

ISSN 1561-8323 (Print)

ISSN 2524-2431 (Online)

УДК 541.18.04; 544.023.2

<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2018-62-6-694-702>

Поступило в редакцию 13.06.2018

Received 13.06.2018

Академик А. В. Бильдюкевич, Т. А. Глевицкая, А. А. Шустиков*Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Республика Беларусь***ВЛИЯНИЕ «ЖЕСТКОСТИ» ОСАДИТЕЛЯ В ФОРМОВОЧНОМ РАСТВОРЕ
НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛИЭФИРСУЛЬФОНОВЫХ МЕМБРАН**

Аннотация. Изучено влияние чисел осаждения (ЧО) смесей жесткого и мягкого осадителей на фазовое состояние и вязкость растворов полиэфирсульфон(ПЭС)/диметилацетамид(ДМАА)/осадитель, структуру и свойства мембран, получаемых на их основе. В качестве добавок осадителей в растворы ПЭС в ДМАА использовали ПЭГ-400 (ЧО > 1000), воду (ЧО = 10,6), 85 %-ную фосфорную кислоту (ЧО = 13,0), глицерин (ЧО = 27,8) и их смеси. На примере смеси Гл/ПЭГ-400 установлено, что с увеличением ЧО добавки область существования стабильных гомогенных растворов расширяется, а при постоянной концентрации смеси Гл/ПЭГ-400 вязкость растворов уменьшается. Показано, что с увеличением ЧО добавки Гл/ПЭГ-400 при постоянной степени насыщения формовочного раствора (0,94–0,95) происходит возрастание удельной производительности мембран по воде с 13 до 150 л/м²ч. Наиболее резко возрастание потока происходит в интервале ЧО 39,7–125 г/дл. Электронно-микроскопическое исследование показало, что структура мембран в поперечном сечении не претерпевает существенных изменений при варьировании ЧО добавки, однако с увеличением ЧО наблюдается возрастание толщины селективного слоя мембран: при переходе от ЧО = 39,7 г/дл к ЧО = 750 г/дл толщина селективного слоя возрастает с 1 до 4,5 мкм. Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что структура и свойства ультрафильтрационных мембран определяются не только степенью насыщения формовочного раствора, но и жесткостью осадителя, введенного в состав формовочного раствора.

Ключевые слова: полиэфирсульфон, мембрана, инверсия фаз, число осаждения, морфология мембран, транспортные характеристики

Для цитирования. Бильдюкевич, А. В. Влияние «жесткости» осадителя в формовочном растворе на структуру и свойства полиэфирсульфоновых мембран / А. В. Бильдюкевич, Т. А. Глевицкая, А. А. Шустиков // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2018. – Т. 62, № 6. – С. 694–702. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2018-62-6-694-702>

Aleksandr V. Bilyukevich, Tatsiana A. Hliavitskaya, Anton A. Shustikov*Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Science of Belarus, Minsk, Republic of Belarus***INFLUENCE OF DIFFERENT NON-SOLVENT ADDITIVES TO THE CASTING SOLUTION
ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF PES MEMBRANES**

Abstract. The effect of the precipitation value (PV) of mixtures of strong and weak non-solvent additives (NSA) on the phase state and viscosity of polyethersulfone (PES)/dimethylacetamide (DMAc)/non-solvent solutions and on the structure and performance of PES membranes were studied. Polyethylene glycol 400 (PEG-400, PV > 1000), water (PV = 10.6), 85 % phosphoric acid (PV = 13.0), glycerol (Gly, PV = 27.8) and mixtures thereof were used as NSA for PES-DMAc solutions. Using Gly/PEG-400 mixtures it was established that the increase in PV of NSA leads to the increase of a miscibility gap on the phase diagram. At a constant concentration of Gly/PEG-400 mixture, the viscosity of the solutions decreases. For a constant ratio (0.94–0.95) of the NSA amount added to the polymer-solvent system to the NSA amount causes a phase separation of the casting solution (coagulation value) increase in PV of NSA Gly/PEG-400 leads to an increase of the membrane pure water flux (PWF) from 13 up to 150 l/m²h at 1 bar. The most dramatic increase in PWF occurs in the range of PV 39.7–125 g/dL. The results of SEM study don't show significant differences in the cross-section morphology of membranes for different PV of NSA. However, the thickness of the selective membrane layer increases from 1 up to 4.5 μm when PV increased from 39.7 up to 750 g/dL. Thus, these studies allow us to conclude that the structure and properties of ultrafiltration membranes depend not only on the coagulation value of the casting solution, but also on the precipitation value of NSA.

Keywords: polyethersulfone, membrane, phase inversion, precipitation value, morphology of membranes, transport properties

For citation: Bilyukevich A. V., Hliavitskaya T. A., Shustikov A. A. Influence of different non-solvent additives to the casting solution on the structure and properties of PES membranes. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2018, vol. 62, no. 6, pp. 694–702 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2018-62-6-694-702>

Введение. Полиэфирсульфон (ПЭС) нашел широкое применение в качестве мембранообразующего материала благодаря исключительному набору характеристик: высокая устойчивость к химическому и термическому воздействию, механическая прочность, а также относительная простота реализации производства мембран в разнообразных конфигурациях. Основным способом получения мембран на основе ПЭС – инверсия фаз в различных вариантах, которая реализуется путем осаждения гомогенного полимерного раствора при контакте с коагулянтом. В качестве растворителей для ПЭС чаще всего используются N,N-диметилацетамид (ДМАА), N-метил-2-пирролидон (МП), N,N-диметилформамид (ДМФА), а в качестве коагулянта – вода или смесь вода–растворитель. Основным требованием, предъявляемым к исходному формовочному раствору, является его гомогенность, т. е. состав раствора на тройной фазовой диаграмме «полимер/растворитель/осадитель» должен располагаться в области между осью «полимер/растворитель» и бинадалью [1]. В ряде работ установлено, что получение высокопроизводительных структур наблюдается при использовании формовочных композиций, находящихся на фазовой диаграмме вблизи бинадали [1; 2]. Мембраны, полученные из таких растворов, обладают выраженной губчатой структурой, представляющей собой систему взаимосвязанных между собой пор, и характеризуются отсутствием макропустот в дренажном слое [2]. Наличие макропустот в субструктуре мембраны является нежелательным явлением, поскольку считается, что их присутствие может приводить к повреждению селективного слоя мембраны при наложении рабочего давления [3]. Введение добавок осадителя в формовочный раствор приближает состав к границе фазового разделения и является одним из ключевых способов как регулирования структуры и проницаемости мембран, так и борьбы с макропустотами [4]. В качестве добавок в формовочный раствор может быть использован широкий круг соединений: вода, одно- и многоатомные спирты, гликоли, органические кислоты и др., а также смеси различных осадителей [5–8]. Следует отметить, что используемые добавки являются осадителями различной жесткости для полимера, что обуславливает различные концентрационные пределы устойчивости и вязкостные свойства формовочных растворов [6].

Для количественной оценки положения состава формовочного раствора, включающего полимер, растворитель и осадитель (в англоязычной литературе – non-solvent additives (NSA)), относительно бинадали существует несколько подходов. В [1] авторы вводят понятие «степень насыщения» формовочного раствора (α), под которой понимается отношение количества осадителя, введенного в систему, к предельному – приводящему к распаду системы на фазы. Donliang Wang и соавт. [9; 10] предложил использовать для характеристики состава формовочных растворов так называемое осадительное соотношение (precipitable ratio ($R_{a/s}$)). Последнее представляет собой отношение массы осадителя к массе растворителя в формовочном растворе, хотя использование данного параметра представляется сомнительным, поскольку не дает информации о положении системы на фазовой диаграмме.

В производстве химических волокон для характеристики осаждающей способности (жесткости) конкретного коагулянта (осадителя) по отношению к данной системе полимер/растворитель, в частности для оценки жесткости осадительной ванны, используется «число осаждения» (ЧО) [9]. ЧО определяется как количество осадителя, приводящее к фазовому разделению 100 мл 1 %-ного раствора полимера и выражается в г/дл. Ряд авторов используют данный параметр для характеристики жесткости осадителя в составе формовочного раствора [11–13]. В [11] на примере растворов полифениленизофталамида в ДМАА показано, что введение в систему полимер/растворитель осадителей различной жесткости (имеющих различные значения ЧО) оказывает существенное влияние на морфологию и транспортные характеристики получаемых мембран. В [12] для системы «ПЭС/осадитель/ДМАА» установлено, что при введении в 15 %-ные растворы ПЭС осадителей с ЧО в интервале 15–50 г/дл производительность мембран в зависимости от ЧО вводимого осадителя изменяется экстремальным образом с максимумом в области 19–22 г/дл и существенно сказывается на структуре мембран. Однако в области максимума авторы [12] использовали метастабильные составы, претерпевшие фазовое разделение и характеризующиеся пониженным светопропусканием.

В англоязычной литературе в качестве критерия выбора добавки осадителя в формовочный раствор, а также для оценки влияния различных коагулянтов на структуру и свойства мембран используется параметр coagulation value (CV), или precipitation value [7–15]. Количественно CV определяется титрованием раствора полимера (иногда с добавкой осадителя) осадителем до появления видимого помутнения. Однако имеются существенные методические отличия при определении данного параметра, связанные с объемом титруемого раствора, его концентрацией и, соответственно, с размерностью получаемой величины CV. В [9] для обоснования состава формовочного раствора и выбора коагулянта для формирования полимерных мембран определение CV проводили титрованием 100 г 2 %-ного раствора ПЭС или ПСФ в различных растворителях. Juin-Yin Lai и соавт. [14] определяли CV титрованием этанолом 23,75 мл 4 %-ного раствора полимера, содержащего соответствующую добавку осадителя. В [15] для характеристики осаждающей способности коагулянта также использовали параметр CV, под которым понимали количество коагулянта, которое приводит к фазовому разделению 6,5 мл 2 %-ного раствора полимера в растворителе. Авторы данной работы выявили, что рост CV коагулянта способствует уменьшению удельного объема пор (pore specific volume).

Из всего вышеперечисленного можно сделать вывод, что фактически параметр «coagulation value» является аналогом термина «число осаждения». Следует отметить, что ЧО описывает фазовое равновесие в области низких концентраций полимера (<2 %) и не содержит информации о поведении системы в области концентрированных растворов, которые используются для формирования мембран. В [11] предпринята попытка установить взаимосвязь параметра CV с осадительным соотношением $R_{a/s}$ на примере растворов ПЭС и полисульфона в ДМАА и МП, содержащих в качестве осадителей воду и метанол. Предложено уравнение и показано удовлетворительное соответствие между рассчитанными и экспериментальными данными, что может быть использовано для прогнозирования состава формовочного раствора, содержащего осадитель. В случае концентрированных растворов Yingnan Feng и соавт. [13] используют тот же параметр CV уже для характеристики термодинамической стабильности 26 % формовочных растворов на основе сульфированного полифениленсульфона, содержащих в качестве добавки ПЭГ-400. В данном случае под CV принимается количество воды (коагулянта) в граммах, которое приводит к разделению фаз 10 г формовочного раствора. Авторы установили, что увеличение концентрации ПЭГ-400 в формовочном растворе приводит к уменьшению CV для данного раствора. Уменьшение значения CV за счет введения осадителя в формовочный раствор может привести к образованию асимметричных мембран с тонким скин-слоем и блокировать образование макроидов в субструктуре мембран из-за ускоренной кинетики фазового разделения формовочного раствора [13].

Таким образом, литературный поиск не позволил выявить четкую взаимосвязь между жесткостью (параметрами ЧО или CV) используемых добавок осадителей в формовочные растворы и свойствами и структурой мембран. Это обусловлено различиями в методических подходах, а также тем, что не учитывается положение состава формовочного раствора на фазовой диаграмме относительно бинодали, т. е. степень насыщения формовочного раствора. В то же время жесткость осадителя определяет температурно-концентрационные границы устойчивости растворов полимеров и их вязкостные свойства, что безусловно должно сказываться на кинетике фазового разделения и свойствах получаемых мембран.

Целью данной работы является выявление взаимосвязи «жесткости» осадителя при фиксированной степени насыщения формовочного раствора со структурой и свойствами ультрафильтрационных мембран из полиэфирсульфона.

Материалы и методы исследования. В качестве исходных реагентов для приготовления формовочных растворов использовали полиэфирсульфон марки Ultrason E 6020P ($M_w = 58000$ г/моль) производства BASF (Германия), диметилацетамид (BASF, Германия), в качестве добавок осадителей в формовочный раствор использовали глицерин (ГОСТ 6259–75) и полиэтиленгликоль $<M_n> = 400$ г/моль (ПЭГ-400) производства BASF (Германия).

Число осаждения определяли титрованием 100 мл 1 %-ного раствора ПЭС в ДМАА индивидуальными осадителями и их смесями с ПЭГ-400 в различных соотношениях до появления видимого помутнения и выражали в г/дл.

Приготовление формовочных растворов ПЭС в ДМАА с добавкой глицерина и ПЭГ-400 осуществляли на специально сконструированном лабораторном стенде, включающем стеклянную круглодонную колбу и верхнеприводную мешалку (ИКА RW 20 Digital, Германия). Температура приготовления растворов – 90 °С, время приготовления – 3 ч, скорость перемешивания – 400 об · мин⁻¹. Концентрация полимера в составе формовочного раствора во всех случаях оставалась постоянной и составляла 22 мас. %. Расчет степени насыщения формовочных растворов описан в [1].

Мембраны получали методом мокрого формования. Формовочный раствор наносили на стеклянную подложку с помощью щелевой фильеры, позволяющей получать полимерную пленку требуемой толщины. В качестве коагулянта использовали дистиллированную воду. Сформованную мембрану отмывали от остатков растворителя и импрегнировали 30 %-ным водным раствором глицерина для предотвращения контракции пор.

Значения удельной производительности мембран (J , л/м²ч) вычисляли по формуле

$$J = V / (St),$$

где V – объем фильтрата, л; S – площадь рабочей поверхности мембраны, м²; t – время фильтрации.

Коэффициент задерживания вычисляли по формуле

$$R = \left(1 - \frac{C_{\phi}}{C_{исх}} \right) 100 \%,$$

где C_{ϕ} – концентрация калибранта в фильтрате, г/л; $C_{исх}$ – концентрация калибранта в исходном растворе, г/л. В качестве калибранта использовали 0,3 %-ный водный раствор поливинилпирролидона (ПВП) марки К-30 (Fluka, Германия).

Изучение морфологии мембран проводили на растровом электронном микроскопе LEO 1420, осуществляя предварительную пробоподготовку методом криогенного разлома в жидком азоте с последующим нанесением слоя золота посредством катодного распыления в вакуумной установке ЕМТЕСН К 550Х (Германия).

Результаты и их обсуждение. В качестве потенциальных осадителей различной жесткости для растворов ПЭС в ДМАА использовали мягкий – ПЭГ-400 (ЧО > 1000) и более жесткие оса-

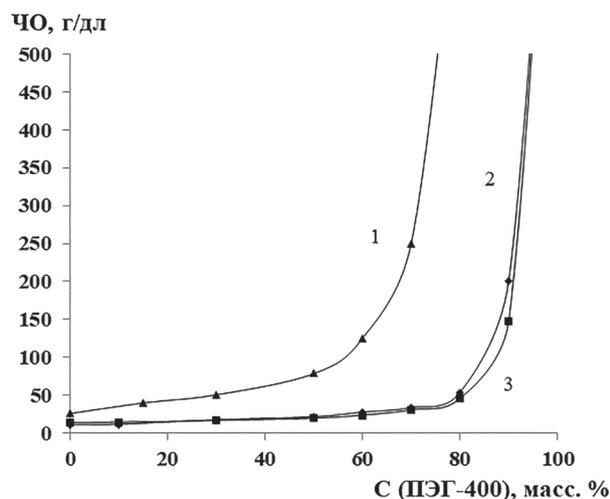


Рис. 1. Зависимость ЧО смесей Гл/ПЭГ-400 (1), Вода/ПЭГ-400 (2) и H₃PO₄/ПЭГ-400 (3) от концентрации ПЭГ-400 в смеси

Fig. 1. Effect of PEG-400 concentration on the precipitation value (PV) for mixed non-solvents PEG-400–Glycerol (1), PEG-400–Water (2) and PEG-400–H₃PO₄ (3)

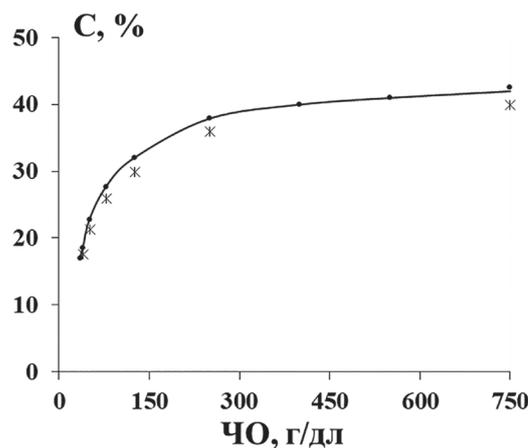


Рис. 2. Зависимость максимальной концентрации смеси Гл/ПЭГ-400 в 22 %-ных растворах ПЭС от ЧО смеси Гл/ПЭГ-400. Звездочкой отмечены составы, используемые для получения мембран

Fig. 2. Dependence of the maximum concentration of NSA PEG-400–glycerol in the casting solution from non-solvent PV. Star indicates the compositions used for membranes formation

Составы и вязкость формовочных растворов при $\alpha = 0,94–0,95$ в зависимости от ЧО осадителя
Compositions and viscosity of casting solutions at $\alpha = 0,94–0,95$ for different precipitation value (PV) of NSA

Состав формовочного раствора при $\alpha = 0,94–0,95$ Composition of casting solutions at $\alpha = 0,94–0,95$				ЧО смеси Гл/ПЭГ-400, г/дл Number of precipitations of the GLY-PEG-400, g/dL	Вязкость, Па · с Viscosity, Pa · s
ПЭС PES	Глицерин Glycerin	ПЭГ-400 PEG-400	ДМАА DMAc		
22	15,0	2,6	60,4	39,7	12,1
22	14,8	6,6	56,6	50,4	14,0
22	13,0	13,0	52,0	78,3	14,9
22	12,0	18,0	48,0	125	19,2
22	10,8	25,2	42,0	250	25,9
22	8,0	32,0	38,0	750	27,5

дители: воду (ЧО = 10,6 г/дл), 85 %-ную фосфорную кислоту (ЧО = 13,0 г/дл), глицерин (ЧО = 27,8 г/дл), а также смеси мягкого и жесткого осадителей в различных соотношениях. Результаты определения ЧО для смесей ПЭГ-400 с водой, фосфорной кислотой и глицерином представлены на рис. 1. Как видно, числа осаждения исследуемых смесей по отношению к 1 %-ному раствору ПЭС в ДМАА изменяются в широком диапазоне: от 15 до 1000 г/дл.

Зависимость ЧО от концентрации компонентов в смеси носит неаддитивный характер. Влияние более «жесткого» осадителя на изменение ЧО превалирует вплоть до концентрации ПЭГ-400 70–80 %, и только затем наблюдается резкий рост ЧО, свидетельствующий о снижении осаждающей способности смеси. Для смесей глицерин/ПЭГ-400 зависимость ЧО от концентрации глицерина имеет более пологий характер по сравнению со смесями вода/ПЭГ-400 и H_3PO_4 /ПЭГ-400. Полученные результаты свидетельствуют о возможности регулирования осаждающей способности («жесткости») смеси Гл/ПЭГ-400 в более широких пределах и подтверждают перспективность использования смеси Гл/ПЭГ-400 для изучения влияния ЧО на структуру и свойства мембран на основе полиэфирсульфона. С учетом полученных значений ЧО для дальнейшего введения в состав формовочных растворов в качестве осадителя были отобраны смеси Гл/ПЭГ-400 со следующим массовым соотношением компонентов: 85/15 (ЧО = 39,7 г/дл), 70/30 (ЧО = 50,4 г/дл), 50/50 (ЧО = 78,3 г/дл), 40/60 (ЧО = 125 г/дл), 30/70 (ЧО = 250 г/дл), 20/80 (ЧО = 750 г/дл).

На рис. 2 представлен фрагмент фазовой диаграммы для 22 %-ного раствора ПЭС с добавкой смесей Гл/ПЭГ-400, различающихся значением ЧО. Из рис. 2 следует, что увеличение ЧО осадителя приводит к возрастанию концентрации Гл/ПЭГ-400, при которой возможно образование стабильных гомогенных растворов. Так, для глицерина (ЧО = 27,8 г/дл) максимальная концентрация добавки составила 17 %, для его смесей с ПЭГ-400 с ЧО = 39,7 г/дл – 18,7 %, а в случае смеси с ЧО 750 г/дл – 42,5 %, а в случае ПЭГ-400 раствор остается гомогенным и кинетически стабильным вплоть до концентрации добавки 60 %.

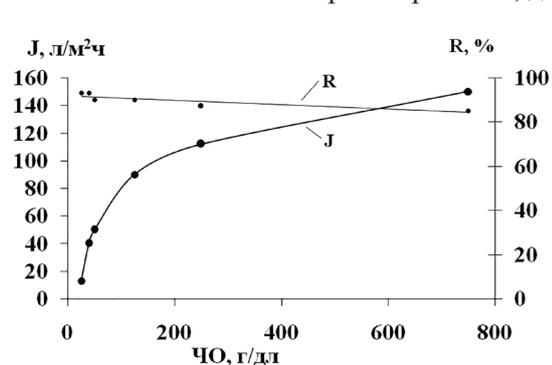


Рис. 3. Зависимость удельной производительности мембран по воде (J) и коэффициента задерживания (R) по ПВП К-30 от числа осаждения (ЧО) смесевое нерастворителя

Fig. 3. Dependence of pure water flux of membranes (J) and rejection (R) of PVP K-30 on the precipitation value (PV) of NSA PEG-400–glycerol

Формование мембран осуществлялось из четырехкомпонентных растворов состава ПЭС/Гл/ПЭГ-400/ДМАА при постоянной концентрации ПЭС (22 %). Поскольку от состава смеси Гл/ПЭГ-400 существенным образом зависит как количество вводимого осадителя, так и положение финальной композиции относительно бинадали (см. рис. 2), для получения сопоставимых результатов состав композиций подбирали таким образом, чтобы они имели близкую степень насыщения $\alpha = 0,94–0,95$, т. е. находились вблизи бинадали. Данное значение степени насыщения выбрано специально, чтобы ис-

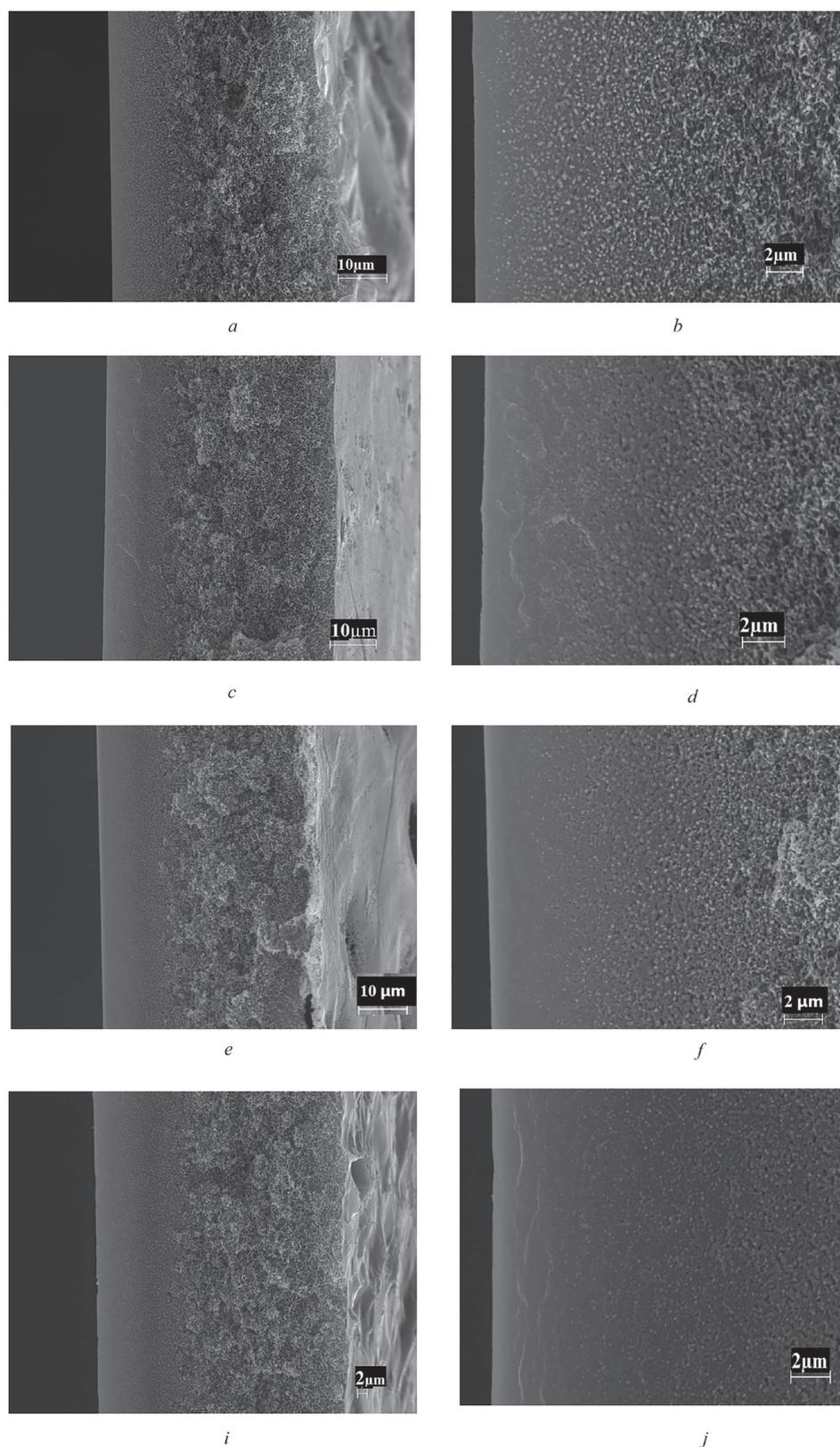


Рис. 4. Электронные микрофотографии поперечных сколов (*a, c, e, i*) и фрагменты селективного слоя при большем увеличении (*b, d, f, j*) мембран, полученных из формовочных растворов с добавлением смесового нерастворителя с различными значениями ЧО: *a, b* – 39,7; *c, d* – 78,3; *e, f* – 125; *i, j* – 750 г/дл

Fig. 4. Scanning electron micrograph of cross section structure (*a, c, e, i*) and fragment of top-layer (skin-layer) at a higher zoom (*b, d, f, j*) of PES membranes prepared from a casting solutions with NSA PEG-400 – glycerol for different PV: *a, b* – 39.7; *c, d* – 78.3; *e, f* – 125; *i, j* – 750 g/dL

ключить наличие макропустот в дренажном слое мембран. Соответствующие составы и их вязкость приведены в таблице.

При фиксированной концентрации добавки уменьшение ЧО осадителя приводит к возрастанию динамической вязкости растворов ПЭС. Так, при введении 15 %-ной добавки в состав формовочного раствора наблюдается постепенное возрастание вязкости растворов при увеличении «жесткости» осадителя: так, для смеси с ЧО = 750 вязкость составляет 3,78 Па · с, для ЧО = 78,3 г/дл – 5,15 Па · с, а для ЧО = 50,4 г/дл – 6,04 Па · с. При использовании мягких осадителей (с ЧО > 80 г/дл) максимальная концентрация добавки, при которой формовочный раствор остается однофазным, существенно выше. Данное обстоятельство позволяет в широких пределах регулировать вязкость формовочных растворов. Так, при введении 15 %-ной смеси Гл/ПЭГ-400 с ЧО = 750 вязкость составляет 3,78 Па · с, а при концентрации смеси в растворе 40 % вязкость достигает 27,5 Па · с (таблица).

На рис. 3 представлены зависимости удельной производительности мембран по воде (J) и коэффициента задерживания (R) по ПВП (К-30) от ЧО осадителя. Как видно, с увеличением ЧО осадителя происходит возрастание удельной производительности мембран по воде при незначительном снижении значений коэффициента задерживания. Наиболее резко возрастание потока происходит в интервале ЧО 39,7–125 г/дл, затем наблюдается более плавное увеличение производительности мембран по воде.

Электронно-микроскопическое изучение структуры мембран показало, что при постоянной степени насыщения формовочного раствора структура мембран в поперечном сечении не претерпевает существенных изменений при варьировании ЧО осадителя (рис. 4).

Структуру всех образцов можно охарактеризовать следующим образом: за плотным селективным слоем следует менее плотный переходной слой в структуре которого уже различимы структурные элементы (рис. 4, *b, d, f, j*), переходящий в «пенообразный» дренажный слой, который выполняет роль поддерживающей подложки. Оценка толщины селективного слоя мембран показала, что при переходе от ЧО = 39,7 г/дл к ЧО = 78,3 г/дл толщина возрастает с 1 до 2,5 мкм, а для ЧО = 750 г/дл толщина селективного слоя составила 4,5 мкм. Также с увеличением ЧО происходит постепенное снижение пористости дренажного слоя мембран – наблюдается переход от достаточно разрыхленной структуры переходного слоя для ЧО = 39,7 г/дл (рис. 4, *a, b*) к более плотной структуре, и для ЧО = 750 г/дл (рис. 4, *i, j*) структура матрицы представляет собой наиболее плотное образование. Предполагается, что подобные структурные изменения могут быть связаны с увеличением вязкости раствора формовочной композиции [6], а также с различиями в строении селективного слоя, структура которого неразрешима методом СЭМ (при использовании 20000-кратном увеличении).

Заключение. На примере формовочных растворов ПЭС/ДМАА/осадитель со степенью насыщения $\alpha = 0,94–0,95$ изучено влияние жесткости осадителя на структуру и транспортные свойства мембран. Установлено, что использование смеси Гл/ПЭГ-400 с различным значением числа осаждения в качестве добавки в раствор ПЭС позволяет в широких пределах регулировать область существования гомогенных растворов и их вязкость.

Установлено, что увеличение ЧО добавки осадителя приводит к возрастанию удельной производительности мембран по воде и незначительному снижению коэффициента задерживания. Наиболее резко возрастание потока происходит в интервале ЧО 39,7–125 г/дл. В частности, производительность мембран при введении добавки Гл/ПЭГ-400 с ЧО 39,7, 125 и 750 г/дл составляет 13, 93 и 150 л/м²ч соответственно. Продемонстрировано, что увеличение ЧО добавки осадителя приводит к возрастанию толщины селективного и уплотнению дренажного слоя мембран, при этом мембраны с более плотной структурой поперечного сечения характеризуются наиболее высокими значениями удельной производительности по воде.

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что структура и свойства ультрафильтрационных мембран определяются не только степенью насыщения формовочного раствора, но и жесткостью (числом осаждения) используемого осадителя.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ в рамках научного проекта № X18M-044.

Acknowledgements. The work was sponsored by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research within the framework of the research project no. X18M-044.

Список использованных источников

1. Liu, Y. Characterization of morphology controlled polyethersulfone hollow fiber membranes by the addition of polyethylene glycol to the dope and bore liquid solution / Y. Liu, G. H. Koops, H. Strathmann // *J. Membrane Science*. – 2003. – Vol. 223, N 1–2. – P. 187–199. [https://doi.org/10.1016/s0376-7388\(03\)00322-3](https://doi.org/10.1016/s0376-7388(03)00322-3)
2. Wang, Z. The role of nonsolvent in-diffusion velocity in determining polymeric membrane morphology / Z. Wang, J. Ma // *Desalination*. – 2012. – Vol. 286. – P. 69–79. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.11.006>
3. Holda, A. K. Understanding and guiding the phase inversion process for synthesis of solvent resistant nanofiltration membranes / A. K. Holda, I. F. J. Vankelecom // *J. Applied Polymer Sci.* – 2015. – Vol. 132, N 27. – App. 42130. <https://doi.org/10.1002/app.42130>
4. Xu, Z. L. Polyethersulfone (PES) hollow fiber ultrafiltration membranes prepared by PES/non-solvent/NMP solution / Z. L. Xu, F. A. Qusay // *J. Membrane Sci.* – 2004. – Vol. 233, N 1–2. – P. 101–111. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.01.005>
5. Idris, A. Synthesis, characterization and performance of asymmetric polyethersulfone (PES) ultrafiltration membranes with polyethylene glycol of different molecular weights as additives / A. Idris, M. J. Norashikin, M. Y. Noordin // *Desalination*. – 2007. – Vol. 207, N 1–3. – P. 324–339. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.08.008>
6. Chakrabarty, B. Effect of molecular weight of PEG on membrane morphology and transport properties / B. Chakrabarty, A. K. Glishal, M. K. Purkait // *J. Membrane Sci.* – 2008. – Vol. 309, N 1–2. – P. 209–221. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.10.027>
7. Preparation and characterization of polyethersulfone microfiltration membranes by a 2-methoxyethanol additive / S.-J. Shin [et al.] // *Desalination*. – 2005. – Vol. 186, N 1–3. – P. 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.03.092>
8. Torrestiana-Sanchez, B. Effect of nonsolvents on properties of spinning solutions and polyethersulfone hollow fiber ultrafiltration membranes / B. Torrestiana-Sanchez, R. I. Ortiz-Basurto, E. Brito-De La Fuente // *J. Membrane Sci.* – 1999. – Vol. 152, N 1. – P. 19–28. [https://doi.org/10.1016/s0376-7388\(98\)00172-0](https://doi.org/10.1016/s0376-7388(98)00172-0)
9. Phase separation phenomena of polysulfone/solvent/organic nonsolvent and polyethersulfone/solvent/organic nonsolvent systems / D. Wang [et al.] // *J. Applied Polymer Sci.* – 1993. – Vol. 50, N 10. – P. 1693–1700. <https://doi.org/10.1002/app.1993.070501003>
10. Wang, D. Relationship between mass ratio of nonsolvent-additive to solvent in membrane casting solution and its coagulation value / D. Wang, K. Li, W. K. Teo // *J. Membrane Sci.* – 1995. – Vol. 98, N 3. – P. 233–240. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(94\)00191-z](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00191-z)
11. Праценко, С. А. Структура формовочных растворов и ее влияние на характеристики полиамидных мембран / С. А. Праценко, А. В. Бильдюкевич // *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*. – 1994. – Т. 36, № 3. – С. 457–460.
12. Бильдюкевич, А. В. Влияние порообразователей на свойства полиэфирсульфоновых мембран / А. В. Бильдюкевич, С. А. Праценко, Т. В. Плиско // *Хим. технология*. – 2012. – Т. 13, № 3. – С. 174–178.
13. Effects of polyethylene glycol on membrane formation and properties of hydrophilic sulfonated polyphenylenesulfone (sPPSU) membranes / Y. Feng [et al.] // *J. Membrane Sci.* – 2017. – Vol. 531. – P. 27–35. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.02.040>
14. Effect of nonsolvent additives on the porosity and morphology of asymmetric TPX membranes / J.-Y. Lai [et al.] // *J. Membrane Sci.* – 1996. – Vol. 118, N 1. – P. 49–61. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(96\)00084-1](https://doi.org/10.1016/0376-7388(96)00084-1)
15. Effects of solvent on the pore formation in asymmetric 6FDA–4,4'ODA polyimide membrane: terms of thermodynamics, precipitation kinetics, and physical factors / K.-Y. Chun [et al.] // *J. Membrane Sci.* – 2000. – Vol. 169, N 2. – P. 197–204. [https://doi.org/10.1016/s0376-7388\(99\)00336-1](https://doi.org/10.1016/s0376-7388(99)00336-1)

References

1. Liu Y., Koops G. H., Strathmann H. Characterization of morphology controlled polyethersulfone hollow fiber membranes by the addition of polyethylene glycol to the dope and bore liquid solution. *Journal of Membrane Science*, 2003, vol. 223, no. 1–2, pp. 187–199. [https://doi.org/10.1016/s0376-7388\(03\)00322-3](https://doi.org/10.1016/s0376-7388(03)00322-3)
2. Wang Z., Ma J. The role of nonsolvent in-diffusion velocity in determining polymeric membrane morphology. *Desalination*, 2012, vol. 286, pp. 69–79. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.11.006>
3. Holda A. K., Vankelecom I. F. J. Understanding and guiding the phase inversion process for synthesis of solvent resistant nanofiltration membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, vol. 132, no. 27, app. 42130. <https://doi.org/10.1002/app.42130>
4. Xu Z. L., Qusay F. A. Polyethersulfone (PES) hollow fiber ultrafiltration membranes prepared by PES/non-solvent/NMP solution. *Journal of Membrane Science*, 2004, vol. 233, no. 1–2, pp. 101–111. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.01.005>
5. Idris A., Norashikin M. J., Noordin M. Y. Synthesis, characterization and performance of asymmetric polyethersulfone (PES) ultrafiltration membranes with polyethylene glycol of different molecular weights as additives. *Desalination*, 2007, vol. 207, no. 1–3, pp. 324–339. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.08.008>
6. Chakrabarty B., Ghoshal A. K., Purkait M. K. Effect of molecular weight of PEG on membrane morphology and transport properties. *Journal of Membrane Science*, 2008, vol. 309, no. 1–2, pp. 209–221. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.10.027>

7. Shin S.-J., Kim J.-P., Kim H.-J., Jeon J.-H., Min B. Preparation and characterization of polyethersulfone microfiltration membranes by a 2-methoxyethanol additive. *Desalination*, 2005, vol. 186, no. 1–3, pp. 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.03.092>
8. Torrestiana-Sanchez B., Ortiz-Basurto R. I., Brito-De La Fuente E. Effect of nonsolvents on properties of spinning solutions and polyethersulfone hollow fiber ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 1999, vol. 152, no. 1, pp. 19–28. [https://doi.org/10.1016/s0376-7388\(98\)00172-0](https://doi.org/10.1016/s0376-7388(98)00172-0)
9. Wang D., Li K., Sourirajan S., Teo W. K. Phase separation phenomena of polysulfone/solvent/organic nonsolvent and polyethersulfone/solvent/organic nonsolvent systems. *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, vol. 50, no. 10, pp. 1693–1700. <https://doi.org/10.1002/app.1993.070501003>
10. Wang D., Li K., Teo W. K. Relationship between mass ratio of nonsolvent-additive to solvent in membrane casting solution and its coagulation value. *Journal of Membrane Science*, 1995, vol. 98, no. 3, pp. 233–240. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(94\)00191-z](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00191-z)
11. Pratsenko S. A., Bilydukevich A. V. Structure of casting solutions and its effect on the characteristics of polyamide membranes. *Polymer science*, Ser. A, 1994, vol. 36, no. 3, pp. 457–460 (in Russian).
12. Bilydukevich A. V., Pratsenko S. A., Plisko T. V. Influence of pore-generators on properties of polyethersulfone membranes. *Khimicheskaya Tekhnologiya [Chemical Technology]*, 2012, vol. 13, no. 3, pp. 174–178 (in Russian).
13. Feng Y., Han G., Chung T.-S., Weber M., Widjojo N., Maletzko C. Effects of polyethylene glycol on membrane formation and properties of hydrophilic sulfonated polyphenylenesulfone (sPPSU) membranes. *Journal of Membrane Science*, 2017, vol. 531, pp. 27–35. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.02.040>
14. Lai J.-Y., Lin F.-C., Wang C.-C., Wang D.-M. Effect of nonsolvent additives on the porosity and morphology of asymmetric TPX membranes. *Journal of Membrane Science*, 1996, vol. 118, no. 1, pp. 49–61. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(96\)00084-1](https://doi.org/10.1016/0376-7388(96)00084-1)
15. Chun K.-Y., Jang S.-H., Kim H.-S., Kim Y.-W., Han H.-S., Joe Y. Effects of solvent on the pore formation in asymmetric 6FDA–4,4'ODA polyimide membrane: terms of thermodynamics, precipitation kinetics, and physical factors. *Journal of Membrane Science*, 2000, vol. 169, no. 2, pp. 197–204. [https://doi.org/10.1016/s0376-7388\(99\)00336-1](https://doi.org/10.1016/s0376-7388(99)00336-1)

Информация об авторах

Бильдюкевич Александр Викторович – академик, д-р хим. наук, профессор, директор. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: uf@ifoch.bas-net.by.

Глевицкая Татьяна Александровна – мл. науч. сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: hlyavitskaya1706@gmail.com.

Шустиков Антон Александрович – мл. науч. сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: a.shustikov@tut.by.

Information about the authors

Bilydukevich Aleksandr Viktorovich – Academician, D. Sc. (Chemistry), Professor, Director. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: uf@ifoch.bas-net.by.

Hlyavitskaya Tatsiana Aleksandrovna – Junior researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: hlyavitskaya1706@gmail.com.

Shustikov Anton Aleksandrovich – Junior researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: a.shustikov@tut.by.