3}$  г-экв/л связан с формированием адсорбционного слоя, а второй (концентрация выше  $0.1 \times 10^{-3}$  г-экв/л), вероятно, отражает процесс гелеобразования. Более четко этот процесс проявляется для тонкопористой мембраны ПА-20.

Иммобилизованный на мемbrane слой ПАЭАА не стабилен, может постепенно разрушаться или адсорбировать компоненты разделяемых систем. Для создания композитных мембран с контролируемыми характеристиками необходимо стабилизировать модифицирующий слой ПАЭАА.

С этой целью изучен процесс получения композитных мембран путем формирования на поверхности полиамидных мембран ПЭК при последовательном нанесении растворов полиэлектролитов с противоположными зарядами – ПАЭАА и ПССК.

Порометрические исследования исходной и модифицированных мембран показали (рис. 2), что в процессе модификации происходит как уменьшение эффективных размеров пор, так и сужение распределения пор по размерам. Основной вклад в эти изменения вносит обработка мембраны раствором ПАЭАА, что, как отмечено выше, вызвано сильным взаимодействием ПАЭАА с полиамидной матрицей. Дополнительное нанесение слоя ПССК приводит к образованию ПЭК на поверхности мембраны и дальнейшему уменьшению эффективных размеров пор.

Установлено, что способ формирования ПЭК (режим ультрафильтрации или адсорбции) оказывает сильное влияние на транспортные харак-

теристики модифицированных мембран (табл. 2). Мембранны обладали меньшей задерживающей способностью и большей проницаемостью, если хотя бы один из компонентов ПЭК наносили на поверхность мембраны в режиме адсорбции, а не фильтрацией раствора под давлением. Это закономерно, поскольку конвективный подвод вещества к поверхности мембраны приводит к локальному возрастанию концентрации у поверхности мембраны. Транспортные свойства композитных мембран, как и распределение пор по размерам, в основном определялись условиями нанесения ПАЭАА.

Варьирование концентраций полиэлектролитов при обработке мембран выявило некоторые особенности процесса образования ПЭК. Как показано на рис. 3, максимальные значения задерживающей способности и адекватное уменьшение проницаемости мембран наблюдали при определенном соотношении концентраций полиэлектролитов. Увеличение или уменьшение концентрации одного из компонентов приводят к падению задерживающей способности и увеличению проницаемости мембран. Причина этого явления, вероятно, в механизме образования ПЭК. Известно, что при смешении растворов противоположно заряженных полиэлектролитов наблюдается повышение оптической плотности раствора. Для каждой пары полиэлектролитов существуют определенные соотношения их концентраций, при которых комплексообразование и соответственно оптическая плотность раствора максимальны [10]. Подобные закономерности могут наблюдаться и при образовании ПЭК на поверхности мембраны. В самом деле, сопоставление данных рис. 3 и 4 подтверждает, что экстремальная зависимость транспортных характеристик модифицированных мембран от соотношения концентраций полиэлектролитов соответствует изменению оптической плотности при смешении растворов ПАЭАА и ПССК тех же концентраций. Таким образом, для получения мембран с максимальной задерживающей способностью эквивалентные концентрации полиэлектролитов должны быть приблизительно равными.

Композитное покрытие из ПЭК сравнительно устойчиво в области pH 4–9, что сопоставимо с устойчивостью ультрафильтрационных мембран на основе ацетата целлюлозы, но достаточно легко разрушается в щелочной среде (pH 12–14). Стабилизация ПЭК на мемbrane может быть достигнута путем дополнительной обработки композитной мембраны  $\gamma$ -излучением при дозе 2.0–8.0 Мрад. Интервал рабочих значений pH возрастает до 1–13, что позволяет отнести композитные мембранны к химически стойким.

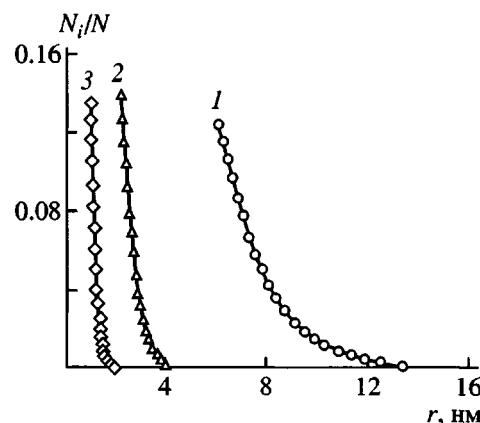


Рис. 2. Распределение по радиусам пор для исходной мембраны ПА-20 (1) и мембран, модифицированных ПАЭАА (2) и ПЭК (3).  $c_{\text{ПАЭАА}} = 0.01 \text{ г-экв/л}$ ,  $c_{\text{ПССК}} = 0.005 \text{ г-экв/л}$ .

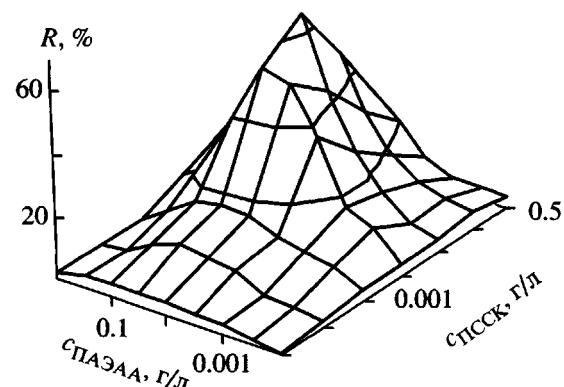


Рис. 3. Диаграмма зависимости задерживающей способности по сахарозе модифицированных мембран от концентраций ПАЭАА и ПССК.

Создание композитных мембран с регулируемыми характеристиками возможно также при нанесении на полиамидную мембрану одного или нескольких слоев ПАЭАА с последующей химической сшивкой бифункциональным агентом.

Таблица 2. Влияние режима обработки на характеристики композитных мембран ( $c_{\text{ПАЭАА}} = 0.01 \text{ г-экв/л}$ ,  $c_{\text{ПССК}} = 0.005 \text{ г-экв/л}$ )

ПАЭАА	ПССК	Давление нанесения ПЭК, МПа	$J_0, \text{ л/м}^2 \text{ ч}, (p = 0.1 \text{ МПа})$	Задержание $B_{12}, \%$
		( $p = 0.1 \text{ МПа}$ )		
0	0.1		43	32
0.1	0		20	79
0.1	0.1		12	94

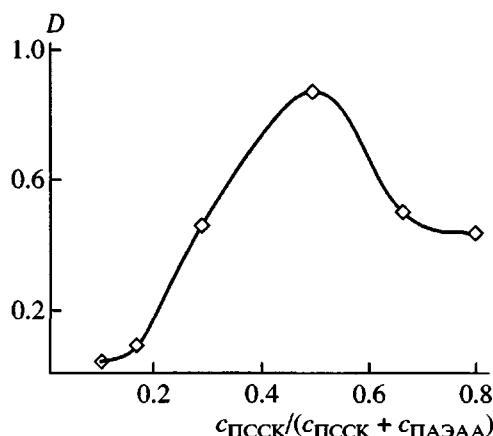


Рис. 4. Зависимость оптической плотности от соотношения концентраций ПАЭАА и ПССК в растворе.

В зависимости от условий проведения процесса и концентраций реагентов, таким способом получены композитные мембранны двух марок: ПА-5М и ПА-1М, тестовые характеристики которых приведены в табл. 3.

Кривые задержания белков и витамина  $B_{12}$  исходной и композитными мембранами (рис. 5) и диаграмма изменения степени загрязнения мембран в результате ультрафильтрации различных веществ (рис. 6) показывают, что композитные мембранны сочетают высокую селективность и способность противостоять загрязнению в процессе эксплуатации. Последнее можно объяснить как повышением гидрофильности композитных мембранны по сравнению с исходной полиамидной мембраной (табл. 3), так и стерическими затруднениями для проникновения молекул загрязнителя внутрь пористой структуры мембранны, поскольку более плотная мембрана ПА-1М не загрязняется в процессе ультрафильтрации.

Таким образом, композитные мембранны показывают ряд преимуществ перед обычными УФМ. Это, прежде всего, — повышенная задерживающая способность и устойчивость к загрязнению за-

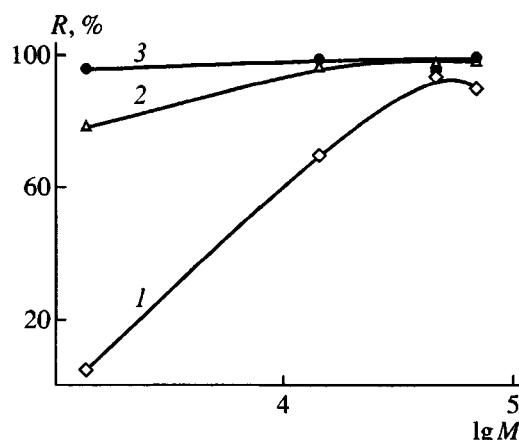


Рис. 5. Кривые задержания белков и витамина  $B_{12}$  на исходной (1) и композитных мембранных ПА-5М (2) и ПА-1М (3).

счет гидрофильности и стерического фактора. Несмотря на относительно невысокую исходную водопроницаемость ( $15-25 \text{ л}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$  при  $p = 0.2 \text{ МПа}$ ) в большинстве случаев композитные мембранны более эффективны при фильтрации белковых и биологически активных растворов [11], так как их производительность по продукту падает незначительно и легко восстанавливается после регенерации в мягких условиях.

Исследование композитных ультрафильтрационных мембранны при фильтрации различных типов веществ в зависимости от рабочего давления показало, что в процессе фильтрации модельных растворов сахарозы и низкомолекулярных ПЭГ (рис. 7) наблюдается линейное возрастание потока с повышением давления. При этом для мембранны ПА-1М характерно также увеличение задерживающей способности, свидетельствующее о том, что композитные мембранны сочетают в себе свойства как ультрафильтрационных, так и наnofильтрационных мембранны.

#### Модификация мембран методом межфазной поликонденсации

Для получения НФМ использован метод формирования селективного слоя на поверхности ультрафильтрационной мембранны-подложки путем реакции межфазной поликонденсации между введенным в нее водным раствором полиамина и ди(три)хлорангидридом, растворенным в органическом растворителе, не смешивающимся с водой.

Для изучения влияния природы компонентов реакции межфазной поликонденсации на функциональные характеристики нанофильтрационных мембранны проводили поисковые исследования

Таблица 3. Характеристики исходной и композитных мембранны

Мембрана	$J_0, \text{ л}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ ( $p = 0.1 \text{ МПа}$ )	НММП	$\theta, \text{ град}$
ПА-100	90–120	100000	86
ПА-5М	17–25	5000	68
ПА-1М	8–14	1000	66

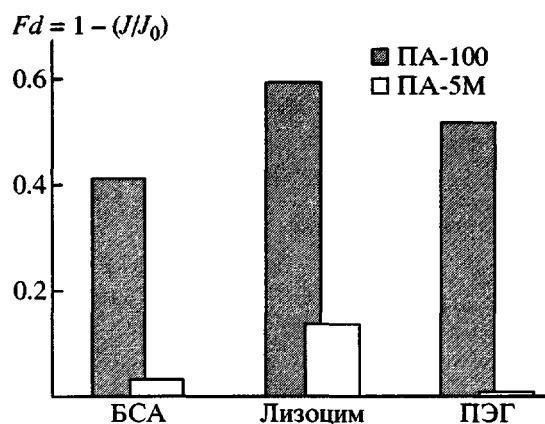


Рис. 6. Степень загрязнения исходной и композитной мембран различными веществами в процессе ультрафильтрации.

с перечисленными в экспериментальной части аминными и ангидридными компонентами.

Оказалось, что наилучшими характеристиками обладают мембранны на основе полиэтиленимина, полиэтиленполиаминов и продукта сополиконденсации нитрона-М с диэтилентриамином (нитрон-М/ДЭТА), которые и были выбраны для изучения закономерностей формирования НФМ. Использование полимерных и олигомерных компонентов вместо мономеров обеспечивает особый механизм формирования композитной мембранны.

Установлено, что существует достаточно узкий интервал концентраций компонентов реакции межфазной поликонденсации, обеспечивающий формирование мембран с высокими транспортными свойствами. Эта экстремальная зависимость (рис. 8) характерна для всех используемых аминных компонент. В зависимости от природы мембранный матрицы и полиамина положение экстремума лежит в области 0.1–0.75%-ных растворов. В качестве сшивывающих агентов лучше использовать смесь хлорангидридов триメзоилхлорид : изофталоилхлорид (30 : 70), которая обеспечивает более высокую проницаемость НФМ по сравнению с индивидуальными компонентами. Оптимальная продолжительность обработки УФМ-подложки полиамином составляет 3 мин, увеличение времени контакта до 24 ч не оказывает влияния на свойства мембран. Оптимальная продолжительность поликонденсации 20–60 с. Дальнейшее увеличение времени обработки приводит к уменьшению производительности мембранны, при этом селективность по отношению к сульфату магния не изменяется.

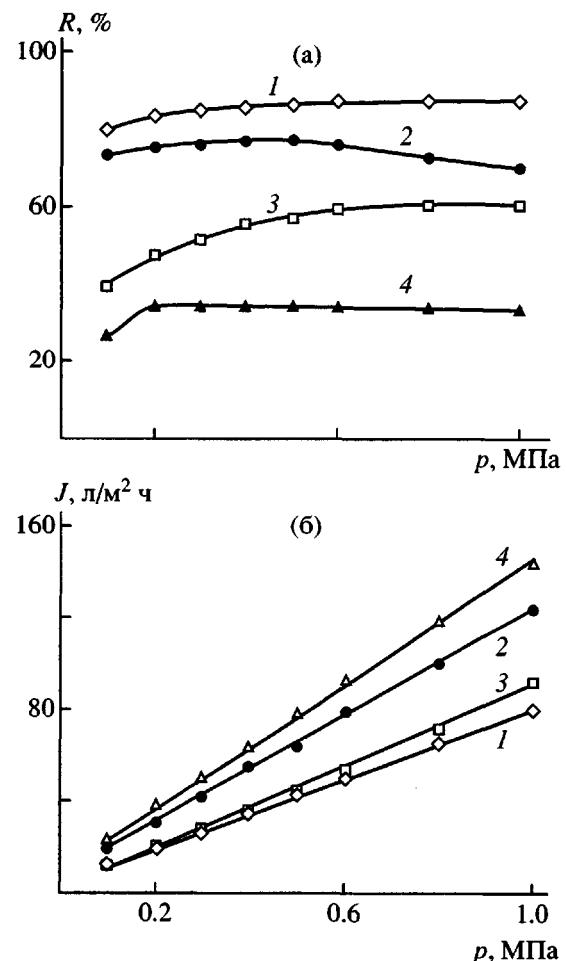


Рис. 7. Зависимость задерживающей способности (а) и потока (б) композитных мембран по ПЭГ-600 (1, 2) и сахарозе (3, 4) от давления. 1, 3 – PA-1M; 2, 4 – PA-5M.

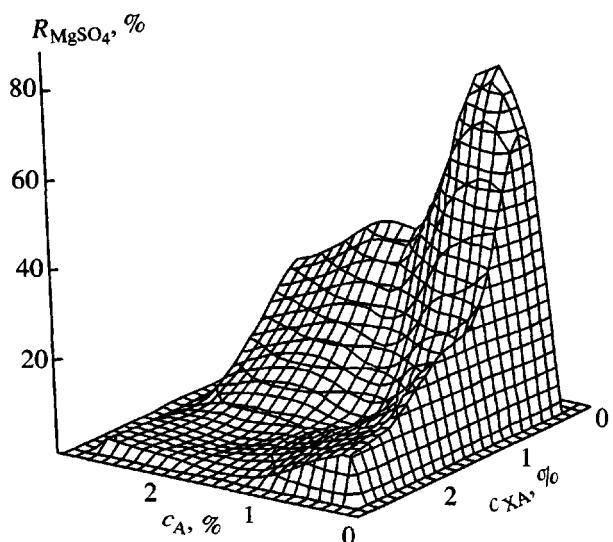
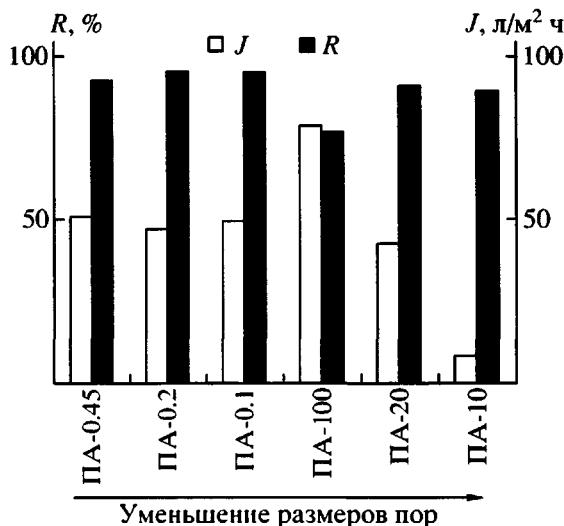


Рис. 8. Влияние концентрации полиамина ( $c_A$ ) и хлорангидрида ( $c_{X_A}$ ) на селективность НФМ. Подложка – МИФИЛ PA-100, аминный компонент – нитрон-М/ДЭТА.



**Рис. 9.** Влияние размера пор матрицы-подложки на свойства НФМ.

Мембранны, полученные описанным способом, проявляют свойства типичных НФМ, а именно, различаются по селективности к поливалентным и одновалентным электролитам при низком давлении (1.5 МПа). Например, НФМ, задерживаю-

**Таблица 4.** Характеристики нанофильтрационных мембран, полученных на различных подложках (калибрант – 0,2%-ный раствор  $MgSO_4$ )

УФМ-подложка	Амин*	$J, \text{л}/\text{м}^2 \text{ ч}$	$R, \%$
ПА-100	Нитрон-М/ДЭТА	35–40	80–85
	То же	250–300	10–15
	ПЭИ	95–100	65–70
ПА-100(+)	ПЭПА	270–300	45–50
	Нитрон-М/ДЭТА	105–115	96–98
ПА-100(–)	ПЭИ	150–170	90–93
	Нитрон-М/ДЭТА	160–180	85–90
	ПЭИ	450–500	35–40
УПМ-П	ПЭПА	50–55	15–20
	Нитрон-М/ДЭТА	190–230	8–12
	ПЭИ	10–15	45–50

\* ПЭИ – полиэтиленимин (разветвленный полимер с  $M = 5 \times 10^4$ ), ПЭПА – полиэтиленполиамин (технический полидисперсный продукт линейного строения).

щая MgSO<sub>4</sub> на 5–70% и сахарозу на 86–90%, имеет селективность по NaCl 9–12%.

Образование селективного слоя, по-видимому, можно объяснить следующим образом. При импрегнировании подложки водным раствором полиамина реагент заполняет поры матрицы, а обработка хлоргидридом приводит к сшиванию полимерной матрицы в устье пор, при этом на самой поверхности мембранных структур не происходит сшивания. При таком расположении мембран будущий химической пропарации полиамина и сшивки меньшей степени – с размером пор матрицы.

Влияние размера пор на характеристики НФМ было изучено в примере ряда номинальных отсечки, а также поликляурно-полиамидных мембранных фильтров на основе капиллярных мембран с различным поровым пределом профильтрации (табл. 1).

Как видно из диаграмм, свойства НФМ действительно зависят от размера пор подложки. Трехмерные мембранные возрастают с молекулярно- массового предела до незначительному уменьшению и закономерному увеличению. Установлено, что должна быть высокопроизводительности (до 300 л/м<sup>2</sup> ч). Дальнейшее увеличение нецелесообразно, поскольку на свойствах НФМ, а получение требует значительных технологий. Блюдоименные различия между мембранными и ультрапористыми мембранными могут быть объяснены полимера мембранны-матрицы. Оба параметра различаются для фильтрационных мембранных.

Для изучения влияния природы полимера УФМ-матрицы и ее заряда на свойства НФМ в качестве подложек были исследованы мембранны ПА-100, ПА-90(+) и ПА-100(+) (табл. 1). Для сравнения была использована мембрана УПМ-П на основе полисульфонамида.

Как следует из табл. 4, наличие заряженных групп на поверхности мембраны подложки независимо от знака заряда приводит к образованию НФМ с улучшенными транспортными характеристиками. В частности, удается повысить селективность по электролитам типа 2-2 до 90–96% при одновременном возрастании производительности в 1.5–2.5 раза по сравнению с незаряженной матрицей. Возможной причиной этого является сорбция аминного компонента, что изменяет

структурой селективного слоя. В этом случае количество и структура сорбированного слоя полиамина, а соответственно и характеристики конечной НФМ, непосредственным образом определяются физико-химическими свойствами (наличием активных центров) матрицы-подложки. Таким образом, при использовании заряженных мембран (и особенно содержащих отрицательно заряженные группы) дополнительно происходит адсорбция аминного компонента на внутренней поверхности пор. В этом случае количество адсорбированного полиамина и его пространственное расположение непосредственным образом определяют структуру и свойства формируемого селективного слоя [12].

НФМ, применяемые в промышленных масштабах, кроме высоких транспортных характеристик должны обладать дополнительно рядом высоких эксплуатационных показателей, что является необходимым условием применения таких мембран в различных технологических процессах. К подобным эксплуатационным качествам относятся, в частности, способность мембранны длитительное время не терять своих свойств при хранении, стабильность ее транспортных характеристик в процессе работы, устойчивость к перепадам давления, а также способность эффективно релаксировать после длительного применения.

При повышении рабочего давления (рис. 10) закономерно возрастает как проницаемость, так и селективность НФМ. При снятии давления производительность падает практически до первоначального значения, а селективность остается на более высоком уровне.

Изменение свойств НФМ в процессе эксплуатации иллюстрируется кривыми рис. 11. Для мембран наблюдается некоторый индукционный период продолжительностью 1–2 ч после начала эксплуатации, в течение которого происходит повышение как проницаемости, так и селективности НФМ. После выхода мембранны на стационарный режим фильтрации значения транспортных характеристик в дальнейшем не изменяются. Полученные НФМ не теряют своих разделительных качеств через месяц и более после изготовления при хранении на воздухе без соблюдения особых условий (рис. 11).

Таким образом, в работе исследованы два метода поверхностной модификации ультрафильтрационных мембран: путем образования полизелектролитного комплекса на поверхности мембранны и методом межфазной поликонденсации.

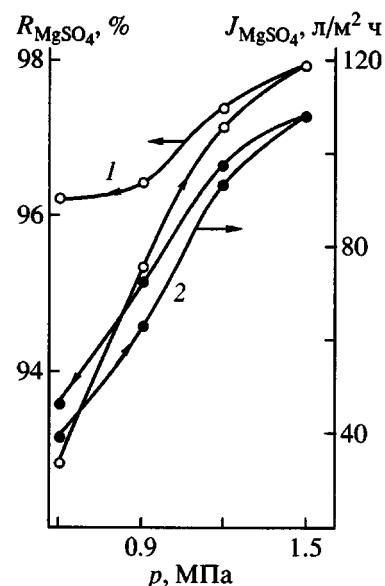


Рис. 10. Зависимость селективности (1) и проницаемости (2) НФМ от рабочего давления. Мембрана-подложка – МИФИЛ ПА-100(+), аминный компонент – нитрон-М/ДЭТА.

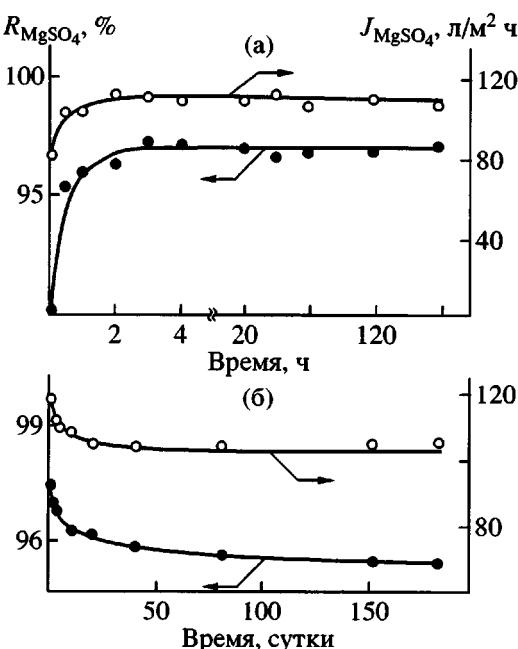


Рис. 11. Изменение транспортных свойств НФМ от длительности эксперимента (а) и времени хранения мембранны (б). Мембрана-подложка – МИФИЛ ПА-100(+), аминный компонент – нитрон-М/ДЭТА.

Показано, что на основе одной матрицы-подложки возможно получение целого ряда модифицированных мембран, сильно различающихся по своим селективным свойствам.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cadotte J. E. // Materials Science of Synthetic Membranes / Ed. by Lloyd D.R. Washington: Am. Chem. Soc. 1985.*
2. *Брык М.Т., Нигматуллин Р.Р. // Химия и технология воды. 1995. Т.17. № 4. С. 375.*
3. *Stengaard F. F. // Desalination. 1988. V. 70. № 2/3. P. 207.*
4. *Hvid K.B., Nielsen P.S., Steingaard F.F // J. Membr. Sci. 1990. V. 53. № 2. P. 189.*
5. *Бильдюкович А.В., Солдатов В.С., Капуцкий Ф.Н. // Химия и технология воды. 1990. Т. 12. № 6. С. 542.*
6. *Физико-химические методы анализа. Уч. Пособие для вузов / Под ред. Александровского В.Б. Л.: Химия, 1988.*
7. *Святченко В.В., Бильдюкович А.В. // Журн. прикл. химии. 1991. № 1. С. 103.*
8. *Kim K.J., Fane A.G., Fell C.J.D. // J. Membrane Sci. 1989. V. 43. № 2. P. 187.*
9. *Яскевич А.Л., Бильдюкович А.В. // Весці АН Беларусі. Сер. хім. науок. 1996. № 4. С. 69.*
10. *Shirakawa N., Abe M., Kurokawa Y., Yui N. // Technology Reports, Tohoku Univ. 1980. V. 45. № 1. P. 71.*
11. *Касперчик В.П., Яскевич А.Л., Мовчанский М.А., Бильдюкович А.В. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. науок. 1999. № 1. С. 48.*
12. *Pratsenko S., Bildyukevich A., Movchanskii M. // Proc. 2 Int. Symp. "Molecular order and mobility in polymer systems". Saint-Petersburg, 1996. P.180.*

**Surface Modification of Ultrafiltration Polyamide Membranes****S. A. Pratsenko, A. L. Yaskevich, A. V. Bil'dyukevich, and M. A. Movchanskii**

*Institute of Physicoorganic Chemistry, Belarussian Academy of Sciences,  
ul. Surganova 13, Minsk, 220072 Belarus*

**Abstract**—Aromatic polyamide-based MIFIL ultrafiltration membranes were modified using two methods: precipitation of a polyelectrolyte complex from aqueous solutions on the membrane surface under filtration (controlled packing) or adsorption regime, followed by filtration of a precipitated layer and formation of a selective membrane layer by interface polycondensation on the surface of the membrane. The effects of various technological parameters on the functional properties of composite membranes were studied. It was shown that a series of modified membranes with strongly differing selective properties can be prepared based on one and the same matrix-support.