

ISSN 1561-8323 (Print)
ISSN 2524-2431 (Online)

ХИМИЯ
CHEMISTRY

УДК 541.18.04, 544.023.2
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2020-64-4-411-420>

Поступило в редакцию 25.02.2020
Received 25.02.2020

Е. С. Бурть, Т. В. Плиско, С. А. Праценко, академик А. В. Бильдюкевич

*Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Республика Беларусь*

**МОДИФИКАЦИЯ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФОНА
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТРИБЛОКСОПОЛИМЕРА ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ
И ПОЛИПРОПИЛЕНГЛИКОЛЯ**

Аннотация. Изучено фазовое состояние, вязкостные и оптические свойства растворов полисульфона (ПСФ) в N,N-диметилацетамиде (ДМАА) с добавками блоксополимера Pluronic F127 и полиэтиленгликоля (ПЭГ-4000, $M_n = 4000$ г·моль⁻¹) в качестве порообразователей и гидрофилизующих агентов. Установлено, что 18–22 %-ные растворы ПСФ в ДМАА с добавкой ≥ 5 % Pluronic F127 характеризуются наличием нижней критической температуры смешения (НКТС). Методом инверсии фаз получена серия мембран со смешанной матрицей ПСФ/Pluronic F127 и ПСФ/ПЭГ и проведены сравнительные исследования их структуры и транспортных характеристик. Установлено, что значения параметров средней шероховатости поверхности для мембран ПСФ/Pluronic F127 существенно превышают таковые для мембран ПСФ/ПЭГ. Введение обеих добавок в формовочную композицию приводит к эффективной гидрофилизации селективного слоя мембран. Установлено, что введение в растворы как Pluronic F127, так и ПЭГ-4000 приводит к увеличению удельной производительности мембран и снижению коэффициента задерживания поливинилпирролидона (ПВП К-30, $M_n = 40000$ г·моль⁻¹). Показано, что мембраны со смешанной матрицей ПСФ/Pluronic F127 характеризуются более высокой устойчивостью к уплотнению, меньшей степенью уменьшения общего потока при фильтрации растворов бычьего сывороточного альбумина и существенно превосходят по устойчивости к загрязнению мембраны со смешанной матрицей ПСФ/ПЭГ.

Ключевые слова: полисульфон, блоксополимер полиэтиленгликоля и полипропиленгликоля, полиэтиленгликоль 4000, растворы полимеров, ультрафильтрация, модификация мембран

Для цитирования: Модификация мембран на основе полисульфона с использованием триблоксополимера полиэтиленгликоля и полипропиленгликоля / Е. С. Бурть [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2020. – Т. 64, № 4. – С. 411–420. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2020-64-4-411-420>

Katsiaryna S. Burts, Tatiana V. Plisko, Svetlana A. Pratsenko, Academician Alexandr V. Bilydukevich

Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

**MODIFICATION OF POLYSULFONE MEMBRANES USING TRIBLOCK COPOLYMER
OF POLYETHYLENE GLYCOL AND POLYPROPYLENE GLYCOL**

Abstract. The phase state, viscosity and optical properties of polysulfone (PSF) solutions in N,N-dimethylacetamide (DMAc) with the addition of block copolymer Pluronic F127 and polyethylene glycol (PEG-4000, $M_n = 4000$ g·mol⁻¹) were studied. Additives are both pore-forming and hydrophilizing agents. It was found that 18–22 % PSF solutions in DMAc with the Pluronic F127 content ≥ 5 wt. % feature a lower critical solution temperature (LCST). Mixed matrix PSF/Pluronic F127 and PSF/PEG membranes were obtained by the phase inversion technique and the comparative studies of their structure and performance were carried out. It was found that the average surface roughness parameters of PSF/Pluronic F127 membranes significantly exceed those of PSF/PEG membranes. The presence of the both additives in the casting solution leads to the effective hydrophilization of the membrane selective layer. It was shown that the increase in the membrane flux and the decrease in the polyvinylpyrrolidone (K-30, $M_n = 40000$ g·mol⁻¹) rejection coefficient are a result of adding both Pluronic F127 and PEG-4000 to the casting solution. It was shown that PSF/Pluronic F127 membranes are characterized by higher shrinkage resistance and a lower total flux decrease during ultrafiltration of bovine serum albumin solutions. It was found that the anti-fouling performance of PSF/Pluronic F127 membranes significantly exceeds that of PSF/PEG membranes.

Keywords: polysulfone, blockcopolymer of polyethylene glycol and polypropylene glycol, polyethylene glycol 4000, polymer solutions, ultrafiltration, membrane modification

For citation: Burts K. S., Plisko T. V., Pratsenko S. A., Bilyukevich A. V. Modification of polysulfone membranes using triblock copolymer of polyethylene glycol and polypropylene glycol. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2020, vol. 64, no. 4, pp. 411–420 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2020-64-4-411-420>

Введение. Загрязнение мембран является одним из основных факторов, определяющих технико-экономические показатели мембранных технологий. Под загрязнением мембран понимают нежелательное осаждение в порах или на поверхности мембраны растворенных частиц, коллоидных частиц или микроорганизмов, приводящее к снижению производительности мембран и в ряде случаев биодegradации и биопоражению мембранообразующего полимера и материалов конструкций мембранного модуля [1].

Результаты многочисленных исследований указывают на то, что введение добавок полимеров и олигомеров в систему полимер–растворитель оказывает существенное влияние на формирование структуры мембран, и соответственно, определяет их транспортные свойства [2–5]. Введением полимерных добавок, например, поливинилпирролидона (ПВП) [2], полиэтиленгликоля (ПЭГ) [3], поли(этиленгликоль-блок-пропилен-блок-этиленгликоля) (Pluronic) [4], этилендиаминтетраakis(этоксилат-блок-пропоксилат) тетрола (Tetronic) [5], при получении мембран способом мокрого формования возможно эффективно регулировать пористость, размер и взаимосвязанность пор, образование макрополостей в субструктуре мембраны, а также шероховатость и гидрофильность поверхности селективного слоя мембран, и тем самым препятствовать адсорбции загрязняющих веществ на поверхности мембраны в процессе фильтрации. Известно, что введение амфифильных полимеров, например Pluronic, в формовочную композицию при получении мембран влияет на скорость фазового разделения при получении мембран методом инверсии фаз [6]. Широко используемые гидрофильные макромолекулярные модификаторы, такие как ПЭГ и ПВП, склонны вымываться при получении мембраны в процессе инверсии фаз из матрицы мембраны. В случае же амфифильных блоксополимеров гидрофильные блоки ПЭГ образуют агрегаты (нанодомены) на межфазной поверхности «мембранообразующий полимер/вода» из-за низкого поверхностного натяжения, в то время как гидрофобные блоки полипропиленгликоля (ППГ) прочно связываются с полимерной матрицей мембраны. В результате миграции гидрофильных блоков, состоящих из звеньев этиленгликоля, к поверхности селективного слоя мембраны на поверхности раздела «мембранообразующий полимер/вода» (включая поры мембраны) формируется гидрофильный слой. Сформировавшийся слой препятствует адсорбции загрязняющих веществ и микроорганизмов на поверхности селективного слоя мембраны, что повышает устойчивость мембраны к загрязнению в процессе фильтрации [7; 8].

В [4; 8] было проведено исследование влияния строения, молекулярной массы и гидрофильно/липофильного баланса амфифильных сополимеров на структуру и транспортные свойства мембран на основе полиэфирсульфона. Установлено, что для получения высокопроизводительных полволоконных ультрафильтрационных мембран с низким пределом номинального молекулярно-массового предела отсечения предпочтительно использовать триблоксополимер Pluronic с конфигурацией ПЭГ–ППГ–ПЭГ, высокой молекулярной массой, 70–80 %-ным содержанием блоков ПЭГ и длинными блоками как ПЭГ, так и ПППГ звеньев, что способствует как более прочной фиксации блоксополимера в матрице мембраны, так и формированию более однородного гидрофильного слоя цепей ПЭГ большей толщины на поверхности селективного слоя мембран и в порах [4].

Наибольшее количество работ посвящено получению и исследованию структуры и свойств мембран со смешанной матрицей полиэфирсульфон/Pluronic [8; 9]. Кроме полиэфирсульфона, в качестве полимерной матрицы для последующей модификации Pluronic используют как гидрофобные (поливинилхлорид [10], полиимид [11], полисульфон [7], поливинилиденфторид [8]), так и гидрофильные (поливиниловый спирт [12], ацетат целлюлозы [13]) полимеры. Во всех указанных случаях при введении Pluronic в полимерный формовочный раствор наблюдалось улучшение транспортных характеристик и увеличение гидрофильности поверхности ультрафильтраци-

онных мембран: увеличение удельной производительности мембран и степени восстановления потока после фильтрации, уменьшение адсорбции белков и микроорганизмов в процессе эксплуатации мембран.

Цель данной работы заключалась в получении ультрафильтрационных мембран со смешанной матрицей полисульфон (ПСФ)/Pluronic F127, а также в проведении их сравнения с мембранами, модифицированными ПЭГ с $M_n = 4000$ г·моль⁻¹ (ПЭГ-4000). ПЭГ-4000 был выбран в качестве добавки, поскольку его молекулярная масса близка к молекулярной массе блоков ПЭГ в структуре блоксополимера Pluronic F127.

Материалы и методы исследования. В качестве исходных материалов для получения мембран использованы ПСФ марки Ultrason S 6010 ($M_w = (4,5-5,5)10^4$ г·моль⁻¹, BASF, Германия), N,N-диметилацетамид (ДМАА, BASF, Германия, степень чистоты 99,8 %), триблоксополимер Pluronic F127 ($M_n = 1,26 \cdot 10^4$ г·моль⁻¹, 70 % звеньев этиленгликоля (ЭГ), 30 % звеньев пропиленгликоля (ПГ), (ПЭГ)₁₀₀-(ППГ)₆₅-(ПЭГ)₁₀₀, Sigma-Aldrich) и ПЭГ с молекулярной массой 4000 г·моль⁻¹ (Merck, Германия).

Приготовление растворов ПСФ в ДМАА с добавками Pluronic F127 или ПЭГ осуществляли на лабораторном стенде, включающем глицериновую баню, круглодонную колбу и верхнеприводную мешалку (IKARW 20 Digital, Германия). Температура приготовления растворов составляла 120 °С, время приготовления 3–4 ч, скорость перемешивания 500–600 об·мин⁻¹.

Для получения плоских мембран формовочный раствор при 40 °С наносили на стеклянную подложку с помощью фильеры, позволяющей получать полимерную пленку требуемой толщины. Подложку с нанесенным слоем формовочного раствора погружали в коагуляционную ванну. В качестве осадителя использовали бидистиллированную воду при 25 °С. Полученную мембрану отмывали от остаточного растворителя и хранили в ванне с дистиллированной водой.

Измерения вязкости концентрированных растворов ПСФ осуществляли на ротационном вискозиметре Brookfield DVIII-Ultra при 25 °С. Проводили 3 параллельных измерения для каждого образца и вычисляли среднее арифметическое значение. Погрешность измерения не превышала 1 % измеряемой величины.

Нижнюю критическую температуру смешения (НКТС) растворов ПСФ в ДМАА с добавками Pluronic F127 фиксировали визуально после выдерживания 5 мл раствора в сушильном шкафу в течение 90 мин при заданной температуре.

Измерение удельной производительности (J , л·м⁻²·ч⁻¹) плоских мембран по воде проводили на фильтрационной ячейке при комнатной температуре и трансмембранном давлении 1 бар. Удельную производительность мембран определяли по формуле

$$J = \frac{V}{St},$$

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

В качестве модельного раствора для определения коэффициента задерживания мембран (R , %) использовали 0,3 мас. %-ный водный раствор поливинилпирролидона (ПВП К-30) с $M_n = 40000$ г·моль⁻¹ и 0,05 мас. %-ный раствор бычьего сывороточного альбумина (БСА, $M_n = 69000$ г·моль⁻¹, pI = 4,6) в 0,18 М фосфатном буфере ($K_2HPO_4 - KH_2PO_4$) с буферной емкостью $\beta = 0,1$ и pH = 7,0. Коэффициент задерживания мембран (R) определяли по формуле

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

где C_{ϕ} , $C_{исх}$ – концентрация ПВП К-30 или БСА в фильтрате и исходном модельном растворе соответственно. Концентрацию ПВП определяли рефрактометрически на интерферометре ЛИР-2, концентрацию БСА – по значению оптической плотности на спектрофотометре Metertech SP8001 при длине волны $\lambda = 280$ нм.

Структуру мембран исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) LEO 1420 (Германия). Сколы образцов мембран готовили методом криогенного разлома в жидком азоте с последующим нанесением слоя золота путем катодного распыления в вакуумной установке Emitech 550X.

Для количественного анализа СЭМ-микрофотографий селективного слоя мембран использовалась универсальная программа анализа изображений MCID™ Analysis 7.0 Software Evaluation (Inter Focus Imaging Ltd, Великобритания). Выделение пор на микрофотографии осуществлялось автоматически по яркостным характеристикам. Обработку результатов осуществляли стандартными методами математической статистики с использованием средств программы анализа изображений.

Краевой угол смачивания (θ , °) мембран определяли с помощью гониометра ЛК-1 (Открытая наука, РФ) методом прикрепленного пузырька.

Изучение поверхности мембран проводили на атомно-силовом микроскопе НТ-206 (ОДО «Микротестмашины», Беларусь). Использовали стандартные кремниевые кантилеверы NSC 35 жесткостью $3,5 \text{ Н}\cdot\text{м}^{-1}$ и с радиусом кривизны 10 нм (Micromasch, Эстония).

Для определения устойчивости к загрязнению плоских мембран на основе ПСФ к загрязнению белком в процессе фильтрации использовали 0,5 %-ный раствор БСА в фосфатном буфере. Постоянные значения pH ($7,0 \pm 0,05$) поддерживались с помощью 0,18M фосфатного буфера ($\text{K}_2\text{HPO}_4\text{--K}_2\text{H}_2\text{PO}_4$) с буферной емкостью $\beta = 0,1$. Фильтрацию раствора БСА осуществляли на испытательном стенде для тестирования свойств плоских мембран. Сначала проводили фильтрацию при трансмембранном давлении $P = 1$ бар в течение 30 мин для выхода мембраны на стационарный режим, затем измеряли удельную производительность (PWF, $\text{л}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$) мембраны. После этого фильтровали раствор БСА в течение 1 ч при трансмембранном давлении $P = 1$ бар и измеряли удельную производительность мембраны по раствору БСА (J_p , $\text{л}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$). Далее осуществляли промывку мембраны фильтрацией дистиллированной воды в течение 15 мин и измеряли удельную производительность отмытой от белка мембраны (JWF, $\text{л}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$). Данную процедуру повторяли 2 раза. Степень восстановления потока после фильтрации (FRR) рассчитывали по формуле

$$\text{FRR} = \left(\frac{\text{JWF}}{\text{PWF}} \right) 100 \%;$$

степень обратимого уменьшения потока (DR_r) –

$$\text{DR}_r = \left(\frac{\text{JWF} - J_p}{\text{PWF}} \right) 100 \%;$$

степень необратимого уменьшения (DR_{ir}) –

$$\text{DR}_{ir} = \left(\frac{\text{PWF} - \text{JWF}}{\text{PWF}} \right) 100 \%;$$

и общую степень уменьшения потока (DT) –

$$\text{DT} = \left(\frac{\text{PWF} - J_p}{\text{PWF}} \right) 100 \%.$$

Результаты и их обсуждение. Предварительно проведено исследование растворов ПСФ с добавками блоксополимера Pluronic F127 и ПЭГ-4000 в ДМАА, в результате которого определены перспективные составы для получения мембран для ультрафильтрации методом инверсии фаз (табл. 1).

Установлено, что 18–22 мас. %-ные растворы ПСФ, содержащие в качестве добавки ПЭГ-4000, представляли собой однородные прозрачные вязкие жидкости с мутностью 3–4 NTU. В отличие от них растворы ПСФ в ДМАА с добавкой характеризуются наличием НКТС. При температуре выше НКТС растворы представляют собой двухфазные системы с высокой мутностью, при температуре ниже НКТС – слегка опалесцирующие вязкие однородные жидкости. При увеличении концентрации блоксополимера в растворе значение НКТС уменьшается. Особенно сильно это выражено для 22 мас. %-ных растворов ПСФ. Установлено, что растворы ПСФ/Pluronic F127/ДМАА характеризуются наличием НКТС в диапазоне 55–100 °С. При введении добавок блоксополимера в растворы ПСФ в ДМАА мутность и вязкость растворов существенно увеличиваются

Т а б л и ц а 1. Составы формовочных растворов, их вязкость, мутность и аббревиатура мембран, полученных на их основе

T a b l e 1. Composition, viscosity and turbidity of casting solutions and abbreviation of relevant membranes

Состав формовочных растворов, % Composition of casting solutions, %				Вязкость, Па · с Viscosity, Pa · s	Мутность, NTU Turbidity, NTU	Обозначение состава и мембраны на его основе Abbreviation of casting solution and membrane on its base
ПСФ	Pluronic F127	ПЭГ-4000	ДМАА			
18	0	–	82	0,57	2,7	18/0
18*	10	–	72	1,35	17,9	18/10
20	0	–	80	1,20	3,2	20/0
20*	10	–	70	2,28	11,6	20/10
22	0	–	78	1,90	2,0	22/0
22	7	–	71	3,68	11,0	22/7
22*	10	–	68	5,47	11,7	22/10
18	–	8	74	0,79	3,7	18/10 ПЭГ
20	–	6,7	73,3	1,88	3,4	20/10 ПЭГ
22	–	4,7	71	3,22	2,9	22/7 ПЭГ

П р и м е ч а н и е: * – системы изначально были двухфазны при $T = 25$ °С, однако после охлаждения до $T = -18$ °С и нагревания до $T = 60$ °С стали однофазными.

N o t e: * the systems were initially two-phase at $T = 25$ °С, however after cooling to $T = -18$ °С and heating to $T = 60$ °С they became single-phase.

с повышением концентрации добавки. Это связано с микрофазным разделением блоксополимера Pluronic F127 в связи с наличием в его структуре блоков с различным сродством к амидным растворителям (сольвофобных блоков полипропиленгликоля и сольвофильных блоков полиэтиленгликоля).

Плоские мембраны для ультрафильтрации были получены методом инверсии фаз способом мокрого формования из растворов ПСФ в ДМАА с различной концентрацией Pluronic F127 и ПЭГ-4000 (табл. 1). Сколы поперечного сечения мембран представлены на рис. 1. Мембраны в обоих случаях характеризуются асимметричной структурой с тонким селективным скин-слоем и вытянутыми макрооидами в матрице мембраны.

При увеличении концентрации ПСФ в формовочной композиции с 18 до 22 мас. % наблюдается уменьшение количества макрооидов (макропустот) в структуре поперечного сечения мембран ПСФ/Pluronic F127. Толщина макрооидов значительно увеличивается, они приобретают неправильную вытянутую и искривленную форму. Также наблюдается уменьшение длины макрооидов и их смещение от селективного слоя к нижнему слою мембраны (рис. 1, *a–c*).

Замена Pluronic F127 на ПЭГ-4000 в формовочном растворе не приводит к кардинальным изменениям структуры мембран в поперечном сечении, хотя имеются некоторые различия в морфологии макрооидов и структуре переходного слоя (рис. 1, *d–f*). Так, смещение макрооидов от селективного слоя к нижнему слою мембраны выражено в большей степени.

Дополнительно структуру поверхности селективного слоя мембран исследовали методом АСМ (рис. 2). Для образцов мембран ПСФ/Pluronic F127 характерна однородная пористая структура поверхности селективного слоя мембраны, типичная для поверхности ультрафильтрационных мембран (“ridge-and-valley” structure). Параметры шероховатости поверхности селективного слоя мембран (R_a и R_q) со смешанной матрицей ПСФ/Pluronic F127 и мембран ПСФ/ПЭГ, краевые углы смачивания, а также результаты тестирования транспортных свойств мембран представлены в табл. 2. Установлено, что наибольшей шероховатостью поверхности обладают мембраны, полученные из 18 мас. %-ных растворов ПСФ. Мембраны со смешанной матрицей ПСФ/ПЭГ характеризуются существенно меньшей шероховатостью поверхности по сравнению с мембранами ПСФ/Pluronic F127 (табл. 2).

Следует отметить, что параметры шероховатости исследуемых мембран существенно превышают соответствующие значения для ультрафильтрационных мембран, полученных с использованием ПВП и более низкомолекулярных ПЭГ [14].

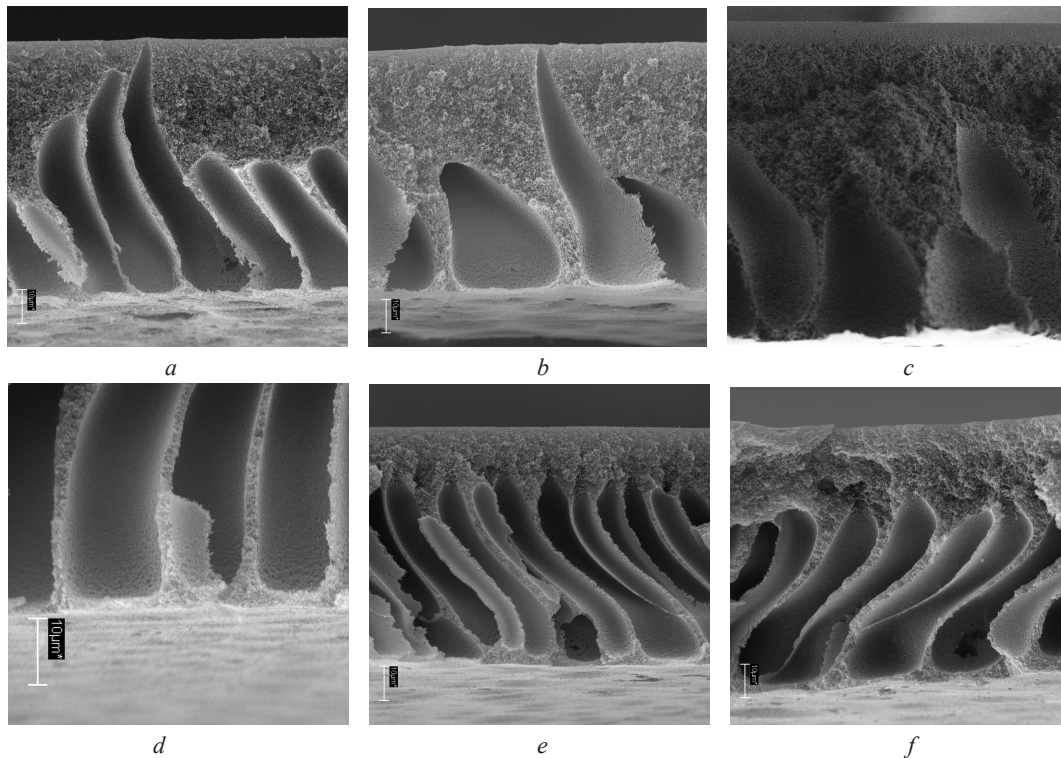


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии мембран со смешанной матрицей ПСФ/ПЭГ и ПСФ/Pluronic F127:
a – 18/10; *b* – 20/10; *c* – 22/7; *d* – 18/10 ПЭГ; *e* – 20/10 ПЭГ; *f* – 22/7 ПЭГ

Fig. 1. SEM microphotographs of PSF/PEG and PSF/Pluronic F127 membranes:
a – 18/10; *b* – 20/10; *c* – 22/7; *d* – 18/10 PEG; *e* – 20/10 PEG; *f* – 22/7 PEG

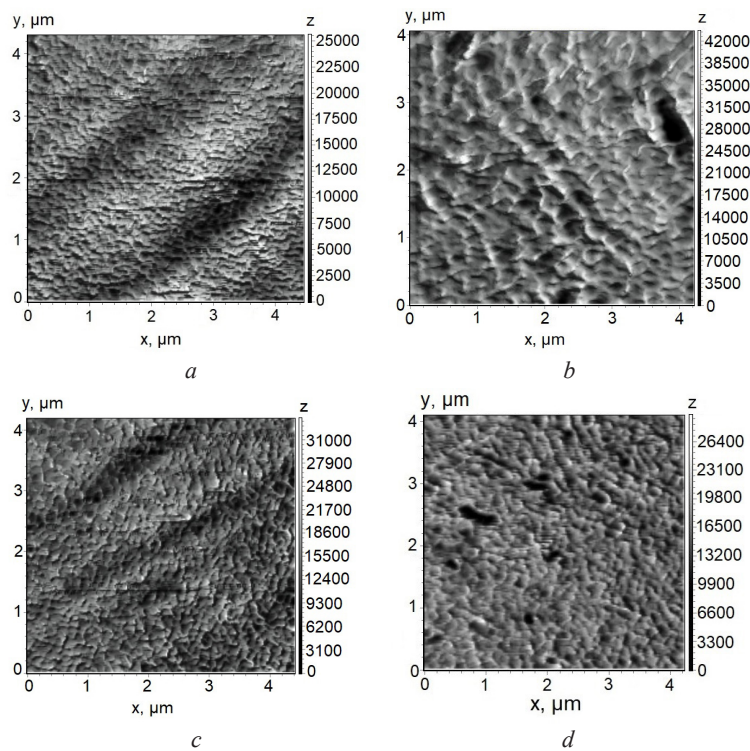


Рис. 2. АСМ изображения поверхности селективного слоя мембран, состав формовочной композиции:
a – 18/10; *b* – 18/10 ПЭГ; *c* – 22/7; *d* – 22/7 ПЭГ

Fig. 2. AFM images of membrane selective layer, casting solution composition:
a – 18/10; *b* – 18/10 PEG; *c* – 22/7; *d* – 22/7 PEG

Таблица 2. Параметры шероховатости поверхности селективного слоя, краевого угла смачивания, удельная производительность по воде и коэффициент задерживания мембран со смешанной матрицей ПСФ/Pluronic F127 и мембран ПСФ/ПЭГ

Table 2. Surface roughness parameters of selective layer, contact angle, flux and rejection coefficient of PSF/Pluronic F127 and PSF/PEG membranes

Мембрана Membrane	R_a , нм	R_q , нм	θ , °	J , л·м ⁻² ·ч ⁻¹	R , % (ПВП К-30)
18/10	237	297	54	439	9
18/10 ПЭГ	154	193	41	392	80
20/10	190	237	52	374	19
20/10 ПЭГ	190	250	37	271	81
22/7	189	238	51	70	88
22/7 ПЭГ	98	128	34	50	91

Введение добавок Pluronic F127 в формовочную композицию приводит к достаточно эффективной гидрофилизации селективного слоя мембран. Наибольшее снижение контактного угла (с 65 до 51°) наблюдается для мембраны 22/7. Контактные углы смачивания мембран со смешанной матрицей ПСФ/ПЭГ, полученные из 18–22 мас. %-ных растворов ПСФ, составили 34–41°. Динамика изменения контактного угла коррелирует с вязкостью формовочных растворов (табл. 1). Таким образом, чем больше вязкость, тем в меньшей степени происходит вымывание добавки в коагуляционную ванну в процессе инверсии фаз. Показано, что введение в состав формовочного раствора ПЭГ-4000 приводит к более эффективной гидрофилизации поверхности мембран по сравнению с добавками Pluronic F127. Это является результатом отсутствия в матрице мембраны относительно гидрофобных блоков ППГ.

Установлено, что мембраны со смешанной матрицей ПСФ/Pluronic F127 характеризуются более высокими значениями начальной удельной производительности по воде по сравнению с ПСФ/ПЭГ. Коэффициент задерживания по ПВП К-30 для мембран, полученных из 18 и 20 мас. %-ных растворов с ПЭГ, существенно выше в сравнении с Pluronic F127, а для мембраны 22/7 сопоставим с мембраной 22/7 ПЭГ, при этом удельная производительность по воде в 1,4 раза выше.

Для сравнительной оценки влияния добавок Pluronic F127 и ПЭГ-4000 на свойства мембран проведено исследование их усадки при фильтрации дистиллированной воды (рис. 3). Установлено, что мембраны ПСФ/Pluronic F127 практически сразу выходят на стационарный режим

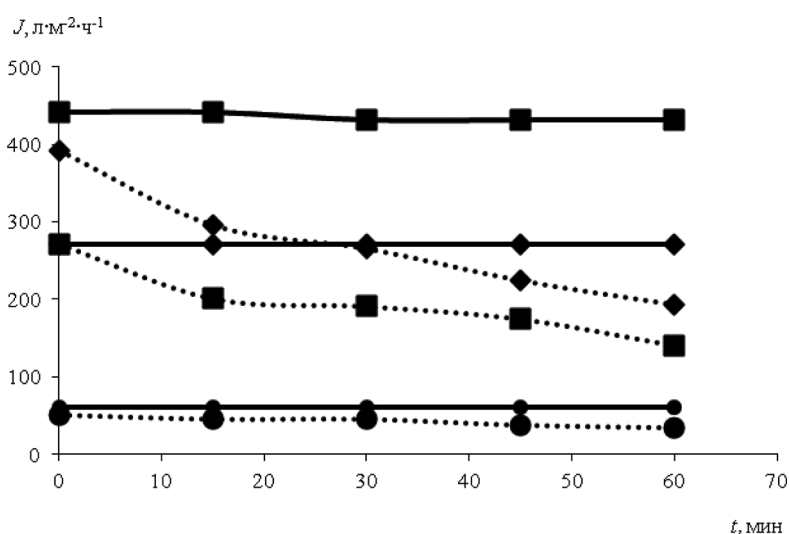


Рис. 3. Зависимость удельной производительности по воде от времени фильтрации для мембран ПСФ/Pluronic F127 и ПСФ/ПЭГ, состав формовочной композиции: 1 – 18/10; 2 – 18/10 ПЭГ; 3 – 20/10; 4 – 20/10 ПЭГ; 5 – 22/7; 6 – 22/7 ПЭГ

Fig. 3. Dependence of pure water flux on filtration time for PSF/Pluronic F127 and PSF/PEG membranes, casting solution composition: 1 – 18/10; 2 – 18/10 PEG; 3 – 20/10; 4 – 20/10 PEG; 5 – 22/7; 6 – 22/7 PEG

фильтрации, и их удельная производительность далее не изменяется со временем, в то время как удельная производительность аналогичных мембран ПСФ/ПЭГ может снижаться до 2 раз по сравнению с начальным значением. Это свидетельствует о формировании более устойчивой к уплотнению под действием давления структуры мембран при использовании Pluronic F127 по сравнению с ПЭГ-4000.

Проведено исследование устойчивости мембран со смешанной матрицей ПСФ/Pluronic F127 и ПСФ/ПЭГ к загрязнению в процессе нескольких циклов ультрафильтрации раствора БСА, между которыми следовала отмывка мембраны дистиллированной водой в тех же условиях. Были определены параметры устойчивости мембран к загрязнению: степень восстановления потока (FRR, %), степень обратимого уменьшения потока (DR_r , %), степень необратимого уменьшения потока (DR_{ir} , %) и степень уменьшения общего потока (DT, %) (табл. 3). Как следует из табл. 3, мембраны со смешанной матрицей ПСФ/Pluronic F127 характеризуются меньшей степенью уменьшения общего потока (DT) при фильтрации растворов БСА и существенно превосходят по устойчивости мембраны со смешанной матрицей ПСФ/ПЭГ. Степень восстановления потока (FRR) и обратимого уменьшения потока (DR_r) для мембран с блок-сополимером практически вдвое больше, чем для мембран с ПЭГ-4000. При этом различия в производительности по раствору БСА не превышают 10 %.

Т а б л и ц а 3. Параметры устойчивости мембран к загрязнению в процессе ультрафильтрации раствора БСА

Table 3. Membrane antifouling performance during ultrafiltration of the BSA solution

Мембрана Membrane	J_p , л·м ⁻² ·ч ⁻¹	FRR, %	DR_r , %	DR_{ir} , %	DT, %
18/10	60	59	38	41	79
18/10 ПЭГ	65	36	21	64	85
20/10	70	66	42	34	76
20/10 ПЭГ	75	46	24	54	79
22/7	80	87	47	13	60
22/7 ПЭГ	70	77	30	23	53

Заключение. В ходе работы исследованы свойства растворов ПСФ/Pluronic F127/ДМАА в зависимости от концентрации блоксополимера: вязкость, мутность, фазовое состояние. Установлено, что растворы ПСФ/Pluronic F127 в ДМАА характеризуются наличием НКТС в диапазоне 55–100 °С в зависимости от состава. Растворы при температуре ниже НКТС являются слегка опалесцирующими вязкими однородными жидкостями, а выше НКТС – двухфазные системы с высокой мутностью. Увеличение концентрации блоксополимера в растворе приводит к снижению НКТС. Предельная концентрация Pluronic F127 в растворе составляет 10 мас. %.

Получена серия мембран со смешанной матрицей ПСФ/Pluronic F127 и ПСФ/ПЭГ и проведены сравнительные исследования их структуры и транспортных характеристик. Установлено, что значения параметров средней шероховатости поверхности для мембран ПСФ/Pluronic F127 существенно превышают таковые для мембран ПСФ/ПЭГ (189–237 и 98–154 нм соответственно). Показано, что обе добавки снижают контактный угол для мембран ПСФ/Pluronic F127 с 65 до 51 и до 34–41° для мембран ПСФ/ПЭГ. Более низкие значения контактных углов для мембран с ПЭГ обусловлены отсутствием относительно гидрофобных блоков ППГ.

Установлено, что как Pluronic F127, так и ПЭГ-4000 являются эффективными порообразователями: удельная производительность мембран при введении добавок возрастает с 0 до 50–439 л·м⁻²·ч⁻¹ в зависимости от концентрации ПСФ в формовочном растворе. Это связано с увеличением среднего размера пор и пористости селективного слоя мембран. Исследована устойчивость мембран со смешанной матрицей ПСФ/Pluronic F127 и ПСФ/ПЭГ к уплотнению при фильтрации дистиллированной воды и загрязнению в процессе нескольких циклов ультрафильтрации раствора БСА. Установлено, что мембраны со смешанной матрицей ПСФ/Pluronic F127 характеризуются высокой устойчивостью к уплотнению, меньшей степенью уменьшения общего потока при фильтрации растворов БСА и существенно превосходят по устойчивости к загрязнению мембра-

ны со смешанной матрицей ПСФ/ПЭГ. Сопоставление параметров шероховатости поверхности, контактных углов смачивания мембран позволяет предположить, что более высокая устойчивость к загрязнению мембран со смешанной матрицей ПСФ/Pluronic F127 по сравнению с мембранами ПСФ/ПЭГ связана с особенностями пористой структуры селективного слоя мембран.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № X17PM-083).

Acknowledgements. This work was carried out with a financial support from Belarussian Republican Foundation for Fundamental Research (project no. X17PM-083).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Kochkodan, V. Polymeric membranes: surface modification for minimizing (bio)colloidal fouling / V. Kochkodan, D. J. Johnson, N. Hilal // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2014. – Vol. 206. – P. 116–140. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.05.005>
2. Basri, H. Polyethersulfone (PES)–silver composite UF membrane: Effect of silver loading and PVP molecular weight on membrane morphology and antibacterial activity / H. Basri, A. F. Ismail, M. Aziz // *Desalination.* – 2011. – Vol. 273, N 1. – P. 72–80. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.11.010>
3. Preparation and characterization of polyethersulfone microporous membrane via thermally induced phase separation with low critical solution temperature system / M. Liu [et al.] // *J. Membr. Sci.* – 2013. – Vol. 437. – P. 169–178. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.03.004>
4. Pluronic polymers and polyethersulfone blend membranes with improved fouling-resistant ability and ultrafiltration performance / Y.-Q. Wang [et al.] // *J. Membr. Sci.* – 2006. – Vol. 283, N 1–2. – P. 440–447. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.07.021>
5. Structure Change of Polyethersulfone Hollow Fiber Membrane Modified with Pluronic F127, Polyvinylpyrrolidone, and Tetronic 1307 / N. Arahman [et al.] // *Mater. Sci. Appl.* – 2012. – Vol. 3, N 2. – P. 72–77. <https://doi.org/10.4236/msa.2012.32011>
6. Iwasaki, Y. Platelet compatible blood filtration fabrics using a phosphorylcholine polymer having high surface mobility / Y. Iwasaki, A. Yamasaki, K. Ishihara // *Biomaterials.* – 2003. – Vol. 24, N 20. – P. 3599–3604. [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(03\)00212-6](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(03)00212-6)
7. PEGylation of anti-biofouling polysulfone membranes via liquid- and vapor-induced phase separation processing / A. Venault [et al.] // *J. Membr. Sci.* – 2012. – Vol. 403–404. – P. 47–57. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.02.019>
8. Loh, C. H. Fabrication of high performance polyethersulfone UF hollow fiber membranes using amphiphilic Pluronic block copolymers as pore-forming additives / C. H. Loh, R. Wang, L. Shi // *J. Membr. Sci.* – 2011. – Vol. 380, N 1–2. – P. 114–123. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.06.041>
9. Kaltalı, G. Effect of three different PEO-containing additives on the fouling behavior of PES-based ultrafiltration membranes / G. Kaltalı, H. Kalıpçılar, P. Z. Çulfaz-Emecen // *Sep. Purif. Technol.* – 2015. – Vol. 150. – P. 21–28. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.06.034>
10. Pacharasakoolchai, S. Improved permeation performance and fouling-resistance of Poly(vinyl chloride)/Polycarbonate blend membrane with added Pluronic F127 / S. Pacharasakoolchai, W. Chinpa // *Songklanakarin J. Sci. Technol.* – 2014. – Vol 36, N 2. – P. 209–215.
11. Removal of BSA and HA Contaminants from Aqueous Solution Using Amphiphilic Triblock Copolymer Modified Poly(ether imide) UF Membrane and Their Fouling Behaviors / P. Kanagaraj [et al.] // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2015. – Vol. 54, N 46. – P. 11628–11634. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03290>
12. Semicrystalline poly(vinylalcohol) ultrafiltration membranes for bioseparations / A. Amanda [et al.] // *J. Membr. Sci.* – 2000. – Vol. 176, N 1. – P. 87–95. [https://doi.org/10.1016/s0376-7388\(00\)00433-6](https://doi.org/10.1016/s0376-7388(00)00433-6)
13. Enhanced permeation performance of cellulose acetate ultrafiltration membrane by incorporation of Pluronic F127 / C. Lv [et al.] // *J. Membr. Sci.* – 2007. – Vol. 294, N 1–2. – P. 68–74. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.02.011>
14. Variation and prediction of membrane fouling index under various feed water characteristics / C. Park [et al.] // *J. Membr. Sci.* – 2006. – Vol. 284, N 1–2. – P. 248–254. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.07.036>

References

1. Kochkodan V., Johnson D. J., Hilal N. Polymeric membranes: surface modification for minimizing (bio)colloidal fouling. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2014, vol. 206, pp. 116–140. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.05.005>
2. Basri H., Ismail A. F., Aziz M. Polyethersulfone (PES)–silver composite UF membrane: Effect of silver loading and PVP molecular weight on membrane morphology and antibacterial activity. *Desalination*, 2011, vol. 273, no. 1, pp. 72–80. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.11.010>
3. Liu M., Wei Y.-M., Xu Z.-L., Guo R.-Q., Zhao L.-B. Preparation and characterization of polyethersulfone microporous membrane via thermally induced phase separation with low critical solution temperature system. *Journal of Membrane Science*, 2013, vol. 437, pp. 169–178. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.03.004>
4. Wang Y.-Q., Su Y.-L., Ma X.-L., Sun Q., Jiang Z.-Y. Pluronic polymers and polyethersulfone blend membranes with improved fouling-resistant ability and ultrafiltration performance. *Journal of Membrane Science*, 2006, vol. 283, no. 1–2, pp. 440–447. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.07.021>

5. Arahman N., Arifin B., Mulyati S., Ohmukai Y., Matsuyama H. Structure Change of Polyethersulfone Hollow Fiber Membrane Modified with Pluronic F127, Polyvinylpyrrolidone, and Tetronic 1307. *Materials Sciences and Applications*, 2012, vol. 3, no. 2, pp. 72–77. <https://doi.org/10.4236/msa.2012.32011>
6. Iwasaki Y., Yamasaki A., Ishihara K. Platelet compatible blood filtration fabrics using a phosphorylcholine polymer having high surface mobility. *Biomaterials*, 2003, vol. 24, no. 20, pp. 3599–3604. [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(03\)00212-6](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(03)00212-6)
7. Venault A., Chang Y., Wang D.-M., Bouyer D., Higuchi A., Lai J.-Y. PEGylation of anti-biofouling polysulfone membranes via liquid- and vapor-induced phase separation processing. *Journal of Membrane Science*, 2012, vol. 403–404, pp. 47–57. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.02.019>
8. Loh C. H., Wang R., Shi L., Fane A. G. Fabrication of high performance polyethersulfone UF hollow fiber membranes using amphiphilic Pluronic block copolymers as pore-forming additives. *Journal of Membrane Science*, 2011, vol. 380, no. 1–2, pp. 114–123. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.06.041>
9. Kaltalı G., Kalıpcılar H., Çulfaz-Emecen P. Z. Effect of three different PEO-containing additives on the fouling behavior of PES-based ultrafiltration membranes. *Separation and Purification Technology*, 2015, vol. 150, pp. 21–28. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.06.034>
10. Pacharasakoolchai S., Chinpa W. Improved permeation performance and fouling-resistance of Poly(vinyl chloride)/Polycarbonate blend membrane with added Pluronic F127. *Songklanakarin Journal of Science and Technology*, 2014, vol. 36, no. 2, pp. 209–215.
11. Kanagaraj P., Neelakandan S., Nagendran A., Rana D., Matsuura T., Shalini M. Removal of BSA and HA Contaminants from Aqueous Solution Using Amphiphilic Triblock Copolymer Modified Poly(ether imide) UF Membrane and Their Fouling Behaviors. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, vol. 54, no. 46, pp. 11628–11634. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03290>
12. Amanda A., Kulprathipanja A., Toennesen M., Mallapragada S. K. Semicrystalline poly(vinyl alcohol) ultrafiltration membranes for bioseparations. *Journal of Membrane Science*, 2000, vol. 176, no. 1, pp. 87–95. [https://doi.org/10.1016/s0376-7388\(00\)00433-6](https://doi.org/10.1016/s0376-7388(00)00433-6)
13. Lv C., Su Y., Wang Y., Ma X., Sun Q., Jiang Z. Enhanced permeation performance of cellulose acetate ultrafiltration membrane by incorporation of Pluronic F127. *Journal of Membrane Science*, 2007, vol. 294, no. 1–2, pp. 68–74. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.02.011>
14. Park C., Kim H., Hong S., Choi S.-I. Variation and prediction of membrane fouling index under various feed water characteristics. *Journal of Membrane Science*, 2006, vol. 284, no. 1–2, pp. 248–254. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.07.036>

Информация об авторах

Буртэ Екатерина Сергеевна – мл. науч. сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: katyaburt@gmail.com.

Плиско Татьяна Викторовна – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник, доцент. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: plisko.v.tatiana@gmail.com.

Праценко Светлана Анатольевна – канд. хим. наук, ученый секретарь. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: membrana@ifoch.bas-net.by.

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.

Information about the authors

Burts Katsiaryna S. – 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: katyaburt@gmail.com.

Plisko Tatiana V. – Ph. D. (Chemistry), Leading researcher, Associate professor. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: plisko.v.tatiana@gmail.com.

Pratsenko Svetlana A. – Ph. D. (Chemistry), Scientific Secretary. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: membrana@ifoch.bas-net.by.

Bildyukevich Alexandr V. – 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.