

ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»

Объект авторского права
УДК 541.64; 544.023.26

ПЛИСКО
Татьяна Викторовна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МОДИФИКАЦИИ
ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛОВ
ДЛЯ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ И ПЕРВАПОРАЦИИ**

АВТОРЕФЕРАТ

**Диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук
по специальностям
02.00.06 — высокомолекулярные соединения
02.00.04 — физическая химия**

Минск, 2023

Научная работа выполнена в государственном научном учреждении «ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»

Научный консультант

Бильдюкевич Александр Викторович, академик, доктор химических наук, профессор, директор государственного научного учреждения «ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»

Официальные оппоненты

Костюк Сергей Викторович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений химического факультета Белорусского государственного университета

Крутько Эльвира Тихоновна, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры нефтегазопереработки и нефтехимии Учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»

Критченков Андрей Сергеевич, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник государственного научного учреждения «ИНСТИТУТ ТЕХНИЧЕСКОЙ АКУСТИКИ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»

Оппонирующая организация

Государственное научное учреждение «ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»

Защита диссертации состоится «30» мая 2024 г. в 14.00 на заседании Совета по защите диссертаций Д 01.24.01 при государственном научном учреждении «ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ» по адресу: 220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13, к. 402.

Тел./факс: (+375 17) 272-16-79, электронная почта: secr@ifoch.bas-net.by

С диссертацией можно ознакомиться в государственном научном учреждении «ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ».

Автореферат разослан «8» апреля 2024 г.

Ученый секретарь

Совета по защите диссертаций Д 01.24.01,
кандидат химических наук



С.А. Праценко

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время мембранные технологии находят широкое применение во многих отраслях промышленности. Процессы мембранного разделения характеризуются рядом преимуществ по сравнению с существующими традиционными методами разделения веществ: более высокой селективностью разделения, низкой энергоемкостью, экономичностью, компактностью оборудования и безреагентным функционированием. Применение мембранных процессов разделения относится к критическим технологиям, без которых невозможно инновационное развитие промышленности, в связи с чем высокую актуальность приобретает расширение ассортимента отечественных мембранных материалов.

Компромисс между селективностью и проницаемостью, который наблюдается почти для всех типов мембран, и снижение эффективности разделения в процессе эксплуатации вследствие загрязнения поверхности мембран или их недостаточной устойчивости являются основными проблемами, которые необходимо решить для расширения области применения мембранных технологий. Загрязнение мембран снижает эффективность процесса разделения, существенно увеличивает эксплуатационные затраты и сокращает срок службы мембран.

Несмотря на значительный объем научных знаний о закономерностях образования структуры мембран при их получении методом инверсии фаз на практике подбор условий до сих пор проводится эмпирически из-за сложности прогнозирования влияния большого числа взаимосвязанных параметров при фазовом разделении многокомпонентных полимерных систем. В связи с этим, основными направлениями исследований являются поиск новых способов регулирования структуры и физико-химических свойств мембран с целью гибкого варьирования их транспортных характеристик для различных задач разделения и получения устойчивых к загрязнению мембран без существенного изменения технологического процесса.

В связи с вышесказанным актуальным является разработка научных и методологических основ структурной и физико-химической модификации полимерных материалов, обеспечивающих получение высокопроизводительных, устойчивых к загрязнению, а также чувствительных к параметрам разделяемой среды (рН и температуры) полупроницаемых мембран для ультраfiltrации и первапорации.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с научными программами (проектами), темами

Диссертационная работа соответствует приоритетным направлениям фундаментальных и прикладных научных исследований Республики Беларусь на 2011–2015 годы “2.1. Направленный синтез новых функциональных химических соединений и исследование зависимостей “структура–свойства”, супрамолекулярные, гибридные и молекулярноорганизованные вещества и материалы на их основе, процессы полимеризации, структура и физико-химические свойства синтетических и природных полимеров”, утвержденным постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 19.04.2010 г. № 585; приоритетным направлениям научных исследований Республики Беларусь на 2016–2020 годы “2. Химический синтез и продукты; 8. Многофункциональные материалы и технологии”, утвержденным постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 12.03.2015 г. № 190; приоритетным направлениям научной, научно-технической и инновационной деятельности на 2021–2025 годы, утвержденным Указом Президента Республики Беларусь от 7 мая 2020 г. № 156 “2. Биологические, медицинские, фармацевтические и химические технологии и производства”.

Диссертационная работа выполнялась в государственном научном учреждении “ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ” в рамках задания 2.18 “Разработка модифицированных и органо-минеральных мембран и гибридных процессов на их основе для очистки сточных вод и технологических сред” (2011–2015 гг., № ГР 20112183) ГПНИ “Химические технологии и материалы, природно-ресурсный потенциал”; задания 6.10 “Физико-химические основы получения мембран для диффузионных процессов разделения с использованием полимерных систем с верхней критической температурой смешения” (2016–2020 гг., № ГР 20160556) ГПНИ “Физическое материаловедение, новые материалы и технологии”, подпрограммы “Полимерные материалы и технологии”; проекта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований совместно с Российским фондом фундаментальных исследований (БРФФИ — РФФИ) № X19PM-052 “Получение новых нанокompозитных мембран с ультратонким селективным слоем методом межфазной поликонденсации, изучение их структурных и транспортных характеристик” (2019–2021 гг. №ГР 20191993); проекта РФФИ-БРФФИ-М №X17PM-083 “Новые мембранные материалы для дегидратации и водоочистки” (2017–2019 гг., №ГР 20171633); проекта РФФИ-БРФФИ-М № X15PM-061 “Новые гибридные полимерные материалы для баромембранных и диффузионного процессов разделения: получение, структура и свойства” (2015–2017 гг., №ГР 20151181); проекта БРФФИ–НАНУ X18УКА-021 “Разработка композиционных ультра- и

наночелювтрационных мембран с заданными функциональными свойствами для комплексной переработки отходов пищевой промышленности” (2018–2019 гг., №ГР 20180601); проекта БРФФИ Х18МС-018 “Новые мембранные материалы для обработки технологических сред в целлюлозно-бумажной и пищевой промышленности” (2018–2020 гг., №ГР 20181509); проекта БРФФИ-РФФИ №Х18Р083 “Создание половолоконных пористых подложек из полиакрилонитрила и композиционных мембран на их основе” (2018–2020 гг. № ГР 20181179); проекта БРФФИ–РФФИ “Создание углеродных половолоконных мембран путём ИК-пиролиза полых волокон из полиакрилонитрила” (2020–2022 гг., № ГР 20201066).

Цель и задачи исследования. Цель работы — разработка научных и методологических основ структурной и физико-химической модификации полимерных материалов, обеспечивающих получение высокопроизводительных, устойчивых к загрязнению, а также чувствительных к параметрам разделяемой среды (рН и температуры) полупроницаемых мембран для ультрафильтрации и перапарации.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

– выявить закономерности влияния добавок гидрофильных полимеров (полиэтиленгликоль (ПЭГ), поливинилпирролидон (ПВП)) различных молекулярных масс и амфифильного блоксополимера полиэтиленгликоль-блок-полипропиленгликоль-блок-полиэтиленгликоль (ПЭГ–ППГ–ПЭГ) на фазовое состояние растворов полисульфона (ПСФ) и полифениленсульфона (ПФС) и их фазовое разделение при формировании анизотропных пористых полупроницаемых структур методом инверсии фаз;

– разработать метод получения высокопроницаемых пористых структур на основе полисульфонов с использованием полимерных систем с критическими температурами смешения в экспериментально достижимом интервале температур;

– установить влияние добавок гидрофильных полимеров (ПВП) и электролитов (полиакриловая кислота (ПАК) различных молекулярных масс, сополимеров акриламида с 2-акрилоксиэтилтриметиламмонийхлоридом (Praestol 859) и с акрилатом натрия (PASA)) в осадительную ванну (ОВ) на фазовое разделение растворов на основе ПСФ при формировании пористых анизотропных полупроницаемых структур методом инверсии фаз и их свойства;

– установить взаимосвязь между условиями формирования селективного слоя на основе поливинилового спирта (ПВС) (состав и концентрация компонентов в растворе, продолжительность нанесения, трансмембранное

давление (ТМД)) в зависимости от режима ультрафильтрации и структурой, и транспортными свойствами композиционных мембран для первапорации;

– выявить закономерности модификации селективного слоя композиционных мембран для первапорации из ПВС и сукцината хитозана (СХ), полученных в динамическом режиме, наночастицами оксида кремния IV (SiO_2), алюмосиликатов ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) и металл-органического каркасного полимера 1,3,5-бензолтрикарбоксилата железа (Fe-ВТС);

– разработать новый класс рН- и термочувствительных композиционных мембран, способных к самоочищению, методом иммобилизации стимул-чувствительных микрогелей на поверхности пористой полимерной подложки в динамическом режиме;

– определить потенциальные области применения разработанных мембранных материалов.

Объекты исследования — многокомпонентные растворы ПСФ и ПФС в апротонных амидных растворителях (N,N-диметилацетамид (ДМАА), N-метил-2-пирролидон (МП)), анизотропные пористые мембраны из ПСФ и ПФС на основе данных растворов, водные растворы полиэлектролитов (ПАК, PASA, Praestol 859), ПВС и СХ, дисперсии наночастиц оксида кремния (IV) и алюмосиликата в водном растворе ПВС; дисперсии Fe-ВТС в водном растворе СХ, сшитые сополимеры N-изопропилакриламида (NIPAM) и акриловой кислоты (AA) (поли(NIPAM-со-AA)), сшитые сополимеры на основе хитозана, N-изопропилакриламида (NIPAM) и метакриловой кислоты (MAA) (хитозан-*прив*-поли(NIPAM-со-MAA)) и их водные дисперсии при различных рН и температурах, композиционные и нанокомпозитные мембраны для первапорации с селективными слоями на основе ПВС, ПВС— SiO_2 , ПВС— $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, СХ, СХ—Fe-ВТС, композиционные рН- и термочувствительные мембраны для ультрафильтрации.

Предмет исследования — фазовое состояние и вязкостные свойства растворов ПСФ и ПФС с добавками гидрофильных полимеров, физико-химические и вязкостные свойства дисперсий наночастиц SiO_2 и $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ в водном растворе ПВС, частиц Fe-ВТС в водном растворе СХ, водных дисперсий сшитых сополимеров (поли(NIPAM-со-AA) и (хитозан-*прив*-поли(NIPAM-со-MAA)) при различных рН и температурах, закономерности изменения структуры, физико-химических и транспортных свойств полимерных мембранных материалов для ультрафильтрации и первапорации в результате различных типов направленной объемной и поверхностной модификации (введение добавок гидрофильных и амфифильного полимеров в формовочный раствор, введение добавок гидрофильного полимера и полиэлектролитов в ОВ, формирование селективных слоев в динамическом режиме, модификация наночасти-

цами, рН- и термочувствительными высокомолекулярными соединениями, использование систем с критическими температурами смешения и получение мембран комбинацией методов мокрого формования и спонтанного гелеобразования); структура и транспортные свойства анизотропных пористых мембран на основе ПСФ и ПФС; структура и транспортные свойства композиционных и нанокompозитных мембран на основе ПВС, СХ, декстрана и рН- и термочувствительных сополимеров, селективный слой которых сформирован в динамическом режиме.

Выбор объектов и предмета исследования обусловлен высоким потенциалом практического использования новых типов мембранных материалов для различных отраслей промышленности, а также необходимостью разработки принципиально новых мембранных материалов для расширения областей использования традиционных мембранных процессов, в частности ультрафильтрации. Выбор объектов и предмета исследований также обусловлен перспективностью применения разработанного динамического метода получения композиционных и нанокompозитных мембран с целью разработки мембранных модулей для первапорации и рН- и термочувствительных модулей для ультрафильтрации путем модификации промышленно производимых мембранных модулей для ультра- и микрофильтрации.

Научная новизна работы. Впервые выполнено систематическое исследование фазового состояния многокомпонентных полимерных систем на основе ПСФ и ПФС, характеризующихся критическими температурами смешения в экспериментально достижимом интервале температур, в зависимости от молекулярной массы добавок гидрофильных полимеров, что позволило предложить новые методы получения высокопроницаемых полимерных мембран сочетанием фазового разделения растворов полимеров при контакте с осадителем (метод мокрого формования, NIPS) и изменении температуры (метод спонтанного гелеобразования, TIPS).

Впервые выявлены закономерности фазового разделения растворов на основе ПСФ при формировании пористых полупроницаемых структур методом инверсии фаз при введении добавок ПВП и полиэлектролитов (ПАК, PASA, Praestol 859) в осадитель. Впервые установлена зависимость структуры, физико-химических и транспортных свойств, а также устойчивости к загрязнению ПСФ мембран от природы, концентрации и молекулярной массы добавок ПВП и полиэлектролитов в ОВ при получении мембран. На основе установленных закономерностей предложен новый метод получения *in situ* устойчивых к загрязнению мембран с гидрофилизированной и заряженной поверхностью селективного слоя.

Впервые установлена взаимосвязь между кинетикой формирования гель-слоя на поверхности пористой мембраны-подложки при различных режимах проведения ультрафильтрации водных растворов ПВС и свойствами композиционных мембран для первапорации, что позволило эффективно варьировать толщину, плотность и проницаемость получаемого сшитого селективного слоя. На основании установленных закономерностей разработан новый метод получения композиционных и нанокompозитных мембран для гидрофильной первапорации. С использованием разработанного подхода получены три новых типа нанокompозитных мембран на основе ПВС и СХ, исследованы их структура и транспортные характеристики в процессе первапорации в зависимости от химической природы и концентрации добавок наночастиц неорганических соединений (SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) и металл-органического каркасного полимера (Fe-ВТС).

Разработан принципиально новый класс композиционных рН- и термочувствительных мембран, способных к самоочищению, а также оригинальный метод их получения, который заключается в иммобилизации стимул-чувствительных микрогелей на основе сшитых сополимеров (поли(NIPAM-co-AA)) и (хитозан-*прив*-поли(NIPAM-co-MAA)) на поверхности пористой мембраны-подложки в динамическом режиме с последующим сшиванием полимерного слоя. Разработанный метод впервые позволил получить рН- и термочувствительные рулонные и половолоконные мембранные модули путем модификации промышленных ультра- и микрофильтрационных мембранных модулей.

Положения, выносимые на защиту:

1. Установленные закономерности изменения фазового состояния многокомпонентных систем на основе полисульфона и их фазовое разделение при формировании анизотропных пористых полупроницаемых структур методом инверсии фаз от молекулярной массы и концентрации добавок гидрофильных полимеров и олигомеров, на основе которых разработаны методы получения высокопроницаемых половолоконных мембран с различным номинальным молекулярно-массовым пределом отсека.

2. Впервые установленный факт наличия критических температур смешения и температуры гелеобразования многокомпонентных систем на основе полифениленсульфона и полиэтиленгликоля различной молекулярной массы, что позволило предложить новый метод получения высокопроницаемых мембранных материалов для ультрафильтрации, который заключается в сочетании инверсии фаз при контакте с осадителем и при изменении температуры.

3. Совокупность результатов по влиянию добавок амфифильного блок-сополимера полиэтиленгликоль-блок-полипропиленгликоль-блок-полиэтиленгликоль на фазовое состояние растворов полисульфона и формирование

анизотропных пористых структур методом инверсии фаз, что послужило основой для разработки новых высокопроницаемых гидрофильных мембранных материалов, устойчивых к загрязнению в процессе ультрафильтрации.

4. Метод регулирования структуры, физико-химических и транспортных свойств пористых мембран на основе полисульфона путем инкапсулирования гидрофильных полимеров или полиэлектролитов в структуру селективного слоя при введении их добавок в осадитель при мокром способе формования, что обеспечивает одностадийное получение устойчивых к загрязнению мембран с гидрофилизированной и заряженной поверхностью селективного слоя.

5. Установленный механизм и условия формирования устойчивого геля поливинилового спирта на поверхности пористой мембраны-подложки в динамическом режиме, что позволило разработать новый метод получения композиционных мембран для гидрофильной первапорации.

6. Закономерности влияния концентрации наночастиц диоксида кремния, алюмосиликата и металл-органического каркасного полимера 1,3,5-бензолтрикарбоксилата железа в селективном слое на основе поливинилового спирта и сукцината хитозана на структуру, транспортные свойства и устойчивость динамических нанокомпозитных мембран при разделении смеси “этанол — вода” и “изопропанол — вода” в процессе первапорации, на основании которых разработаны новые методы получения нанокомпозитных мембран с высокой удельной производительностью, селективностью и устойчивостью к набуханию в разделяемых средах.

7. Принципиально новый класс рН- и термочувствительных композиционных мембранных материалов для ультрафильтрации, транспортные свойства которых обратимо реагируют на изменение параметров разделяемой среды (температуры и рН), что придает им способность к самоочищению при фильтрации растворов биомолекул, поверхностных вод и технологических сред.

Личный вклад соискателя ученой степени. В диссертации изложены результаты, полученные соискателем лично и совместно с сотрудниками лаборатории мембранных процессов ИФОХ НАН БЕЛАРУСИ: к.х.н. Е. С. Бурть, Я. А. Исайчиковой (Карсян), В. В. Уоским, к.х.н. Т. А. Глевицкой, М.С. Макаровой. Соискателю принадлежат идеи большинства направлений исследований, самостоятельно проведен аналитический обзор литературных источников по теме диссертационного исследования, выполнено планирование эксперимента, анализ и интерпретация полученных результатов, подготовка публикаций и представление докладов по результатам исследования на конференциях. Постановка цели и задач исследования, обсу-

ждение полученных результатов проводились совместно с научным консультантом академиком, доктором химических наук, профессором А.В. Бильдюкевичем. Методы получения гидрозолей оксида кремния (IV) и алюмосиликатов разработаны членом-корреспондентом, доктором химических наук, профессором А.И. Иванцом. Исследование транспортных свойств композиционных мембран в процессе первапорации проведено совместно с научными группами доктора химических наук, профессора Института химии Санкт-Петербургского государственного университета (Российская Федерация) А. В. Пеньковой (работа выполнена при поддержке гранта СПбГУ 11602266) и доктора химических наук, профессора Университета имени Н. Коперника в Торуне (Республика Польша) В. М. Куявского. Часть исследований методом атомно-силовой спектроскопии выполнено к.х.н. Г. Б. Мельниковой. Определение транспортных свойств ультрафильтрационных мембран в процессе очистки сточных вод и фракционирования технологических сред целлюлозно-бумажной промышленности проведено совместно с научной группой профессора Лундского университета (Швеция) Ф.Липницкого. Определение ζ -потенциала поверхности селективного слоя мембран проведено совместно с научной группой доктора химических наук, профессора университета Дуйсбурга-Эссена (Федеративная Республика Германия) М. Ульбрихта.

Апробация диссертации и информация об использовании ее результатов. Результаты, полученные в рамках исследований по теме диссертационной работы, были доложены и обсуждены на республиканских и международных конференциях и школах: XII, XIV, XV, XVI, XVIII Международных научных конференциях молодых ученых “Молодежь в науке” (г. Минск, Беларусь, 2015 г., 2017 г., 2018 г., 2019 г., 2021 г.); Международной научной конференции “Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах” (г. Минск, Беларусь, 2016 г.); XIII Всероссийской научной конференции “Мембраны–2016” (г. Нижний Новгород, Россия, 2016 г.); Международной научной конференции “PERMEA & MELPRO” (г. Прага, Чехия, 2016 г.); Ежегодной летней школе “Synthetic and Biological Membranes: Diffusion and Interactions” (Миттельвир, Франция, 2016 г.); II, III Украинно-польской научной конференции “Membrane and Sorption Processes and Technologies” (г. Киев, Украина, 2015 г., 2017 г.); Седьмой Всероссийской конференции “Полимеры–2017” (г. Москва, Россия, 2017 г.); X Международном водно-химическом форуме (г. Москва, Россия, 2017 г.); 34-ой летней школе Европейского мембранного общества “Membranes in Biorefineries” (г. Лунд, Швеция, 2017 г.); Международной конференции по мембранным процессам “MELPRO” (г. Прага, Чехия, 2018 г.); Международной конференции “Fouling and Cleaning in Food Processing” (г. Лунд, Швеция, 2018 г.); XII научной конференции “Membranes and Membrane Processes in Environmental Protection” (Закопане, Польша, 2018 г.); XVII

Nordic Filtration Symposium. (г. Ольборг, Дания, 2018 г.); Workshop of students' presentations 2018 "Membranes and membrane processes" (г. Ческа Липа, Чехия, 2018 г.); Международной конференции "Pervaporation, Vapor Permeation, Gas Separation and Membrane Distillation" (г. Торунь, Польша, 2019 г.); XVI Всероссийской научной конференции (с международным участием) "Мембраны–2019" (г. Сочи, Россия, 2019 г.); 6th MEMTEK International Symposium on Membrane Technologies and Applications (г. Стамбул, Турция, 2019 г.); Международной научной конференции "Engineering with Membranes 2019" (г. Бостад, Швеция, 2019 г.); VI Республиканской научно-технической конференции молодых ученых, посвященной памяти члена-корреспондента НАН Беларуси С.С. Песецкого "Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования" (г. Гомель, Беларусь, 2020 г.); Международной конференции "Ионный транспорт в органических и неорганических мембранах" (г. Сочи, Россия, 2016 г., 2018 г., 2019 г., 2021 г.); Международной конференции "Euromembrane–2021" (г. Копенгаген, Дания, 2021 г.); Международной научно-технической конференции "Полимерные композиты и трибология" (ПОЛИКОМТРИБ) (г. Гомель, Беларусь, 2015 г., 2022 г.); XVII Всероссийской научной конференции (с международным участием) "Мембраны–2022" (Тульская обл., Россия, 2022 г.).

С использованием результатов данной диссертационной работы был выполнен ряд научно-исследовательских контрактов и осуществлена поставка продукции (ООО "Текон мембранные технологии" (Российская Федерация), ЗАО "Белорусская национальная биотехнологическая корпорация" (Республика Беларусь), Институт природопользования и освоения редкоземельных металлов Гуандунской академии наук (Китайская Народная Республика) и др.) на общую сумму 179,1 тыс. долл. США. В рамках данных контрактов были разработаны технологические основы и изготовлены рулонные и половолоконные рН- и термочувствительные мембранные модули для молочной промышленности и биотехнологии. Результаты диссертационного исследования внедрены в учебный процесс (при подготовке курса лекций и семинарских занятий "Мембраны и мембранные технологии") на кафедре естественнонаучных дисциплин и информационных технологий ГУО "Университет Национальной академии наук Беларуси" по специальности 1-31 80 06 "Химия" высшего образования II ступени (акт о практическом использовании результатов исследования в образовательном процессе от 11 мая 2023 г.).

Опубликование результатов диссертации. По материалам диссертации опубликованы 83 научные работы: 1 коллективная монография, 28 статей общим объемом 41,3 авторских листа в рецензируемых научных изданиях, соответствующих требованиям ВАК Республики Беларусь для опубликования

результатов диссертационных исследований, 2 статьи — в других рецензируемых научных изданиях; 3 статьи — в сборниках материалов конференций, тезисы 49 докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа включает перечень сокращений и условных обозначений, введение, общую характеристику работы, шесть глав, заключение, список использованных источников, список публикаций соискателя и приложения. Полный объем диссертационной работы составляет 427 с., в том числе 153 рисунка (на 85 с.), 51 таблица (на 20 с.). Список использованных источников (498 наименований) и список публикаций соискателя (83 наименования) занимают 53 с.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **первой** главе рассмотрены физико-химические закономерности получения полимерных мембран методом инверсии фаз. Проанализированы и систематизированы литературные данные по получению высокопроницаемых мембран сочетанием методов мокрого формования и спонтанного гелеобразования, из которых следует актуальность данного подхода. Выявлено отсутствие систематических данных о закономерностях фазового разделения растворов полисульфонов с критическими температурами смешения в интервале 0–100⁰С при формировании пористых полупроницаемых структур методом инверсии фаз. Обобщены литературные данные по получению и модификации мембран на основе полифениленсульфона (ПФС) — перспективного мембранного полимера, который характеризуется более высокой химической и термической устойчивостью по сравнению с широко используемыми полисульфоном (ПСФ) и полиэфирсульфоном. Выявлена необходимость разработки высокопроницаемых мембран на основе ПФС.

Проанализированы и обобщены литературные данные по методам поверхностной и объемной модификации мембран с использованием гидрофильных и амфифильных полимеров и олигомеров с целью регулирования структуры и физико-химических свойств селективного слоя мембран. Обзор литературы показал, что модификация мембран полиэлектролитами является перспективным подходом к увеличению устойчивости мембран к загрязнению из-за их гидрофильности, возможности регулировать заряд поверхности мембран, многообразия химической структуры и методов модификации, которые могут быть реализованы. Однако, существующие методы модификации с использованием полиэлектролитов являются трудоемкими, многостадийными и требуют использования дорогостоящего оборудования. В связи с этим, актуальным направлением исследований является разработка одностадийного и простого метода модификации мембран с использованием полиэлектролитов *in situ* в процессе получения пористых мембран методом инверсии фаз.

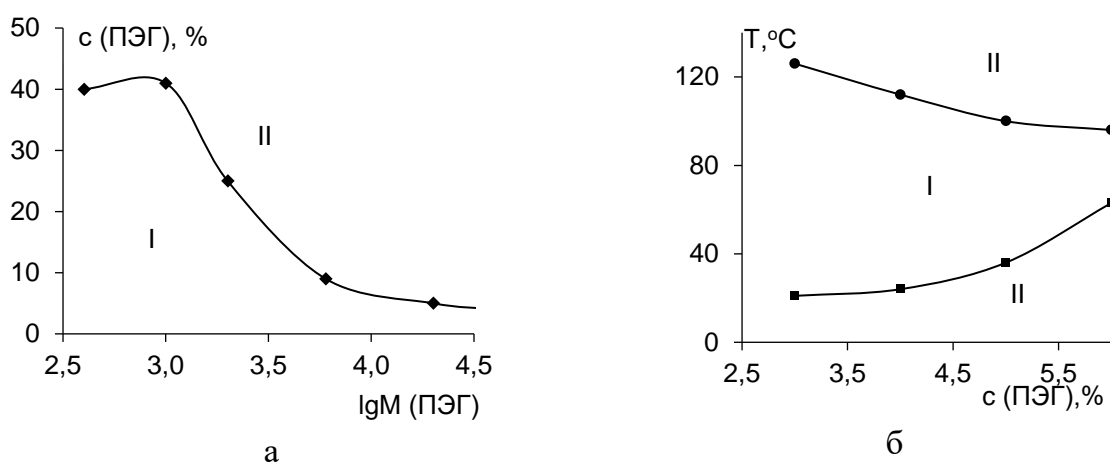
Анализ литературы выявил, что перспективным направлением исследований в области получения композиционных мембран для ультрафильтрации, первапорации, нанофильтрации и газоразделения является разработка динамического метода формирования селективных слоев на поверхности пористой мембраны-подложки. С целью расширения возможностей использования мембранных технологий актуальным направлением исследований является разработка стимул-чувствительных (pH- и термочувствительных) мембран. На основании анализа литературы были сформулированы цель и задачи исследования.

Во **второй главе** описаны характеристики материалов и реагентов, использованных в работе, методики получения полимерных растворов на основе ПСФ и ПФС, гидрозолей SiO_2 и $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, их дисперсий в водном растворе ПВС, а также дисперсий Fe-ВТС в водном растворе СХ. Представлены методики синтеза и оценки свойств pH- и термочувствительных микрогелей (хитозан-*прив*-поли(NIPAM-co-MAA)) и (поли(NIPAM-co-AA)). Описаны методики получения плоских и полуволоконных мембран для ультрафильтрации, композиционных и нанокомпозитных мембран для первапорации, композиционных pH- и термочувствительных мембран. Структуру и свойства мембран исследовали методами сканирующей электронной (СЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ), ИК-спектроскопии, определяли краевой угол смачивания и ξ -потенциал поверхности селективного слоя. Транспортные свойства и устойчивость к загрязнению ультрафильтрационных мембран исследовали в процессе ультрафильтрации модельных растворов белков и гуминовых кислот, очистки поверхностных вод, сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности, эмульсий смазочно-охлаждающих жидкостей, производственных конденсатов. Транспортные свойства композиционных и нанокомпозитных мембран изучали при разделении водно-спиртовых смесей в процессе первапорации.

В **третьей главе** проведено изучение влияния добавок гидрофильных полимеров (ПЭГ, ПВП) различных молекулярных масс (ММ) и амфифильного блоксополимера ПЭГ–ППГ–ПЭГ Pluronic F127 ($M_n=12\ 600\ \text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$) на фазовое состояние растворов ПСФ и ПФС и их фазовое разделение при формировании анизотропных пористых полупроницаемых структур методом инверсии фаз. Установлено влияние концентрации и ММ полиэтиленгликолей на фазовое состояние (рисунок 1) и вязкость трехкомпонентных растворов ПСФ–ПЭГ–ДМАА.

Определены концентрационные области существования гомогенных растворов в системе ПСФ–ПЭГ–ДМАА при постоянной концентрации ПСФ в зависимости от ММ ПЭГ (рисунок 1 а). Показано, что с увеличением ММ ПЭГ область существования гомогенных растворов уменьшается. В случае ПЭГ с

ММ 400 г·моль⁻¹ (ПЭГ-400) предельная концентрация, при которой возможно образование гомогенных 20% растворов ПСФ при 25°C составила 42 %, а для ПЭГ-40 000 (M_n = 40 000 г·моль⁻¹) – менее 5% [2–А, 6–А, 35–А].



I – область однофазных растворов, II – область двухфазных систем

Рисунок 1 – Фрагмент диаграммы фазового состояния 20% растворов ПСФ в ДМАА с добавками ПЭГ различной ММ при T=25°C (а) и с добавкой ПЭГ-40 000 (M_n = 40 000 г·моль⁻¹) различной концентрации (б)

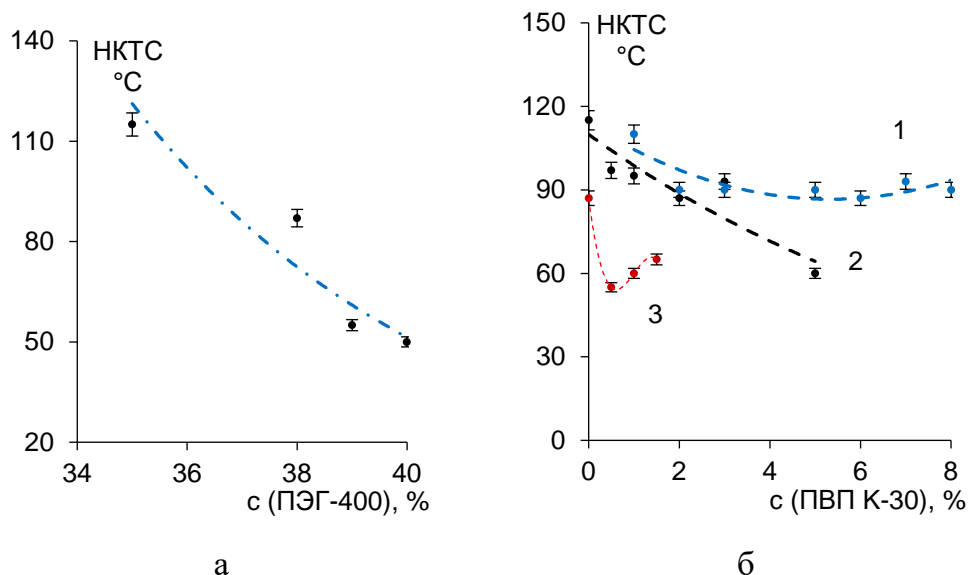
Показано, что для ПЭГ с ММ ≥6000 г·моль⁻¹ с повышением концентрации ПЭГ образование гомогенных растворов возможно только в определенном интервале температур (24–100°C) и исследуемая система относится к объектам, имеющим одновременно ВКТС и НКТС. Данную систему следует рассматривать как систему, включающую два несовместимых полимера и растворитель (рисунок 1 б). Показано, что характер изменения удельной производительности мембран по воде определяется концентрацией и ММ ПЭГ в формовочном растворе. При введении 25% ПЭГ производительность мембран изменяется с минимумом для ПЭГ-1000 (M_n = 1000 г·моль⁻¹), а при переходе к ПЭГ-2000 (M_n = 2000 г·моль⁻¹) увеличивается. Коэффициент задерживания по ПВП К-30 (M_n=40 000 моль⁻¹) (R_{ПВП К-30}) при этом уменьшается, что обусловлено образованием крупных пор. При снижении концентрации ПЭГ до 5% удельная производительность мембран по воде (J₀) увеличивается с увеличением ММ ПЭГ. На основании установленных закономерностей разработаны половолоконные мембраны с номинальным молекулярно-массовым пределом отсечения (НММПО) 3–4 кДа (таблица 1) [2–А, 3–А, 9–А, 56–А].

На следующем этапе проведено изучение фазового состояния полимерных систем на основе ПСФ, характеризующихся НКТС, которые перспективны для получения высокопроницаемых полимерных мембран сочетанием методов мокрого формования и спонтанного гелеобразования.

Таблица 1 — Влияние ММ ПЭГ на свойства половолоконных мембран. Концентрация ПЭГ в формовочном растворе – 5%

ММ ПЭГ, г·моль ⁻¹	J_0 , л·м ⁻² ·ч ⁻¹	$R_{ПВП\ K-30}$, %	НПММО, кДа
400	12	97	3
1000	30	91	3
2000	90	86	4
6000	150	79	4

Установлено, что дополнительное введение ПВП К-30 в системы “ПСФ – ПЭГ-400 – ДМАА” позволяет значительно снизить значение НКТС (рисунок 2). Показано, что положение НКТС и вязкость системы “ПСФ – ПЭГ-400 – ПВП – ДМАА” существенно зависят от ММ ПВП. Так, при увеличении ММ ПВП с 10 000 (ПВП К15) до 360 000 г·моль⁻¹ (ПВП К90) НКТС снижается со 110 до 70 °С, а вязкость растворов возрастает с 17,6 до 23,0 Па·с соответственно [17–А, 38–А].

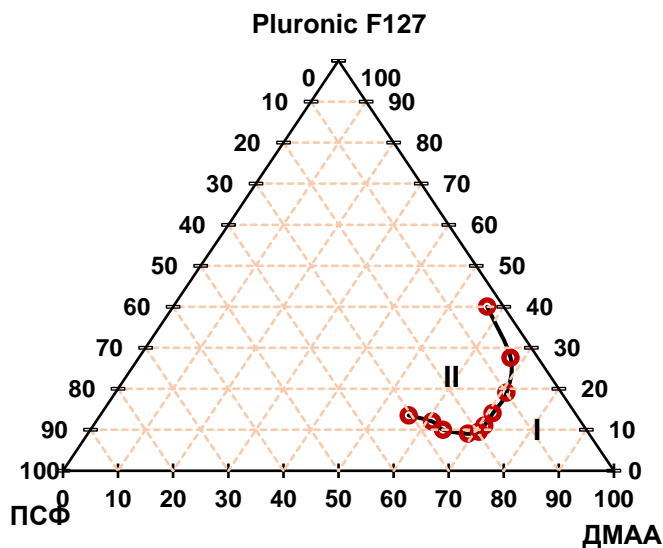


концентрация ПЭГ-400 в растворе: 1 — 30%, 2 — 35%, 3 — 38%

Рисунок 2 — Зависимость НКТС 20% растворов ПСФ в ДМАА от концентрации ПЭГ-400 (а) и ПВП К-30 (б)

Проведено изучение фазового состояния, определены вязкость и термодинамические параметры активации вязкого течения систем ПСФ–Pluronic F127–ДМАА. Впервые был получен фрагмент диаграммы фазового состояния системы ПСФ–Pluronic F127–ДМАА в области составов, перспективных для получения пористых мембран (рисунок 3). Установлено, что данные системы обладают НКТС в диапазоне 55–100°С в зависимости от концентрации Pluronic F127 в формовочном растворе. Сравнительное исследование структуры и транспортных свойств мембран на основе систем ПСФ–Pluronic F127 и ПСФ–ПЭГ-4000 показало, что средние параметры шероховатости поверхности селективного слоя мембран ПСФ–Pluronic F127 превышают таковые для

мембран ПСФ–ПЭГ-4000 (189–237 нм и 98–154 нм, соответственно). Обе добавки уменьшают краевые углы смачивания по воде с $65 \pm 2^\circ$ до $51 \pm 2^\circ$ для мембран ПСФ–Pluronic F127 и до $34–41^\circ$ для мембран ПСФ–ПЭГ-4000. Более низкие значения краевых углов смачивания по воде для мембран ПЭГ-4000 обусловлены отсутствием относительно гидрофобных полипропиленовых блоков в блоксополимере.



I - область однофазных растворов,
II - область двухфазных систем

Рисунок 3 — Фрагмент диаграммы фазового состояния систем ПСФ–Pluronic F127–ДМАА при 25°C

Введение в формовочный раствор как Pluronic F127, так и ПЭГ-4000 приводит к значительному увеличению удельной производительности мембран по воде: от 0 до $50–439 \text{ л м}^{-2} \text{ ч}^{-1}$ в зависимости от концентрации добавок. Это связано с увеличением среднего размера пор и степени пористости селективного слоя мембран, что установлено методом СЭМ (рисунок 4). Установлено, что мембраны ПСФ–Pluronic F127 характеризуются значительно более высокой устойчивостью к уплотнению при наложении давления и устойчивостью к загрязнению

при фильтрации растворов бычьего сывороточного альбумина (БСА) и по сравнению с мембранами ПСФ–ПЭГ-4000, что обусловлено указанными выше особенностями пористой структуры селективного слоя мембраны [10–А, 11–А, 18–А, 20–А, 51–А, 53–А, 54–А, 55–А, 57–А, 65–А].

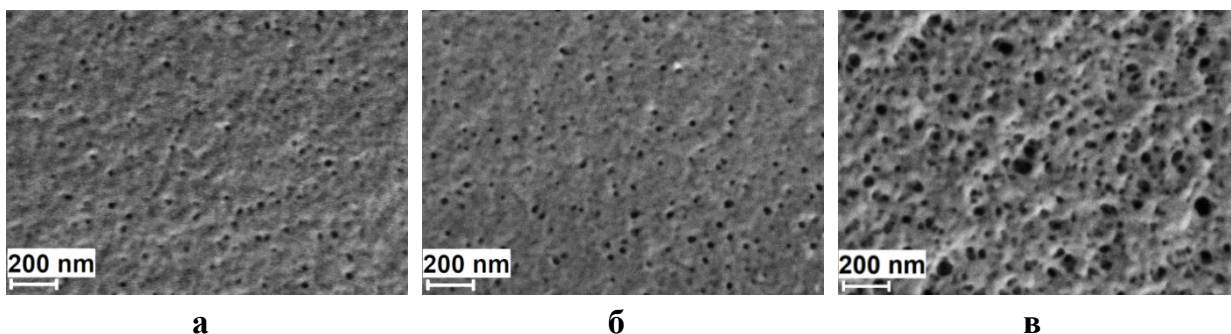
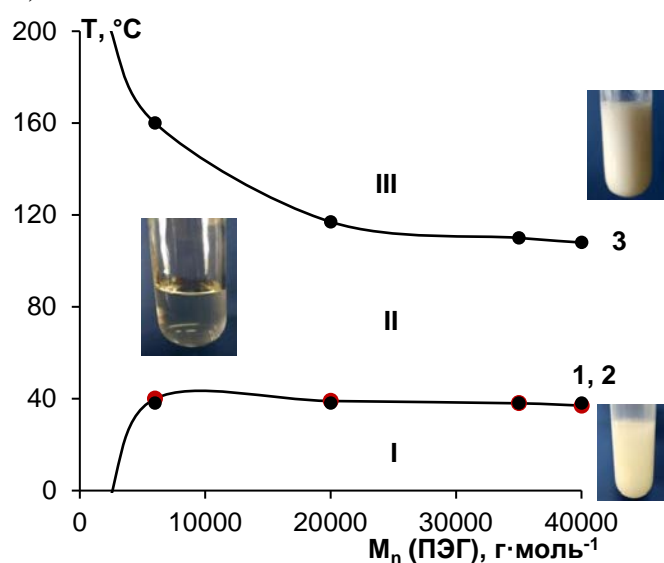


Рисунок 4 — СЭМ-изображения поверхности селективного слоя мембран ПСФ–Pluronic F127, концентрация Pluronic F127, %: а – 5; б – 7; в – 10

С целью получения высокопроизводительных мембран на основе ПФС проведено исследование фазового состояния растворов ПФС с добавками ПЭГ

различных ММ. Установлено, что при увеличении ММ ПЭГ область однофазных растворов на фазовой диаграмме сужается, и получение гомогенных концентрированных растворов ПФС при комнатной температуре при использовании ПЭГ с $M_n \geq 6000$ г·моль⁻¹ имеет ограничения со стороны концентрации как ПФС, так ПЭГ, что связано с особенностями фазового состояния растворов ПФС, содержащих ПЭГ [7–А, 8–А, 16–А, 34–А, 39–45–А, 49–50–А, 63–А]. В качестве примера на рисунке 5 представлена зависимость температуры гелеобразования и НКТС систем “20% ПФС–15% ПЭГ–65% МП” от ММ ПЭГ. Выявлено, что при комнатной температуре ($T=25^\circ\text{C}$) системы “ПФС–ПЭГ–МП” представляют собой гели с высокой степенью мутности (область I на рисунке 5).



*I – гель, II – однофазная система,
III – двухфазная система*

Рисунок 5 — Зависимость температуры гелеобразования (1, 2) и НКТС (3) для систем “20%ПФС– 15% ПЭГ” в МП от ММ ПЭГ

достижении НКТС (область III на рисунке 5) образуется смешанная взаимная эмульсия высококонцентрированной фазы раствора ПФС в фазе раствора с более низкой концентрацией ПФС. На основании анализа фазовой диаграммы предложен новый метод получения высокопроницаемых умеренно гидрофильных ультрафильтрационных мембран из ПФС с использованием систем “ПФС–ПЭГ ($M_n = 6 \div 40 \times 10^3$ г·моль⁻¹)–МП” с НКТС и ВКТС. Метод включает формование мембран из раствора ПФС при температуре, лежащей между НКТС и ВКТС (температурой гелеобразования) и использование ОВ при температуре между критическими температурами полимерного раствора.

По классификации С. П. Папкова, образовавшиеся полимерные гели относятся к II типу – двухфазные системы с незавершенным разделением фаз, подтип – системы, застудневающие при изменении температуры. Пространственный каркас геля II типа имеет не молекулярный, а фазовый характер. С повышением температуры до 37–40°C наблюдается переход геля в визуально прозрачный однофазный раствор, при этом с увеличением ММ ПЭГ наблюдается сужение области существования гомогенных растворов на фазовой диаграмме, что обусловлено уменьшением совместимости ПФС и ПЭГ. При дальнейшем повышении температуры и

Так, удельная производительность мембран по воде существенно увеличивается при переходе от формовочных растворов с добавками низкомолекулярных ПЭГ ($M_n = 400\text{--}2000 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$) к растворам с более высокомолекулярными добавками ПЭГ ($M_n \geq 6000 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$) (рисунок 6). Установлено, что при температуре $OB\ 25^\circ\text{C}$ (ниже ВКТС) в случае ПЭГ с $MM\ 20000\text{--}40000 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$ формируется губчатая структура мембран, что связано с изменением механизма фазового разделения с NIPS на сочетание NIPS и TIPS (рисунок 7) [7–А, 8–А, 16–А, 34–А, 39–45–А, 49–50–А, 63–А].

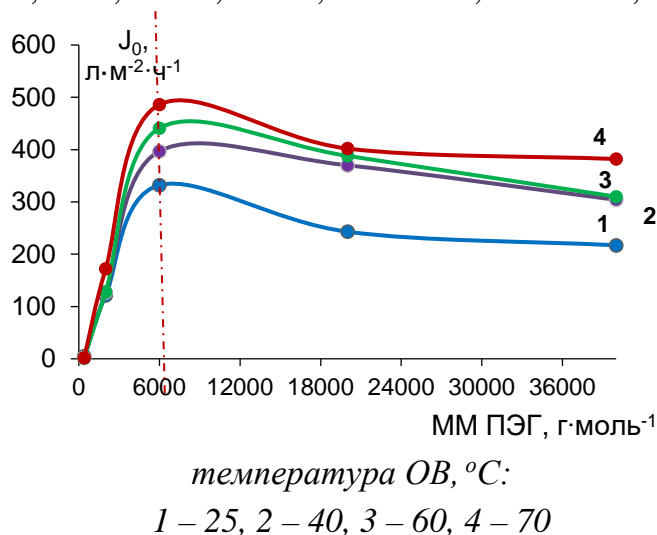
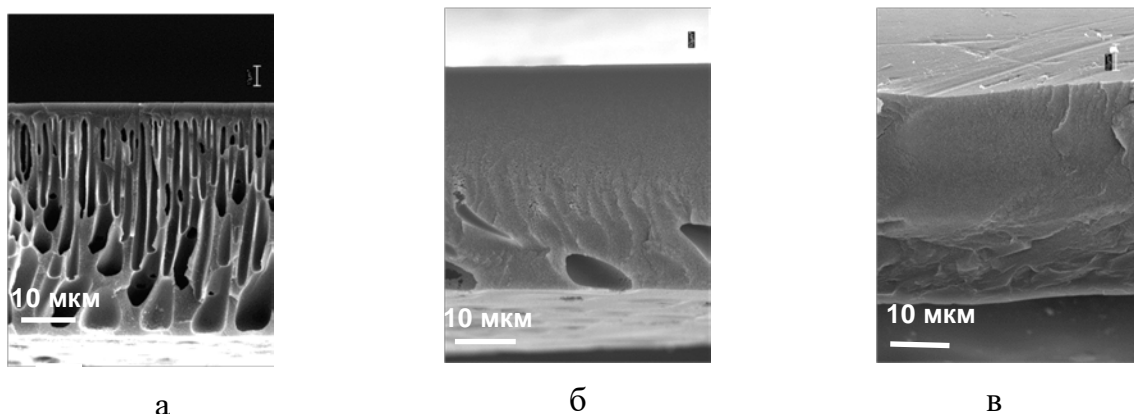


Рисунок 6 — Зависимость удельной производительности мембран по воде (J_0) от $MM\ \text{ПЭГ}$. Состав формовочных растворов: “20% ПФС–15% ПЭГ–65%МП”

В результате проведенных исследований впервые получены высокопроницаемые ультрафильтрационные мембраны на основе ПФС с удельной производительностью от 200 до 1100 $\text{л}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$ при 0,1 МПа и коэффициентом задерживания по человеческому сывороточному альбумину (ЧСА) около 90%, что существенно превышает характеристики ПФС мембран, описанные в литературе к настоящему времени [7–А, 8–А, 16–А, 34–А].



$MM\ \text{ПЭГ}, \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$: а — 1000, б — 20000, в — 40000

Рисунок 7 — СЭМ-микротографии поперечного сечения мембран, полученных из формовочных композиций “20% ПФС–15% ПЭГ–65%МП” с использованием ПЭГ различной MM при температуре $OB\ 25^\circ\text{C}$

В четвертой главе приведены результаты комплексного исследования по использованию в качестве осадителей водных растворов ПВП, полиакриловой кислоты различной молекулярной массы (ПАК), промышленных флокулянтов

на основе сополимера акриламида и 2-акрилоксиэтилтриметиламмонийхлорида (Praestol 859) и сополимера акриламида и акрилата натрия (PASA) при получении плоских и полволоконных мембран. Выдвинута гипотеза, что вследствие взаимной диффузии компонентов формовочного раствора и осадителя в процессе инверсии фаз возможна модификация селективного слоя мембраны гидрофильным полимером или полиэлектролитом, что приведет к гидрофилизации и/или приданию заряда поверхности мембраны.

Впервые показано, что введение 1–5% ПВП К-90 во внутренний осадитель позволяет в широких пределах варьировать транспортные свойства полволоконных мембран (рисунок 8).

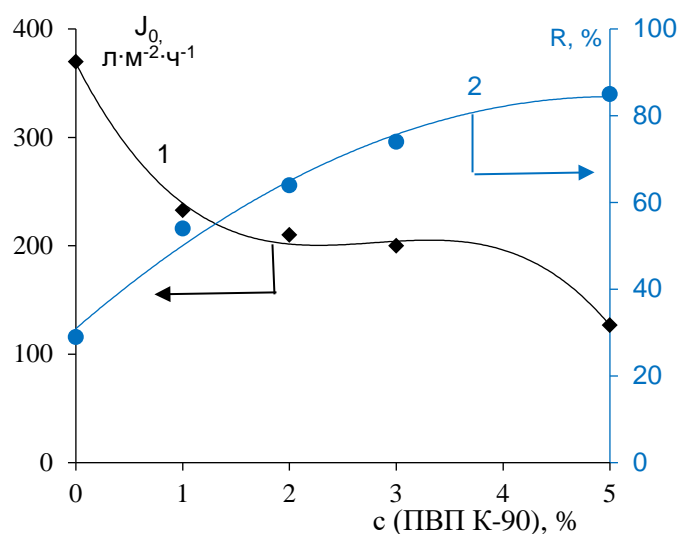


Рисунок 8 — Зависимость удельной производительности по воде (J) (1) и коэффициента задерживания по ПВП К-30 (R) (2) полволоконных мембран от концентрации ПВП К-90 во внутреннем осадителе

поверхности селективного слоя мембран, что на фоне увеличения степени гидрофильности мембран, приводит к повышению их устойчивости к загрязнению при фильтрации растворов ЧСА [1–А, 5–А, 37–А, 46–А, 58–А].

В случае использования в качестве осадителей 0,1%–0,3% водных растворов высокомолекулярных ($M_n = (10–14) \cdot 10^6 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$) PASA и Praestol 859 реализуется механизм фазового разделения с запаздыванием за счет существенного повышения вязкости осадителя и иммобилизации макромолекул флокулянтов в матрице мембраны. В результате этого подавляется образование макрополостей в матрице мембраны. Иммобилизация макромолекул PASA и Praestol 859 в селективном слое мембраны подтверждена методом ИК-спектроскопии. Показано, что модификация мембран введением PASA и Praestol 859 в ОВ существенно изменяет свойства селективного слоя мем-

Методом ИК-спектроскопии выявлено присутствие ПВП К-90 только на поверхности селективного слоя мембран, расположенного в канале полого волокна, тогда как ИК-спектр внешней поверхности мембраны идентичен спектру ПСФ. С увеличением концентрации ПВП К-90 в осадителе происходит эффективная гидрофилизация селективного слоя ($\theta = 55 \pm 2^\circ$), однако, краевой угол смачивания наружного слоя не изменяется ($\theta = 75 \pm 2^\circ$). Установлено, что введение ПВП К-90 в осадитель снижает степень шероховатости

браны: увеличивается размер пор, степень гидрофильности, степень шероховатость и изменяются абсолютные значения отрицательного ξ -потенциала. Модифицированные ПСФ мембраны, полученные с использованием 0,1–0,3% растворов PASA и Praestol 859 в качестве ОБ, характеризуются более высокой устойчивостью к засорению и более высокой степенью очистки воды из поверхностных источников от природных органических веществ по сравнению с исходной мембраной [12–А, 13–А, 47–А, 48–А, 59–А].

Проведено систематическое исследование влияния добавок ПАК различной ММ (100 000, 250 000 и 450 000 г·моль⁻¹) в ОБ при получении мембран на основе ПСФ мокрым методом формования. Установлено, что увеличение ММ ПАК приводит к уменьшению размеров пор и степени пористости селективного слоя, увеличению степени гидрофильности и значений отрицательного ξ -потенциала поверхности селективного слоя мембраны (рисунок 9). Показано, что увеличение концентрации ПАК с 0,4% до 2,0% для всех исследованных ММ ПАК приводит к существенному уменьшению краевого угла смачивания по воде (с 27±2° до 17±2° для ПАК с М_n= 100 000 г·моль⁻¹ и с 19±2° до 10±2° для ПАК с М_n=450 000 г·моль⁻¹) [19–А, 20–А, 28–А, 78–А].

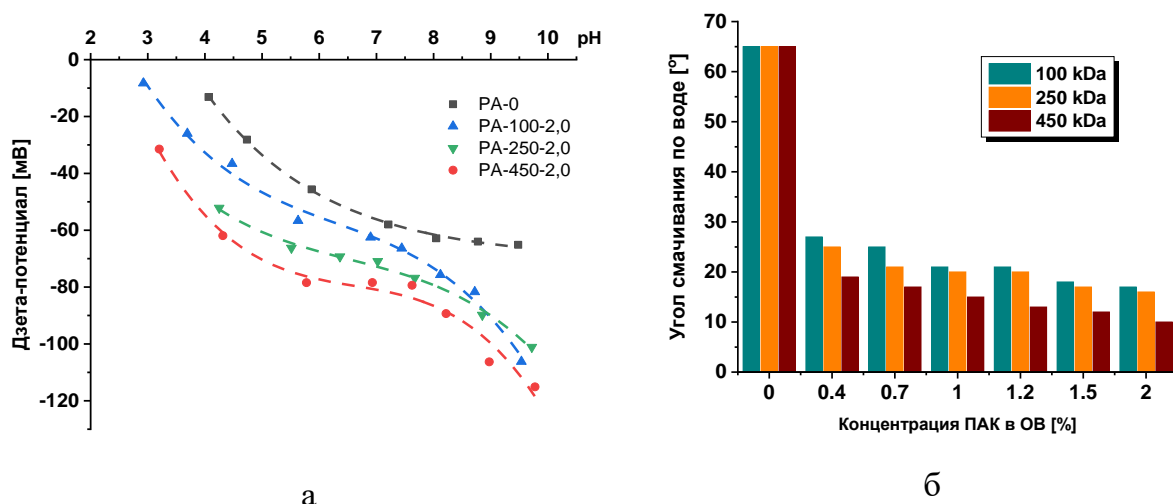


Рисунок 9 — Зависимость ξ -потенциала селективного слоя мембран от pH при введении добавки ПАК разных ММ в ОБ (а)

Зависимость краевого угла смачивания селективного слоя мембран по воде от концентрации ПАК различных ММ в ОБ (б)

Увеличение ММ и концентрации ПАК в ОБ влечет за собой уменьшение гидравлической проницаемости мембраны, увеличение коэффициента задерживания и устойчивости мембран к загрязнению при ультрафильтрации модельных растворов гуминовых кислот. Так, степень восстановления потока после фильтрации увеличилась с 73% для исходной мембраны до 91%, 100% и 136% для мембран, модифицированных при добавлении в ОБ 1,5% ПАК с ММ 100 000 г·моль⁻¹, 250 000 г·моль⁻¹ и 450 000 г·моль⁻¹, соответственно.

Модифицированные ПАК мембраны характеризуются более высокой удельной производительностью и устойчивостью мембран к загрязнению при ультрафильтрации сточных вод целлюлозно-бумажного производства (ТВЦ) (рисунок 10). При этом мембраны, полученные с использованием в качестве ОВ 1,5% растворов ПАК с ММ 250 000 г·моль⁻¹ обладают более высокими коэффициентами задерживания гемицеллюлозы (R=96,1–96,7%) по сравнению с лигнином (R=26,5–31,5%), что предполагает возможность использования модифицированных мембран не только для очистки сточных вод, но и для выделения гемицеллюлозы [19–А, 20–А, 28–А].

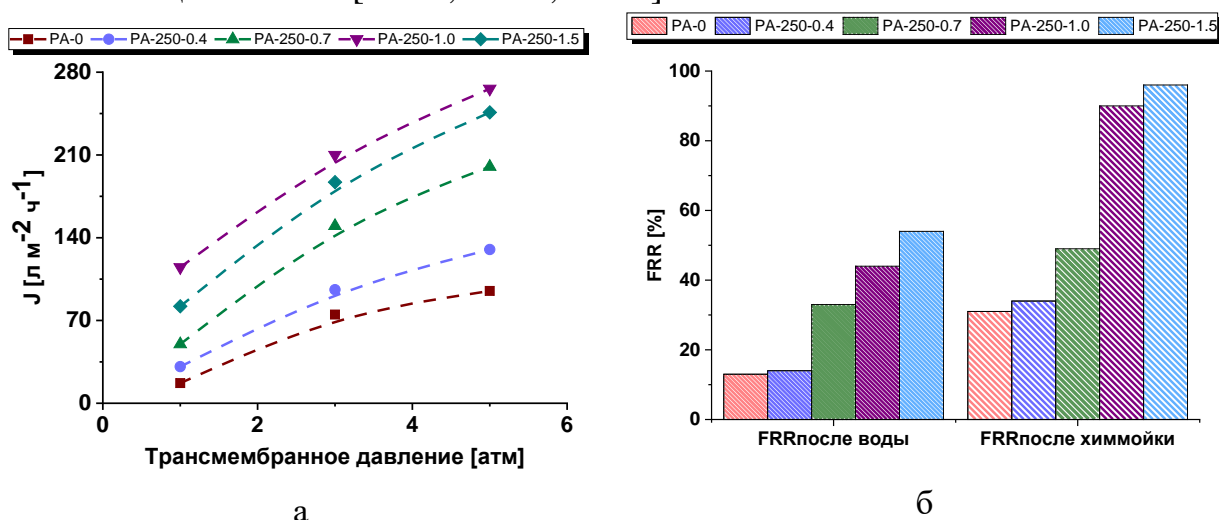


Рисунок 10 — Удельная производительность по ТВЦ (J) в зависимости от трансмембранного давления (а) и восстановление потока после фильтрации ТВЦ исходной и модифицированных мембран после отмытки водой (FRR_{после воды}) и моющим агентом Ultrasil 10 (FRR_{после химмойки}) (б)

Пятая глава посвящена получению композиционных мембран (КМ) с селективным слоем на основе ПВС на поверхности мембраны-подложки из полиакрилонитрила (ПАН) в динамическом режиме и изучению их структуры и транспортных свойств при разделении смеси “90% этанола — 10% воды” в процессе первапорации. Для определения оптимальных условий получения динамических КМ проведено исследование закономерностей формирования гель-слоя на поверхности мембран с различным номинальным молекулярно-массовым пределом отсечения (НММПО) (10, 20, 100 кДа, марок ПАН-10, ПАН-20 и ПАН-100, соответственно) при ультрафильтрации растворов ПВС (M_n=145000 г·моль⁻¹) в двух режимах: с перемешиванием и в тупик. Критерием выбора оптимальной мембраны-подложки предложено использовать минимальное время, необходимое для нанесения селективного слоя, т.е. выход на плато удельной производительности (J) и коэффициента задерживания (R) ПАН-мембран при ультрафильтрации 0,5% водного раствора ПВС. Исходя из

полученных результатов, для дальнейших экспериментов использована крупнопористая мембрана ПАН-100 [15–А, 24–А, 33–А, 60–62 А, 64–А, 69–А, 71–А, 79–А].

Кинетические зависимости удельной производительности мембраны ПАН-100 по растворам ПВС различной концентрации (0,005–2,0%) в двух режимах (ультрафильтрация с перемешиванием и тупиковый режим) от продолжительности фильтрации приведены на рисунке 11. Установлено, что время выхода мембраны на режим при ультрафильтрации в тупик водных растворов ПВС в 1,5–3,0 раза меньше по сравнению с режимом ультрафильтрации с перемешиванием для всех исследованных концентраций полимера (рисунок 11). В случае ультрафильтрации с перемешиванием зависимость R по ПВС от времени фильтрации носит экстремальный характер с максимумом в случае 0,5–1,0% растворов ПВС (81–89 %). В режиме тупиковой ультрафильтрации R по ПВС монотонно возрастает с ростом концентрации полимера в растворе, выходя на плато при 1,0% ($R = 91$ %).

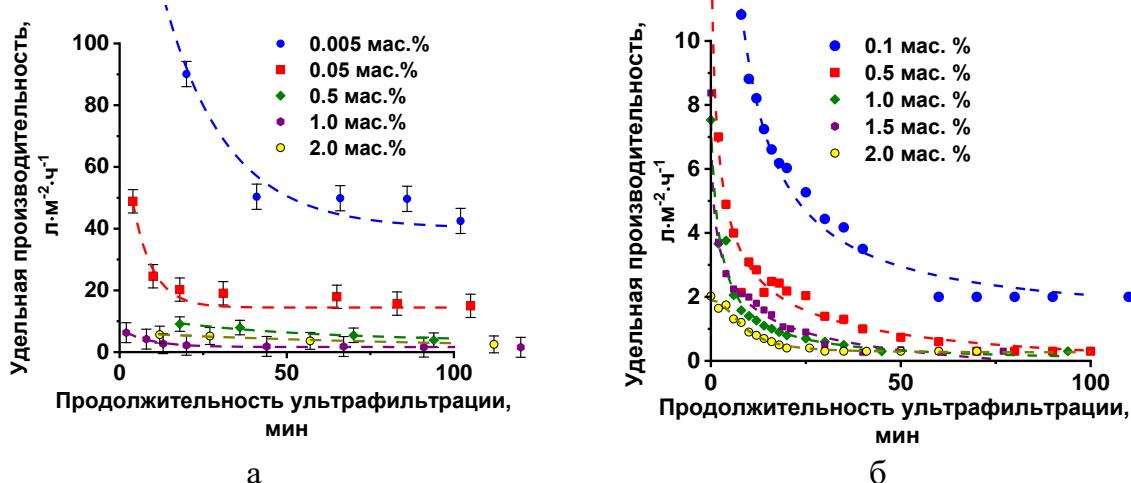


Рисунок 11 — Зависимость удельной производительности мембраны ПАН-100 от продолжительности фильтрации водных растворов ПВС различной концентрации в режиме ультрафильтрации с перемешиванием (а) и в тупик (б)

Анализ зависимостей удельной производительности мембран от продолжительности фильтрации в характеристических координатах ($\Delta J^2 = 1/J^2 - 1/J_0^2 = Kt$, где J — удельная производительность по разделяемому раствору, л·м⁻²·ч⁻¹; J_0 — удельная производительность чистого растворителя, л·м⁻²·ч⁻¹; рисунок 12) показал, что на начальных этапах фильтрации в обоих случаях зависимости линейны, что свидетельствует о механизме образования осадка (гель-слоя) ПВС на поверхности мембраны, однако, наблюдаются существенные отличия на начальном участке и наклоне кривых.

В случае режима с перемешиванием наблюдается незначительное отклонение прямой от начала координат в начале фильтрации, что свидетельствует

о механизме адсорбции растворенных частиц в порах мембраны с последующим образованием осадка независимо от концентрации растворов ПВС. При тупиковом режиме ультрафильтрации механизм формирования осадка наблюдается только при фильтрации очень разбавленного (0,005 %) раствора, а при увеличении концентрации ПВС до 0,5 % и выше реализуется механизм концентрационной поляризации с последующим формированием гель-слоя. Показано, что формирование гель-слоя в тупиковом режиме происходит существенно быстрее, чем в случае режима ультрафильтрации с перемешиванием (рисунок 12).

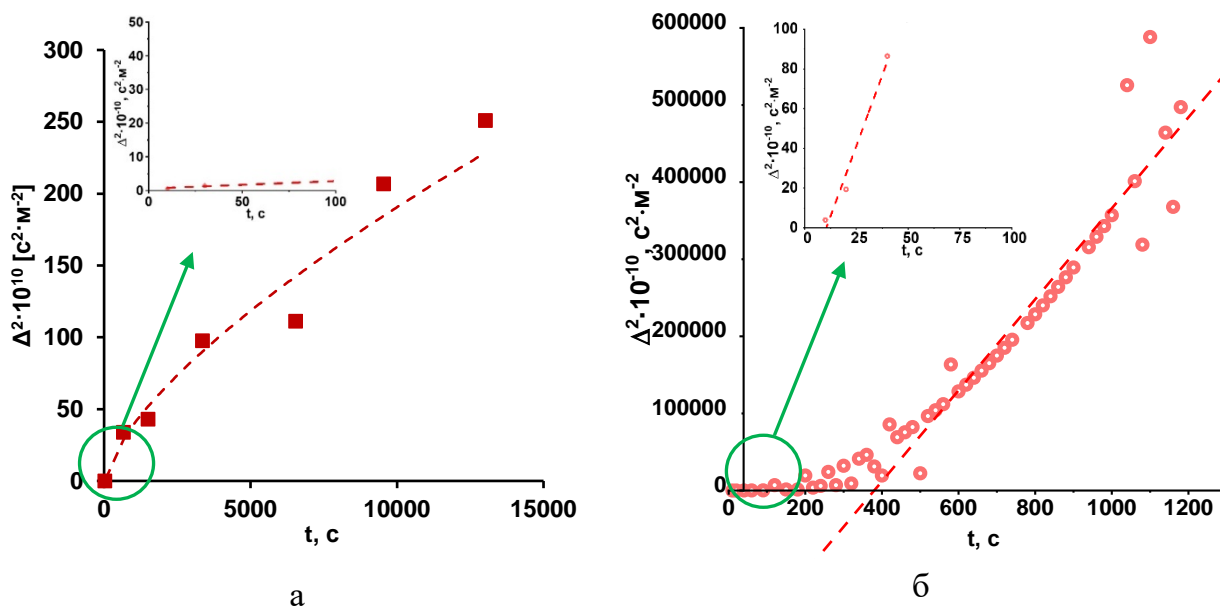


Рисунок 12 — Зависимость удельной производительности 0,5% раствора ПВС при фильтрации через мембрану ПАН-100 в режиме ультрафильтрации с перемешиванием (а) и в тупиковом режиме (б) от времени в характеристических координатах

В начальный период фильтрации в тупик происходит практически моментальное (в течение 5–12 с) формирование “первичного” гель-слоя на мембране ПАН-100, которую в результате можно рассматривать как композиционную (динамическую) мембрану ПВС–ПАН. При этом удельная производительность композиционной мембраны на порядок меньше, чем удельная производительность исходной мембраны ПАН-100. Далее уже происходит процесс фильтрации раствора ПВС через образовавшуюся композиционную мембрану ПВС–ПАН. График зависимости удельной производительности в характеристических координатах в начальный период времени характеризует формирование композиционной мембраны ПВС–ПАН (рисунок 12 б выноска). График зависимости $\Delta^2 = f(t)$ в более широком интервале времени характеризует формирование гель-слоя при фильтрации раствора ПВС через композиционную мембрану ПВС–ПАН. С учетом низкой удельной производительности композиционной мембраны процесс формирования вторичного гель-слоя

растягивается во времени до 400 с. В случае же режима ультрафильтрации с перемешиванием такого не происходит, и реализуется механизм адсорбции в порах с последующим формированием осадка. На основании установленных закономерностей для получения КМ был выбран режим тупиковой ультрафильтрации и определен оптимальный диапазон концентраций ПВС в растворе (0,5–2,0%).

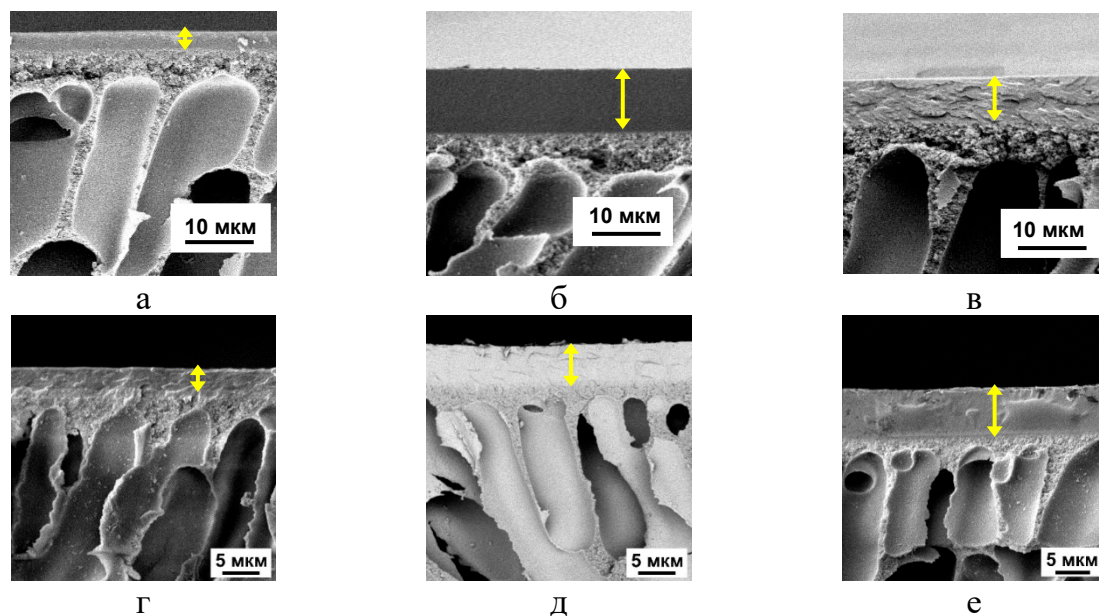
Установлено, что увеличение концентрации полимера в растворе и продолжительности нанесения селективного слоя приводит к повышению его толщины от 2 мкм (0,5% ПВС, 5 мин) до 22 мкм (2,0% ПВС, 40 мин). Увеличение толщины селективного слоя приводит к снижению общей удельной производительности КМ при разделении смеси “90% этанола — 10% воды” в процессе первапорации. Так, удельная производительность мембраны, полученной при фильтрации 0,5% раствора ПВС в течение 5 мин, составила $244 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$, для КМ, полученной при фильтрации 1,0% ПВС 10 мин, — $107 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$, для КМ, полученной при фильтрации 2,0% ПВС 30 мин, — $9 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$. Установлено, что коэффициент разделения проходит через максимум для всех исследованных концентраций полимера. При этом максимальное значение коэффициента разделения ($\beta = 355$) зафиксировано для КМ, полученной фильтрацией 1,0% ПВС в течение 20 мин. Однако, наибольшей эффективностью, т.е. максимальным значением нормированного по толщине индекса эффективности первапорационного разделения ($\text{PSI}_N = 128 \text{ кг} \cdot \text{мкм} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$), при разделении смеси “этанол — вода” в процессе первапорации характеризуется мембрана, полученная при фильтрации 1,0% раствора ПВС в течение 10 мин. Исследования влияния трансмембранного давления (ТМД) (от 0,1 до 0,8 МПа) при получении КМ на их структуру и транспортные свойства в процессе первапорации показало, что удельная производительность КМ проходит через максимум при ТМД равном 0,3 МПа и равна $106 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$, что связано с процессами уплотнения и релаксации полимерной матрицы мембраны ПАН-100 [15–А, 24–А, 33–А, 60–62–А, 64–А, 69–А, 71–А, 79–А].

На основании полученных закономерностей разработан новый метод получения КМ для первапорации на основе ПВС и установлены оптимальные условия его реализации: мембрана-подложка с НММПО 100 кДа; концентрация растворов ПВС в диапазоне 0,5–2,0%; тупиковый режим ультрафильтрации продолжительностью 10 мин при ТМД 0,3 МПа. Установленные закономерности были использованы для получения нанокомпозитных мембран для первапорации [15–А, 24–А, 33–А, 60–А, 61–А, 62–А, 64–А, 69–А, 71–А, 79–А].

Исследована структура и транспортные свойства КМ, селективный слой которых модифицирован наночастицами SiO_2 и $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ с концентрацией от 5 до 25% от массы полимера в растворе, используемом для нанесения. Установлено, что повышение содержания наночастиц в растворе ПВС приводит к

увеличению толщины селективного слоя (рисунок 13), вследствие повышения вязкости растворов.

Установлено, что в случае модификации наночастицами SiO_2 краевой угол смачивания мембран снизился с $80 \pm 2^\circ$ для ПВХ/ПАН мембраны до $69 \pm 2^\circ$ для мембраны ПВХ—20% SiO_2 /ПАН, а в случае модификации наночастицами $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ — до $58 \pm 2^\circ$ для мембраны ПВХ—25% $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ /ПАН.



a — 0, *б* — 10, *в* — 25% SiO_2 , *г* — 0, *д* — 10, *е* — 25% $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$

Рисунок 13 — СЭМ-микрофотографии селективного слоя нанокompозитных ПВХ— SiO_2 /ПАН (а, б, в) и ПВХ— $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ /ПАН (г, д, е) мембран

Транспортные свойства нанокompозитных мембран в процессе первапо-рации при разделении смесей “этанол — вода” приведены на рисунке 14. Вве-дение наночастиц SiO_2 приводит к снижению общей удельной производи-тельности КМ от $126 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ для ПВХ/ПАН до $44 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ для ПВХ—20% SiO_2 /ПАН, но значительно повышает содержание воды в пермеате от 40 до 86–89% (рисунок 14 а). Установлено, что общая удельная производи-тельность нанокompозитных мембран ПВХ— $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ /ПАН также снижается в процессе первапо-рации с увеличением содержания наночастиц алюмосиликата в селек-тивном слое с 0 до 25% с 102 до $38 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$, а содержание воды в пермеате возрастает с 59 до 92–96% (рисунок 14 б).

Более низкие значения общей удельной производительности в случае мембран ПВХ— $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ /ПАН обусловлены, вероятно, образованием более сшитой структуры селективного слоя за счет формирования донорно-акцеп-торных связей между наночастицами алюмосиликата и гидроксильными груп-пами ПВХ.

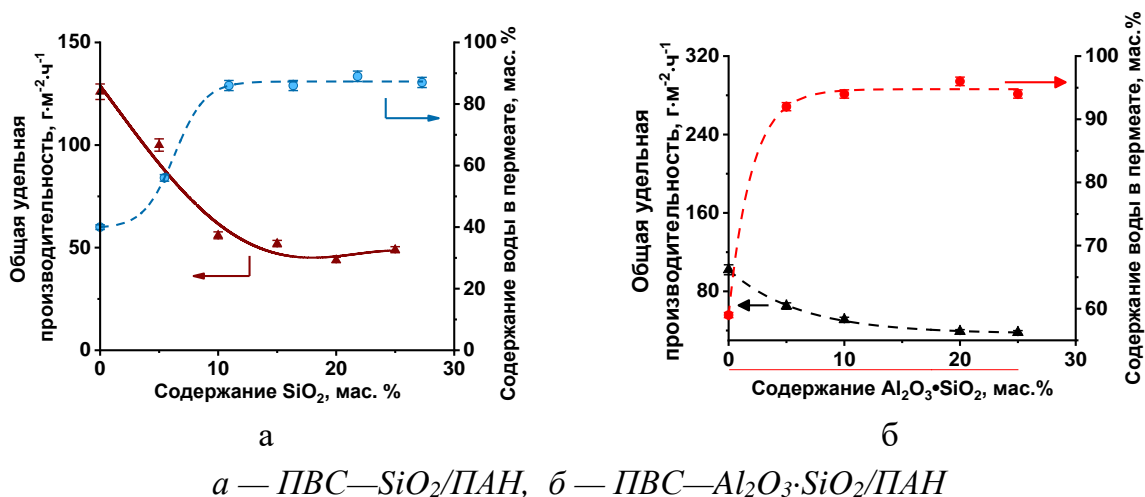


Рисунок 14 — Общая удельная производительность и содержание воды в пермеате нанокompозитных мембран при разделении смеси “90% этанола — 10% воды”

Установлено, что введение наночастиц SiO_2 и $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ обеспечивает более высокую устойчивость мембраны к набуханию в разделяемой водно-спиртовой смеси, что связано с дополнительным “сшиванием” селективного слоя посредством образования водородных и донорно-акцепторных связей. Модификация селективного слоя мембран ПВХ/ПАН с помощью наночастиц $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ приводит к улучшению транспортных свойств нанокompозитных мембран в большей степени по сравнению с модификацией мембран наночастицами SiO_2 [22–А, 26–А, 72–А, 73–А, 74–А, 75–А, 80–А, 81–А].

Предложен новый метод получения нанокompозитных мембран на основе сукцината хитозана (СХ) для первапорации, заключающийся в диспергировании металл-органического каркасного соединения (1,3,5-бензолтрикарбоксилата железа, Fe-ВТС) в водном растворе СХ в присутствии динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты и последующим формированием селективного слоя в режиме тупиковой ультрафильтрации.

Установлено, что увеличение концентрации частиц Fe-ВТС в растворе СХ, используемого для формирования селективного слоя, приводит к увеличению толщины селективного слоя за счет повышения вязкости растворов от 0,44 мкм для мембраны СХ/ПАН до 4,65 мкм для мембраны СХ—40% Fe-ВТС/ПАН. Кроме того, повышаются параметры шероховатости поверхности селективного слоя от $R_a = 3,44$ нм и $R_q = 5,07$ нм (СХ/ПАН) до $R_a = 10,39$ нм и $R_q = 14,88$ нм (СХ—40% Fe-ВТС/ПАН), при этом краевой угол смачивания по воде немного увеличивается (от $30 \pm 2^\circ$ до $41 \pm 2^\circ$) из-за наличия в селективном слое гидрофобных фрагментов частиц Fe-ВТС.

Транспортные свойства разработанных мембран изучали при разделении смеси “изопропанол — вода” (12–30% воды в смеси) (рисунок 15). Установлено, что увеличение содержания воды в разделяемой смеси с 12 до 30%

приводит к повышению общей удельной производительности как исходной мембраны СХ/ПАН (от 51 до 203 г·м⁻²·ч⁻¹), так и нанокомпозитных мембран СХ—Fe-ВТС/ПАН (от 99 до 499 г·м⁻²·ч⁻¹ в зависимости от концентрации Fe-ВТС/ПАН) (рисунок 15 а) вследствие набухания селективного слоя. При содержании 12% воды в разделяемой смеси общая удельная производительность нанокомпозитных мембран увеличилась от 51 до 95–99 г·м⁻²·ч⁻¹ для композиционной и нанокомпозитных мембран соответственно.

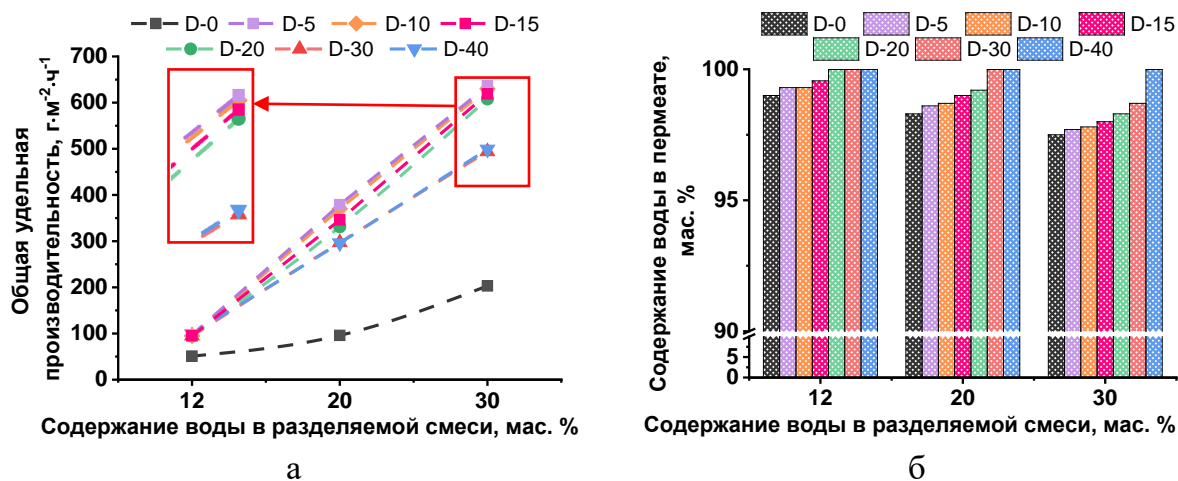


Рисунок 15 — Зависимость общей удельной производительности (а) и содержания воды в пермеате (б) нанокомпозитных мембран с различной концентрацией Fe-ВТС в селективном слое на основе СХ от содержания воды в разделяемой смеси

Содержание воды в пермеате монотонно повышается с увеличением концентрации Fe-ВТС в селективном слое при дегидратации изопропанола (от 99,0 до 99,99% для смеси “88% изопропанола — 12% воды”) (рисунок 15 б). Установлено, что мембрана СХ—40 % Fe-ВТС/ПАН характеризуется максимальной селективностью (содержание воды в пермеате составило 99,99%) среди разработанных нанокомпозитных мембран даже при обезвоживании изопропанола при содержании воды в смеси до 30% (рисунок 15 б). Это обусловлено аморфно-кристаллической структурой Fe-ВТС и наличием в ней пор определенного размера (5,5 и 8,6 Å) [25–А, 27–А, 76–А, 77–А, 82–А].

Таким образом, модификация селективного слоя частицами Fe-ВТС приводит к увеличению как удельной производительности, так и селективности при разделении смеси “изопропанол — вода” в процессе первапорации и получению нанокомпозитных мембран со значительно более высоким коэффициентом разделения ($\beta = 73\,326$) по сравнению с известными мембранами на основе хитозана, используемыми для обезвоживания изопропанола в процессе первапорации [25–А, 27–А, 76–А, 77–А, 82–А].

В шестой главе были разработаны динамические рН- и термочувствительные композиционные мембраны методом иммобилизации стимул-чувствительных микрогелей на основе (1) сшитых сополимеров N-

изопропилакриламида (NIPAM) и акриловой кислоты (AA) (поли(NIPAM-со-AA)), а также (2) сшитых сополимеров на основе хитозана, N-изопропилакриламида (NIPAM) и метакриловой кислоты (MAA) (хитозан-*прив*-поли(NIPAM-со-MAA)) на поверхности пористой мембраны-подложки.

Методом радикальной полимеризации были синтезированы сшитые сополимеры (поли(NIPAM-со-AA)) и (хитозан-*прив*-поли(NIPAM-со-MAA)), чувствительные к изменению pH и температуры. Состав сополимеров определен методами элементного анализа и ИК-спектроскопии. Чувствительность сшитых микрогелей к изменению pH среды и температуры характеризовали соотношением объемов частиц при pH=10 при 25°C и pH=3 при 50°C. Показано, что это соотношение находится в диапазоне от 3,4 для поли(NIPAM) (обусловлено только термочувствительностью) до 179 для сополимера с мольной долей AA 60%. Имобилизацию слоя микрогелей на поверхности пористой мембраны-подложки осуществляли в режиме тупиковой ультрафильтрации при трансмембранном давлении 0,1 МПа.

Исследования структуры мембран методом СЭМ показали, что непрерывный сплошной слой микрогелей в матрице сшитого ПВС или декстрана на поверхности микрофильтрационной мембраны-подложки с размером пор 0,22 мкм не образуется, а увеличение концентрации как микрогелей, так и ПВС приводит к частичному перекрыванию пор селективного слоя мембраны-подложки, следствием чего является снижение удельной производительности мембраны (рисунок 16).

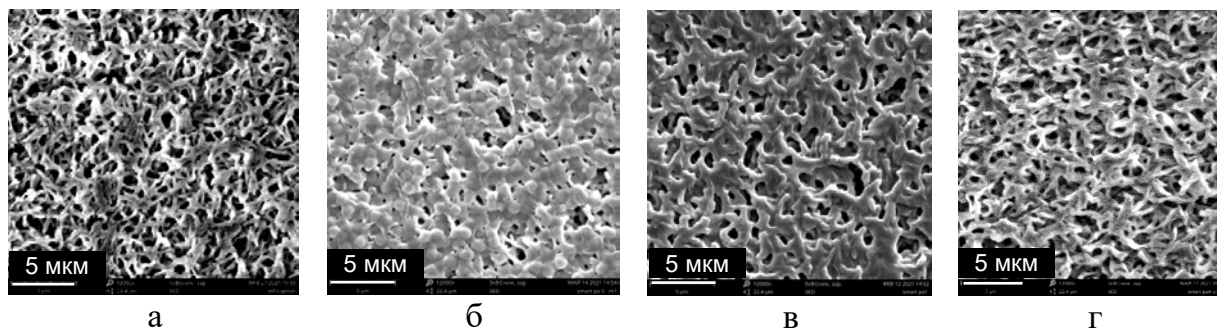


Рисунок 16 — СЭМ-микрофотографии поверхности селективного слоя капроновой микрофильтрационной мембраны (а) и стимул-чувствительных композиционных мембран на основе сшитых микрогелей поли(NIPAM) (б) поли(NIPAM-со-AA) с мольной долей AA 20% (в) и поли(AA) (г)

Установлено, что разработанные композиционные мембраны проявляют крайне высокое сочетание pH- и термочувствительности. Отношение коэффициентов проницаемости по воде при pH=3 T=50°C и при pH=10 T=20°C составляет 770 для мембран с микрогелями A40 (массовая доля AA 40%), 578 для мембран с микрогелями A30 (массовая доля AA 30%) и 362 для мембран с

микрогелями А20 (массовая доля АА 20%). В целом, данное отношение находится в диапазоне от 4 до 770 для микрогелей на основе сополимеров (поли(NIPAM-co-AA)), а для мембраны на основе микрогелей поли(NIPAM) оно составляет 6 (рисунок 17) [29–А, 31–А, 83–А].

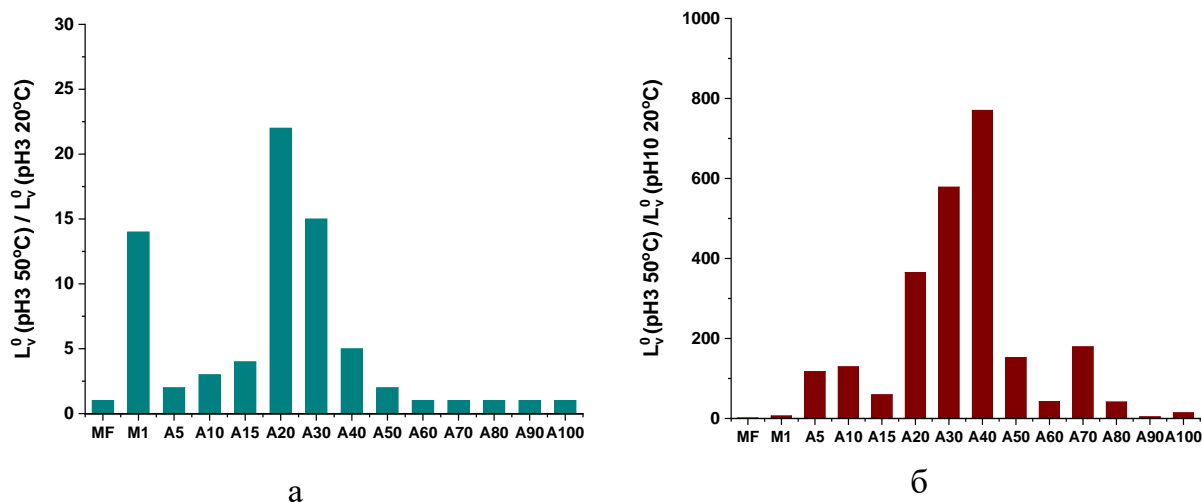


Рисунок 17 — Отношения коэффициентов проницаемости по воде (L_v^0) исходной микрофильтрационной (а) и рН- и термочувствительных мембран при различных рН и температурах: а – при рН=3 Т=50°С и при рН=3 Т=20°С; б – при рН=3 Т=50°С и при рН=10 Т=20°С

Транспортные свойства разработанных мембран исследованы при фильтрации растворов человеческого сывороточного альбумина и иммуноглобулина человека при различных рН. Была выявлена высокая устойчивость к загрязнению и высокая эффективность отмывки в кислой среде разработанных стимул-чувствительных мембран после фильтрации белков при различных рН, эмульсий смазочно-охлаждающих жидкостей, раствора гуминовых кислот, конденсатов вакуумно-выпарной установки, используемой на производстве ЗАО “Белорусская национальная биотехнологическая корпорация”.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертационной работы

1. Установлено влияние концентрации и молекулярной массы полиэтиленгликоля на фазовое состояние и вязкость трехкомпонентных систем “полисульфон–полиэтиленгликоль–N,N-диметилацетамид”. Определены концентрационные области существования гомогенных растворов при постоянной концентрации полисульфона в зависимости от молекулярной массы полиэтиленгликоля. Показано, что с увеличением молекулярной массы полиэтиленгликоля область существования гомогенных растворов уменьшается [2–А, 6–А,

35–А]. Для полиэтиленгликолей с $M_n=6000$ г·моль⁻¹ и выше зафиксировано наличие одновременно верхней и нижней критических температур смешения в интервале температур 20–120⁰С, что позволяет рассматривать систему “полисульфон–полиэтиленгликоль–N,N-диметилацетамид” как систему, включающую два несовместимых полимера и растворитель [2–А, 6–А, 35–А].

Показано, что характер изменения удельной производительности по воде мембран, полученных на основе данных систем, определяется молекулярной массой и концентрацией полиэтиленгликоля в формовочном растворе. На основании установленных закономерностей предложены составы и разработаны половолоконные мембраны с номинальным молекулярно-массовым пределом отсечения 3–4 кДа [2–А, 3–А, 9–А, 56–А].

2. Установлено, что системы на основе 15–20% растворов полифениленсульфона в N-метил-2-пирролидоне, содержащих 15% полиэтиленгликоля с $M_n = 6000–40000$ г·моль⁻¹, характеризуются наличием верхней критической температуры смешения (точкой гелеобразования) при 37–40⁰С и нижней критической температурой смешения при 108–190⁰С. На основании анализа фрагментов диаграмм фазового состояния предложен новый метод получения высокопроницаемых ультрафильтрационных мембран из полифениленсульфона, заключающийся в формовании раствора полифениленсульфона при температуре, лежащей между верхней и нижней критическими температурами смешения, в осадительную ванну с температурой, лежащей между критическими температурами смешения полимерного раствора.

Предложенный метод позволяет получать умеренно гидрофильные ультрафильтрационные мембраны с использованием добавок полиэтиленгликоля с $M_n = 6000–40000$ г·моль⁻¹, что обусловлено прочным инкапсулированием полиэтиленгликоля в матрице мембраны. Разработанные мембраны характеризуются удельной производительностью по воде 500–1000 л·м⁻²ч⁻¹ при 0,1 МПа и коэффициентом задерживания по человеческому сывороточному альбумину более 90%, что существенно превышает характеристики полифениленсульфоновых мембран, описанные в литературе к настоящему времени [7–А, 8–А, 16–А, 34–А, 39–45–А, 49–50–А, 63–А].

3. Проведено комплексное исследование свойств (вязкость, мутность, фазовое состояние) трехкомпонентных систем “полисульфон–полиэтиленгликоль–блок–полипропиленгликоль–блок–полиэтиленгликоль (Pluronic F127) – N,N-диметилацетамид”. Установлено, что системы “полисульфон–Pluronic F127–N,N-диметилацетамид” характеризуются наличием нижней критической температуры смешения в диапазоне 55–100⁰С в зависимости от концентрации блок–сополимера Pluronic F127 в формовочном растворе. Выявлено, что введение в формовочный раствор на основе полисульфона Plu-

ronic F127 приводит к значительному увеличению удельной производительности мембран по воде: от 0 до 50–439 л м⁻² ч⁻¹ в зависимости от концентрации добавки. Установлено, что мембраны “полисульфон–Pluronic F127” характеризуются высокой устойчивостью к уплотнению и загрязнению при фильтрации растворов бычьего сывороточного альбумина, что обусловлено особенностями пористой структуры селективного слоя мембраны: степени шероховатости поверхности и значений краевых углов смачивания по воде [10–А, 11–А, 18–А, 20–А, 51–А, 53–А, 54–А, 55–А, 57–А, 65–А, 68–А].

4. Впервые предложен метод модификации физико-химических и транспортных свойств полуволоконных и плоских мембран на основе полисульфона *in-situ*, который заключается в использовании 1,0–5,0% водных растворов гидрофильных полимеров (поливинилпирролидон, ПВП К-90, $M_n=360\ 000\ \text{г}\cdot\text{моль}^{-1}$), или 0,05–2,0% растворов полиэлектролитов (полиакриловой кислоты (ПАК) с различной молекулярной массой, промышленных флокулянтов на основе сополимеров акриламида) в качестве осадителя при получении мембран методом инверсии фаз. Показано, что использование нового метода модификации мембран позволяет в широких пределах варьировать гидрофильно-гидрофобный баланс, рельеф, степень шероховатости поверхности, ξ -потенциал селективного слоя и транспортные свойства мембран, за счет инкорпорирования гидрофильного полимера в селективном слое мембран. Методом ИК-спектроскопии выявлено присутствие введенных в осадитель гидрофильных полимеров только на поверхности селективного слоя мембраны, тогда как ИК-спектр внешней поверхности мембраны идентичен спектру мембранообразующего полимера [1–А, 5–А, 12–А, 13–А, 19–А, 20–А, 28–А, 37–А, 46–А, 47–А, 48–А, 58–А, 59–А, 78–А].

Показано, что полисульфоновые мембраны, модифицированные ПВП К-90, характеризуются более высокой устойчивостью к загрязнению и более высокой степенью очистки воды из поверхностных источников, увеличением удельной производительности и устойчивости мембран к загрязнению при ультрафильтрации растворов белков [1–А, 5–А, 37–А, 46–А, 58–А]. Введение флокулянтов на основе сополимеров акриламида в осадительную ванну оказывает влияние на кинетику фазового разделения формовочного раствора из-за существенного повышения вязкости осадителя, что приводит к подавлению образования макропустот в матрице мембраны за счет реализации механизма фазового разделения с запаздыванием [12–А, 13–А, 47–А, 48–А, 59–А]. Модифицированные ПАК мембраны характеризуются более высокими коэффициентами задерживания гемицеллюлозы по сравнению с немодифицированной мембраной, что предполагает возможность их использования не только для очистки сточных вод целлюлозно-бумажного производства, но и для выделения гемицеллюлозы [19–А, 20–А, 28–А, 78–А].

5. Предложен новый подход к формированию композиционных мембран для первапорации, заключающийся в нанесении селективного слоя поливинилового спирта на ультрафильтрационную мембрану-подложку в режиме тупиковой ультрафильтрации. На основании анализа кинетики ультрафильтрации 0,005–2,0% растворов поливинилового спирта на мембранах из полиакрилонитрила определено оптимальное значение номинального молекулярно-массового предела отсека мембраны-подложки (100 кДа), что позволило сократить время формирования устойчивого гель-слоя на основе поливинилового спирта более чем в два раза. Впервые установлено, что для тупикового режима ультрафильтрации реализуется механизм предгелевой поляризации с последующим формированием гель-слоя, протекающий в две стадии, а в режиме ультрафильтрации с перемешиванием реализуется механизм адсорбции поливинилового спирта в порах мембраны с последующим образованием осадка. На основании полученных данных определены оптимальные условия получения композиционных мембран для первапорации. Выявлено, что композиционные мембраны, селективный слой которых получен при фильтрации 1,0% раствора поливинилового спирта, содержащего сшивающий агент и катализатор, в течение 10 мин при трансмембранном давлении 0,3 МПа, по величине нормированного показателя эффективности первапорационного разделения характеризуются наибольшей эффективностью при разделении смеси “90% этанола — 10% воды” в процессе первапорации [15–А, 24–А, 33–А, 60–А, 61–А, 62–А, 64–А, 69–А, 71–А, 79–А].

6. Выявлено влияние концентрации наночастиц диоксида кремния (SiO_2) и алюмосиликата ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) в селективном слое из поливинилового спирта, полученного в режиме тупиковой ультрафильтрации, на структуру и транспортные свойства нанокомпозитных мембран при разделении смесей “этанол — вода” различного состава в процессе первапорации. Установлено, что введение наночастиц в раствор поливинилового спирта приводит к снижению общей удельной производительности нанокомпозитных мембран — от 100–102 $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ для исходной композиционной мембраны до 38–49 $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ для модифицированных мембран, что является следствием увеличения толщины селективного слоя (с 3 до 6 мкм). При введении наночастиц SiO_2 и $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ в селективный слой повышается устойчивость нанокомпозитных мембран к набуханию при разделении различных по составу смесей “этанол — вода” из-за дополнительного сшивания за счет образования водородных связей, а содержание воды в пермеате при этом повышается от 40–59 до 89–96 %. Выявлено, что величина нормированного показателя эффективности первапорационного разделения в 5,5 раз выше для нанокомпозитной мембраны с 10 % $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (37,5 $\text{кг} \cdot \text{мкм} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$) по сравнению с немодифицированной мембраной (3,9 $\text{кг} \cdot \text{мкм} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$) [22–А, 26–А, 72–А, 73–А, 74–А, 75–А, 80–А, 81–А].

Модификация в аналогичных условиях селективного слоя из сукцината хитозана введением металл-органического каркасного соединения (1,3,5-бензолтрикарбоксилата железа, Fe-ВТС) приводит к увеличению общей удельной производительности композиционных мембран с 51 до 99 г·м⁻²·ч⁻¹ при разделении смеси “88% изопропанола — 12 % воды” и с 203 до 499 г·м⁻²·ч⁻¹ при разделении смеси “70% изопропанола — 30% воды”. Для нанокомпозитных мембран, содержащих в селективном слое 20–40% Fe-ВТС при разделении смеси “88% изопропанола — 12% воды” достигнуты крайне высокие значения индексов эффективности первапорационного разделения — 6 966–7 259 кг·м⁻²·ч⁻¹ соответственно, при этом содержание воды в пермеате составило 99,92–99,99%. Установлено, что разработанные мембраны характеризуются высокой устойчивостью к набуханию в компонентах разделяемой смеси, что подтверждается незначительными изменениями содержания воды в пермеате и значений общей удельной производительности при увеличении содержания воды в разделяемой смеси с 12 % до 30 %, соответственно [25–А, 27–А, 76–А, 77–А, 82–А].

7. Разработан принципиально новый класс динамических рН- и термочувствительных мембран на основе специально синтезированных сшитых сополимеров N-изопропилакриламида и акриловой кислоты (поли(NIPAM-со-АА)) и хитозана, N-изопропилакриламида и метакриловой кислоты (хитозан-*прив*-поли(NIPAM-со-ММА)) путем их иммобилизации в матрице сшитого поливинилового спирта или декстрана на поверхности пористой мембраны-подложки (микрофльтрационные мембраны с размером пор 0,22 мкм на основе капрона или смешанных эфиров целлюлозы, а также ультрафльтрационная мембрана на основе полисульфона с номинальным молекулярно-массовым пределом отсечения 300 кДа). Установлено, что разработанные стимул-чувствительные композиционные мембраны проявляют крайне высокое сочетание термо- и рН-чувствительности. Была выявлена высокая устойчивость к загрязнению и высокая эффективность отмывки в кислой среде разработанных стимул-чувствительных мембран после фильтрации человеческого сывороточного альбумина при рН 3–7, эмульсии смазочно-охлаждающей жидкости, раствора гуминовых кислот, отходов крахмального производства [29–А, 31–А, 83–А].

Рекомендации по практическому использованию результатов

На основании установленных закономерностей фазового разделения растворов полисульфонов в зависимости от молекулярной массы и концентрации добавок гидрофильных полимеров и олигомеров предложены методы получения плоских и полуволоконных мембран с номинальным молекулярно-массовым пределом отсечения от 300 до 3–4 кДа, которые могут найти применение в биотехнологии и фармацевтической промышленности.

Установленные закономерности фазового разделения при использовании растворов поливинилпирролидона и полиэлектролитов в качестве осадительной ванны при получении мембран мокрым методом формования могут найти применение для получения мембран, устойчивых к загрязнению при очистке природных вод, очистке сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности, выделения гемицеллюлозы.

Выявленные закономерности формирования селективных слоев в динамическом режиме могут использоваться для разработки композиционных мембран для первапорации, которые могут найти применение в химической, нефтехимической и фармацевтической промышленности.

С использованием результатов данной диссертационной работы был выполнен ряд научно-исследовательских контрактов и осуществлена поставка продукции (ООО “Текон мембранные технологии” (Российская Федерация), ЗАО “Белорусская национальная биотехнологическая корпорация” (Республика Беларусь), Институт природопользования и освоения редкоземельных металлов Гуандунской академии наук (Китайская Народная Республика) и др.) на общую сумму 179,1 тыс. долл. США. В рамках данных контрактов были разработаны технологические основы и изготовлены рулонные и полуволоконные рН- и термочувствительные мембранные модули для молочной промышленности и биотехнологии. Результаты диссертационного исследования внедрены в учебный процесс (при подготовке курса лекций и семинарских занятий “Мембраны и мембранные технологии”) на кафедре естественнонаучных дисциплин и информационных технологий ГУО “Университет Национальной академии наук Беларуси” по специальности 1-31 80 06 “Химия” высшего образования II ступени (акт о практическом использовании результатов исследования в образовательном процессе от 11 мая 2023 г.).

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ

Монографии:

1-А. Половолоконные и плоские мембранные контакторы газ-жидкость / С. Д. Баженов, Т. В. Плиско, В. А. Кириш, А. В. Волков, А. В. Бильдюкевич, В. В. Волков. – Нижний Новгород: Нижегород. Гос. Техн. Ун-т. Им. Р. Е. Алексеева, 2016. – 400 с.

Статьи в научных изданиях, соответствующих требованиям ВАК Республики Беларусь для опубликования результатов диссертационных исследований:

2-А. Influence of the concentration and molecular weight of polyethylene glycol on the structure and permeability of polysulfone hollow fiber membranes / T. V. Plisko, A. V. Bilydukevich, V. V. Usosky, V. V. Volkov // *Pet. Chem.* – 2016. – V. 56. – №4. – P. 321–329.

3-А. Bilydukevich, A. V. The formation of polysulfone hollow fiber membranes by the free fall spinning method / A. V. Bilydukevich, T. V. Plisko, V. V. Usosky // *Pet. Chem.* – 2016. – V. 56. – №5. – P. 379–400.

4-А. Получение мембран на основе смесей полифениленсульфона и полисульфона / Т. В. Плиско, А. В. Бильдюкевич, Я. А. Исайчикова, В. В. Волков // Доклады НАН Беларуси. – 2017. – Т. 61. – №1. – С. 54–60.

5-А. Hydrophilization of polysulfone hollow fiber membranes via addition of polyvinylpyrrolidone to the bore fluid / A. Bilydukevich, T. Plisko, A. Liubimova, V. Volkov, V. Usosky // *J. Memb. Sci.* – 2017. – V. 524. – P. 537–549.

6-А. Фазовое состояние и вязкость растворов полисульфона, содержащих полиэтиленгликоль различной молекулярной массы / Т. В. Плиско, А. В. Бильдюкевич, В. В. Усоский, В. В. Волков, С. А. Праценко // *Полимерные материалы и технологии.* – 2018. – Т. 4. – №1. – С. 19–26.

7-А. Development of high flux ultrafiltration polyphenylsulfone membranes applying the systems with upper and lower critical solution temperatures: effect of polyethylene glycol molecular weight and coagulation bath temperature / T. V. Plisko, A. V. Bilydukevich, Y. A. Karslyan, A. A. Ovcharova, V. V. Volkov // *J. Memb. Sci.* – 2018. – V. 565. – P. 266–280.

8-А. Preparation of high-flux ultrafiltration polyphenylsulfone membranes / A. V. Bilydukevich, T. V. Plisko, Y. A. Isaichykova, A. A. Ovcharova // *Pet. Chem.* – 2018. – V. 58, – №. 9. – P. 747–759.

9-А. Hydrophobization of polysulfone hollow fiber membranes / A. V. Bilydukevich, T. V. Plisko, V. V. Usosky, A. A. Ovcharova, V. V. Volkov // *Pet. Chem.* 2018. – V. 58. – №. 4. – P. 279–288.

10-А. Effect of Pluronic F127 on porous and dense membrane structure formation via non-solvent induced and evaporation induced phase separation / T. V. Plisko,

A.V. Penkova, K.S. Burts, A.V. Bilyukevich, M. E. Dmitrenko, G. B. Melnikova, R. R. Atta, A. S. Mazur, A. A. Zolotarev, A. B. Missyul // *J. Memb. Sci.* – 2019. – V. 580. – P. 336–349.

11-A. Модификация мембран на основе полисульфона с использованием триб-локсополимера полиэтиленгликоля и полипропиленгликоля / Е. С. Бурть, Т. В. Плиско, С. А. Праценко, А. В. Бильдюкевич // *Доклады НАН Беларуси.* – 2020. – Т. 64. – № 4. – С. 411–420.

12-A. One-step preparation of antifouling polysulfone ultrafiltration membranes via modification by a cationic polyelectrolyte based on polyacrylamide / T.V. Plisko, A. V. Bilyukevich, K. S. Burts, S. S. Ermakov, A. V. Penkova, A. I. Kuzminova, M. E. Dmitrenko, T.A. Hliavitskaya, M. Ulbricht // *Polymers.* – 2020. – V. 12. – №1017 (26 p.). – doi:10.3390/polym12051017.

13-A. Modification of polysulfone ultrafiltration membranes via addition of anionic polyelectrolyte based on acrylamide and sodium acrylate to the coagulation bath to improve antifouling performance in water treatment / T. V. Plisko, A. V. Bilyukevich, K. S. Burts, T. A. Hliavitskaya, A. V. Penkova, S. S. Ermakov, M. Ulbricht // *Membranes.* – 2020. – V. 10. – № 264 (25 p.). – doi:10.3390/membranes10100264.

14-A. Correlation between membrane surface properties, polymer nature and fouling in skim milk ultrafiltration / A. V. Bilyukevich, T. V. Plisko, F. Lipnizki, S. A. Pratsenko // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2020. – V.605. – P.125387–125399.

15-A. Влияние давления при формировании селективного слоя на структуру и свойства динамических композиционных мембран для первапорации / Е. С. Бурть, Т. В. Плиско, А. В. Бильдюкевич, Г. Ли, И. Куява, М. В. Шишонюк, В. Куявский // *Доклады НАН Беларуси.* – 2021. – Т. 65, № 4. – С. 431–438.

16-A. Plisko, T.V. Effect of polyphenylsulfone and polysulfone incompatibility on the structure and performance of blend membranes for ultrafiltration / T. V. Plisko, Y. A. Karslyan, A. V. Bilyukevich // *Materials.* – 2021. – V. 14. – № 5740 (19 p.). – doi:10.3390/ma14195740.

17-A. Formation of polysulfone hollow fiber membranes using the systems with lower critical solution temperature / T. V. Plisko, A. V. Bilyukevich, L. Zhao, W. Huang, V. V. Volkov, Z. Huang // *Fibers.* – 2021. – № 9. – № 28 (12 p.). – doi:10.3390/fib9050028.

18-A. Modification of polysulfone ultrafiltration membranes using block copolymer Pluronic F127 / K. S. Burts, T. V. Plisko, A.V. Bilyukevich, A. V. Penkova, S. A. Pratsenko // *Polym. Bull.* – 2021. – 78, №11. – P. 6549–6576.

19-A. Development of polysulfone ultrafiltration membranes with enhanced anti-fouling performance for the valorisation of side streams in the pulp and paper indus-

try / K. S. Burts, T. V. Plisko, A. V. Bilyukevich, G. Rodrigues, M. Sjölin, F. Lipnizki, M. Ulbricht // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng.* – 2022. – V. 632. – P. 127742–127754.

20-A. Development of antifouling polysulfone membranes by synergistic modification with two different additives in casting solution and coagulation bath: Synperonic F108 and polyacrylic acid / K. S. Burts, T. V. Plisko, M. Sjölin, G. Rodrigues, A. V. Bilyukevich, F. Lipnizki, M. Ulbricht // *Materials.* – 2022. – V. 15. – №. 359 (23 p.). – doi:10.3390/ma15010359.

21-A. Fabrication of ultrafiltration membranes from non-toxic solvent dimethylsulfoxide: benchmarking of commercially available acrylonitrile co-polymers / D. Matveev, V. Vasilevsky, V. Volkov, T. Plisko, A. Shustikov, A. Volkov, A. Bilyukevich // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2022. – V.10. – № 107061 (15 p.). – doi: 10.1016/j.jece.2021.107061.

22-A. Development and study of PVA—SiO₂/poly(AN-co-MA) dynamic nanocomposite membranes for ethanol dehydration via pervaporation / K.S. Burts, T.V. Plisko, V.G. Prozorovich, G.B. Melnikova, A.I. Ivanets, A.V. Bilyukevich // *Membr. Membr. Technol.* – 2022. – V. 4, № 2. – P. 101–110.

23-A. Plisko, T. V. Development of high flux nanocomposite polyphenylsulfone/oxidized multiwalled carbon nanotubes membranes for ultrafiltration using the systems with critical solution temperatures / T. V. Plisko, K. S. Burts, A. V. Bilyukevich // *Membranes.* – 2022. – V. 12. – № 724 (27 p.). – doi:10.3390/membranes12080724.

24-A. Development of dynamic PVA/PAN membranes for pervaporation: correlation between kinetics of gel layer formation, preparation conditions, and separation performance / K.S. Burts, T.V. Plisko, A.V. Bilyukevich, G. Li, J. Kujawa, W. Kujawski // *Chem. Eng. Res. Des.* – 2022. – V. 182. – P. 544–557.

25-A. Novel thin film nanocomposite membranes based on chitosan succinate modified with Fe-BTC for enhanced pervaporation dehydration of isopropanol / K. Burts, T. Plisko, M. Dmitrenko, A. Zolotarev, A. Kuzminova, A. Bilyukevich, S. Ermakov, A. Penkova // *Membranes.* – 2022. – V. 12, № 7. – P. 653 (30 p.). –doi: 10.3390/membranes12070653.

26-A. Modification of thin film composite PVA/PAN membranes for pervaporation using aluminosilicate nanoparticles / K.S. Burts, T.V. Plisko, V.G. Prozorovich, G.B. Melnikova, A.I. Ivanets, A.V. Bilyukevich // *Int. J. Mol. Sci.* – 2022. – V. 23, № 13. – №. 7215 (19 p.). – doi:10.3390/ijms23137215.

27-A. Development and investigation of hierarchically structured thin-film nanocomposite membranes from polyamide/chitosan succinate embedded with a metal-organic framework (Fe-BTC) for pervaporation / T. Plisko, K. Burts, A. Zolotarev, A. Bilyukevich, M. Dmitrenko, A. Kuzminova, S. Ermakov, A. Penkova // *Membranes.* – 2022. – V. 12. – № 967 (29 p.). – doi:10.3390/membranes12100967.

28-A. Effect of the addition of polyacrylic acid of different molecular weights to coagulation bath on the structure and performance of polysulfone ultrafiltration membranes / T. Plisko, K. Burts, A. Penkova, M. Dmitrenko, A. Kuzminova, S. Ermakov, A. Bilydukevich // *Polymers*. – 2023. – V. 15, №7. – №1664 (21 p.). –doi: 10.3390/polym15071664.

29-A. Новые pH- и термочувствительные мембраны, полученные методом формирования селективного слоя в динамическом режиме // Т. В. Плиско, Е. С. Бурть, М. С. Макарова, А. В. Бильдюкевич // *Полимерные материалы и технологии*. – 2023. – Т. 9, №4. – С.21-34.

Статьи в других научных рецензируемых изданиях:

30-A. Ultrafiltration membranes based on various acrylonitrile copolymers / D. N. Matveev, T. V. Plisko, V. V. Volkov, V. P. Vasilevskii, S. D. Bazhenov, A. A. Shustikov, E. V. Chernikova, A. V. Bilydukevich // *Membr. Membr. Technol.* – 2019. – V. 1, № 6. – P. 386–393.

31-A. Plisko, T.V. Development of dynamic pH and temperature-responsive smart membranes via immobilization of chitosan-graft-poly(N-isopropylacrylamide-co-methacrylic acid) hydrogels on microfiltration membrane-support / T. V. Plisko, K. S. Burts, A. V. Bilydukevich // *Materials and Design*. – 2021. – V.208. – № 109939 (2 p.). – doi: 10.1016/j.matdes.2021.109939.

Статьи в сборниках трудов конференций, съездов, симпозиумов:

32-A. Получение, структура и свойства ультрафильтрационных мембран на основе полифениленсульфона с добавками многостенных углеродных нанотрубок / Т. В. Плиско, И. В. Силаева, А. В. Пенькова, А. В. Бильдюкевич // Сборник научных статей “Наноструктуры в конденсированных средах” IX Международной научной конференции “Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах”, Минск, 6–9 сентября 2016 г / Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси; редкол.: П.А. Витязь (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2016. – С. 257–264.

33-A. Бурть, Е.С. Получение композиционных мембран для первапарации методом формирования селективного слоя в динамическом режиме / Е. С. Бурть, Т. В. Плиско // *Молодежь в науке — 2.0’17: сб. матер. XIV Междунар. науч. конф.*, Минск, 30 октября – 2 ноября 2017 г. В 2 ч. / Нац. акад. наук Беларуси; редкол.: В.Г. Гусаков (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2018. – Ч. 2. – С. 314–323.

34-A. Plisko, T Modification of polyphenylsulfone membranes by carbon nanotubes / T. Plisko, A. Bilydukevich // *Коллективна монографія “Membrane and Sorption Materials and Technologies: Present and Future” / V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine; Resp. ed.: Yu.S. Дзязько [et al.]. – Kyiv, 2018. – P. 6–12.*

Тезисы докладов:

35-А.Плиско, Т. В. Фазовое состояние систем на основе полисульфона, перспективных для получения мембран / Т. В. Плиско, А. В. Бильдюкевич // Поликомтриб – 2015: тезисы докладов междунар. науч.-тех. конф., Гомель, 23–26 июня, 2015 г. / ИММС НАН Беларуси; редколл.: В. Н. Адериха [и др.]. – Гомель, 2015. – С. 59.

36-А.Исайчикова, Я. А. Фазовое состояние системы полифениленсульфон–полиэтиленгликоль–N-метил–2–пирролидон / Я. А. Исайчикова, Т. В. Плиско // Молодежь в науке – 2015: Материалы междунар. науч. конф., Минск, 1–4 декабря 2015 г. / Национальная академия наук Беларуси – Минск, 2015. – С. 313.

37-А. Hydrophilization of the hollow fiber polysulfone membranes by the addition of polyvinylpyrrolidone to the bore liquid solution / A. V. Bilydukevich, T. V. Plisko, V.V. Usosky, E. S. Liubimova // Membrane and Sorption processes and technologies– 2015: book of abstracts of II Ukrainian-Polish scientific conference, Kyiv, December 2–4, 2015 / National University of “Kyiv–Mohyla Academy”; H. Sobczuk, P. Vakuliuk P. (resp. ed.) – Kyiv: NaUKMA, 2015. – P. 169-171.

38-А. Formation of hollow fiber membranes using the low critical solution temperature systems / T. V. Plisko, A. V. Bilydukevich, W. Huang, Z. Huang // Membrane and Sorption processes and technologies– 2015: book of abstracts of II Ukrainian-Polish scientific conference, Kyiv, December 2–4, 2015 / National University of “Kyiv–Mohyla Academy”; H. Sobczuk, P. Vakuliuk P. (resp. ed.) – Kyiv: NaUKMA, 2015. – P. 172-174.

39-А. Polyphenylsulfone/polysulfone blend membranes with improved permeability and flux recovery for ultrafiltration / T. V. Plisko, J. A. Isaichykava, A. V. Bilydukevich, A. A. Ovcharova // PERMEA & MELPRO–2016: book of abstracts of international scientific conference, Prague, Czech Republic, May 15–17, 2016 / Czech Membrane Platform, University of Pardubice. – Prague, 2016. – P. 128.

40-А. New approach to preparation of high flux ultrafiltration membranes from polyphenylsulfone / T. V. Plisko, J. A. Isaichykava, A. V. Bilydukevich, A. A. Ovcharova // PERMEA & MELPRO–2016: book of abstracts of international scientific conference, Prague, Czech Republic, May 15–17, 2016 / Czech Membrane Platform, University of Pardubice. – Prague, 2016. – P. 129.

41-А. Plisko, T.V. Application of thermally induced phase separation accompanied with mass transfer across the interface for preparation of polyphenylsulfone membranes with enhanced permeability / T. V. Plisko, J. A. Isaichykava, A. V. Bilydukevich // Synthetic and Biological Membranes: Diffusion and Interactions– 2015:book of abstracts of the Annual Summer School, Mittelwihr, France, July 3–8, 2016. – P. 48.

42-А. Композиционные мембраны на основе полифениленсульфона и углеродных нанотрубок / Т. В. Плиско, И. В. Силаева, Я. А. Исайчикова, А. В. Бильдюкевич, А. В. Пенькова, М. Е. Дмитренко // Структура и динамика молекулярных систем: сб. тезисов докладов и сообщений на XXIII Всерос. Конф. / ИФХЭ РАН. – Москва, 2016. – С. 107.

43-А. Plisko, T. V. Effect of polymer ratio on structure and transport properties of polyphenylsulfone/polysulfone blend membranes / T. V. Plisko, J. A. Isaichykava, A. V. Bilydukevich // International conference “Ion transport in Organic and Inorganic Membranes”: book of abstracts, Sochi, May 23–28, 2016 / Kuban State University; A.V. Yaroslavtcev (resp. ed.). – Krasnodar, 2016. – P. 221–222.

44-А. Плиско, Т. В. Получение мембран из полифениленсульфона на основе систем с верхней и нижней критическими температурами смешения / Т.В. Плиско, Я.А. Исайчикова, А.В. Бильдюкевич // Мембраны–2016: сб. тез. докл. XIII Всерос. науч. конф. (с международным участием), Нижний Новгород, 10–14 октября 2016 г. / Нижегород. Гос. Техн. Ун-т. Им. Р. Е. Алексеева, ИНХС РАН; редкол.: А.Б. Ярославцев (гл. ред.) [и др.]. – Нижний Новгород, 2016. – С. 143–145.

45-А. Модификация мембран на основе полифениленсульфона с использованием углеродных нанотрубок / Т.В. Плиско, И. В. Силаева, А. В. Бильдюкевич, А. В. Пенькова // Мембраны–2016: сб. тез. докл. XIII Всерос. науч. конф. (с международным участием), Нижний Новгород, 10–14 октября 2016 г. / Нижегород. Гос. Техн. Ун-т. Им. Р. Е. Алексеева, ИНХС РАН; редкол.: А.Б. Ярославцев (гл. ред.) [и др.]. – Нижний Новгород, 2016. – С. 419–421.

46-А. Модификация селективного слоя полуволоконных мембран введением поливинилпирролидона во внутренний осадитель / А. В. Бильдюкевич, Т. В. Плиско, С. А. Праценко, Е. С. Любимова, В. В. Усоский, В. В. Волков // Мембраны–2016: сб. тез. докл. XIII Всерос. науч. конф. (с международным участием), Нижний Новгород, 10–14 октября 2016 г. / Нижегород. Гос. Техн. Ун-т. Им. Р. Е. Алексеева, ИНХС РАН; редкол.: А.Б. Ярославцев (гл. ред.) [и др.]. – Нижний Новгород, 2016. – С. 428–430.

47-А. Плиско, Т. В. Получение, структура и свойства мембран с заряженной поверхностью для очистки воды / Т. В. Плиско, А. В. Бильдюкевич, С. А. Праценко // X Международный водно-химический форум: сб. тез. докл., Москва, Россия, 10–14 апреля 2017 г. / ФГБОУ ВО Национальный исследовательский университет “МЭИ” –Москва, 2017. – С. 24-26.

48-А. Бильдюкевич, А. В. Влияние добавок полиэлектролита во внутренний осадитель на структуру и транспортные свойства полуволоконных мембран на основе полисульфона / А. В. Бильдюкевич, Т. В., Плиско // Полимеры–2017: сб. тез. докл. VII Всероссийской конференции, Москва, Россия, 13–17 июня 2017 г. / Московский государственный университет. – Москва, 2017. – С. 448.

49-A. Plisko, T.V. Novel solution to overcome polyphenylsulfone processing restrictions for high flux membrane preparation / T. V. Plisko, J. A. Isaichykava, A. V. Bilyukevich // Membranes in Biorefineries–2017: book of abstracts of 34th European Membrane Society Summer School, Lund, Sweden, June 26–30, 2017 / Lund University. – Lund, 2017. – P. 79.

50-A. Plisko, T.V. Development and characterization of polyphenylene sulfone/carbon nanotube ultrafiltration membranes / T. V. Plisko, S. A. Pratsenko, A. V. Bilyukevich // Membrane and Sorption processes and technologies – 2017: book of abstracts of III Ukrainian-Polish scientific conference, Kyiv, December 12–14, 2017 / National University of “Kyiv–Mohyla Academy”; P. Vakuliuk P. (resp. ed.) – Kyiv: NaUKMA, 2017. – P. 214-217.

51-A. Effect of the Pluronic F127 additives on the performance and antifouling properties of polysulfone ultrafiltration membranes / K. S. Burts, T. V. Plisko, A. V. Bilyukevich, S. A. Pratsenko, A. V. Penkova // Membrane and Sorption processes and technologies– 2017: book of abstracts of III Ukrainian-Polish scientific conference, Kyiv, December 12–14, 2017 / National University of “Kyiv–Mohyla Academy”; P. Vakuliuk P. (resp. ed.) – Kyiv: NaUKMA, 2017. – P. 65-68.

52-A. Bilyukevich, A. V. Membrane modification in ultrafiltration of skim milk / A. V. Bilyukevich, T. V. Plisko // Fouling and Cleaning in Food Processing–2018: The food-water-energy challenge: proceedings of the international scientific conference, Lund, April 17–20, 2018 / Department of Chemical Engineering, Lund University, F. Lipnizki (resp. ed.). – Lund, 2018. — P.39-40.

53-A. Antifouling blend polysulfone-Pluronic F127 membranes / T. Plisko, A. Bilyukevich, K. Burts, A. Penkova // Fouling and Cleaning in Food Processing–2018: The food-water-energy challenge: proceedings of the international scientific conference, Lund, April 17–20, 2018 / Department of Chemical Engineering, Lund University, F. Lipnizki (resp. ed.). – Lund, 2018. – P.23.

54-A. Preparation of polysulfone-Pluronic F127 membranes with enhanced antifouling stability / K.S. Burts, T.V. Plisko, A.V. Bilyukevich, A.V. Penkova // Melpro–2018: book of abstracts of international scientific conference, Prague, Czech Republic, May 13–16, 2018 / Czech Membrane Platform. — Prague, 2018. — P. 160-161.

55-A. Preparation and characterization of high flux polysulfone membranes with Pluronic additive / T. Plisko, K. Burts, A. Bilyukevich, A. Penkova // International conference “Ion transport in Organic and Inorganic Membranes”: book of abstracts, Sochi, May 21–26, 2018 / Kuban State University; A.B. Yaroslavtcev (resp. ed.). – Krasnodar, 2018. – P. 64–66.

56-A. Preparation of hydrophobic hollow fiber composite membranes with high gas permeability / A. Bilyukevich, T. Plisko, V. Usosky, V. Volkov, A. Ovcharova, K.

Burts // International conference “Ion transport in Organic and Inorganic Membranes”: book of abstracts, Sochi, May 21–26, 2018 / Kuban State University; A.B. Yaroslavtcev (resp. ed.). – Krasnodar, 2018. – P. 54–56.

57-A. Effect of Pluronic F127 on the structure and performance of polyphenylsulfone membranes / T. Plisko, A. Shustikov, A. Bilydukevich, K. Burts, V. Volkov, A. Ovcharova // International conference “Ion transport in Organic and Inorganic Membranes”: book of abstracts, Sochi, May 21–26, 2018 / Kuban State University; A.B. Yaroslavtcev (resp. ed.). – Krasnodar, 2018. – P. 212–214.

58-A. Plisko, T Modification of hollow fiber membranes via addition of hydrophilic polymers to the bore fluid / T. Plisko, A. Bilydukevich // Membranes and Membrane Processes in Environmental Protection–2018: book of abstract of XII Scientific Conference, Zakopane, Poland, June 13–16, 2018 / Silesian University of Technology; I. Korus, M. Rajca (resp.ed.) – Zakopane, 2018. – P.41.

59-A. Preparation of antifouling ultrafiltration membranes by addition of polyelectrolytes to the coagulation bath / T. Plisko, A. Bilydukevich, F. Lipnizki, G. Rudolph // XVII Nordic Filtration Symposium: book of abstracts of international scientific conference, Aalborg, August 29–31, 2018 / Aalborg university. — Aalborg, 2018. —P.30-31.

60-A. Formation of thin film composite membranes for pervaporation via dynamic technique / K. Burts, T. Plisko, A. Bilydukevich, J. Kujawa, G. Li, W. Kujawski // Workshop of Students’ Presentations 2018 ‘Membranes and Membrane Processes’: book of abstracts, Česká Lípa, October 24, 2018 / Czech Membrane Platform. – Česká Lípa, 2018. – P. 19–20.

61-A. Влияние условий формирования селективного слоя на транспортные свойства композиционных мембран для первапорации / Е.С. Бурть, Т.В. Плиско, А.В. Бильдюкевич, Г. Ли, И. Куява, В. Куявский // Мембраны-2019: тез. докл. XVI Всерос. науч. конф. (с международным участием), Сочи, 21-25 октября 2019 г. / ИНХС РАН; редкол.: А.Б. Ярославцев [и др.]. – Сочи, 2019. – С. 275–277.

62-A. Влияние условий нанесения селективного слоя в динамическом режиме на структуру и свойства композиционных мембран для первапорации / Е.С. Бурть, Т.В. Плиско, А.В. Бильдюкевич, В. Куявский // Молодежь в науке – 2.0’18: тез. докл. XV междунар. науч. конф., Минск, 29 октября – 1 ноября 2018 г. / Нац. акад. наук Беларуси; редкол.: В.Г. Гусаков (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2018. – С. 192.

63-A. Plisko, T. Development of high flux ultrafiltration polyphenylsulfone membranes applying the systems with upper and lower critical solution temperatures / T. Plisko, A. Bilydukevich // Engineering with Membranes – 2019: book of abstracts of the international scientific conference, Bastad, Sweden, April 8–10, 2019 / Lund University; F. Lipnizki, S. Luque (resp. ed.). –Bastad, 2019. – P. 18.

64-A. Development of thin film composite PVA/PAN membranes for pervaporation via controlled fouling technique / T. Plisko, A. Bilydukevich, K. Burts, J. Kujawa, G. Li, W. Kujawski // 6th International Conference of Pervaporation, Vapor Permeation, Gas Separation and Membrane Distillation: programme booklet, Torun, May 14-17, 2019 / Nicolaus Copernicus University in Toruń; W. Kujawski, E. Rynkowska (resp. ed.). – Torun, 2019. – P. 43–44.

65-A. Influence of Pluronic F127 on the structure and performance of porous and dense polysulfone membranes / T. Plisko, A. Penkova, A. Bilydukevich, K. Burts, M. Dmitrenko, A. Zolotarev // 6th International Conference of Pervaporation, Vapor Permeation, Gas Separation and Membrane Distillation: programme booklet, Torun, May 14-17, 2019 / Nicolaus Copernicus University in Toruń; W. Kujawski, E. Rynkowska (resp. ed.). – Torun, 2019. –P. 79-80.

66-A. Development of porous supports from copolymers of polyacrylonitrile for composite gas separation membranes / V. V. Volkov, D. N. Matveev, S. D. Bazhenov, A. V. Bilydukevich, T. V. Plisko, A. A. Shustikov // 6th International Conference of Pervaporation, Vapor Permeation, Gas Separation and Membrane Distillation: programme booklet, Torun, May 14-17, 2019 / Nicolaus Copernicus University in Toruń; W. Kujawski, E. Rynkowska (resp. ed.). – Torun, 2019. –P. 77-78.

67-A. Formation, structure and performance of porous membranes based on acrylonitrile copolymers / D. Matveev, T. Plisko, A. Shustikov, A. Bilydukevich, V. Volkov // 6th International Conference of Pervaporation, Vapor Permeation, Gas Separation and Membrane Distillation: programme booklet, Torun, May 14-17, 2019 / Nicolaus Copernicus University in Toruń; W. Kujawski, E. Rynkowska (resp. ed.). – Torun, 2019. –P.232-234.

68-A. Модификация пористых и непористых полимерных мембран с использованием Pluronic F127 / Е.С. Бурть, Т.В. Плиско, А.В. Бильдюкевич, М.Е. Дмитренко, А.В. Пенькова // Молодежь в науке 2.0'19: сб. тезисов докладов XVI Междунар. конф. молодых ученых, Минск, 14-17 октября 2019 г. / «Беларуская навука» – Минск, 2019. — С. 526-529.

69-A. Получение композиционных мембран для первапарации методом формирования селективного слоя в динамическом режиме / Т.В. Плиско, Е.С. Бурть, А.В. Бильдюкевич, Г. Ли, И. Куява, В. Куявский // Мембраны-2019: тез. докл. XVI Всерос. науч. конф. (с международным участием), Сочи, 21-25 октября 2019 г. / ИНХС РАН; редкол.: А.Б. Ярославцев [и др.]. – Сочи, 2019. – С. 259–261.

70-A. Влияние химического состава и молекулярной массы сополимеров акрилонитрила на структуру и свойства пористых мембран / Д. Н. Матвеев, В. В. Волков, Т. В. Плиско, А. А. Шустиков, А. В. Бильдюкевич // Мембраны-2019: тез. докл. XVI Всерос. науч. конф. (с международным участием), Сочи, 21-25

октября 2019 г. / ИНХС РАН; редкол.: А.Б. Ярославцев [и др.]. – Сочи, 2019. – С. 253–255.

71-А. Preparation of composite membranes for pervaporation via dynamic technique / T. Plisko, A. Bilyukevich, K. Burts, G. Li, J. Kujawa, W. Kujawski // 6th MEMTEK International Symposium on Membr. Technol. and Applic.: proceedings book, Istanbul, November 18-20, 2019 / National Research Center on Membrane Technologies; I. Koyuncu (resp. ed.). – Istanbul, 2019. – P. 240–241.

72-А. Получение, изучение и применение тонкопленочных нанокompозитных мембран ПАН/ПВС-SiO₂ для дегидратации спиртов в процессе первапорации / Е.С. Бурть, Т.В. Плиско, А.В. Бильдюкевич, В.Г. Прозорович, А.И. Иванец // Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования: матер. VI Республиканской науч.-тех. конф., посв. памяти чл.-корр. НАН Беларуси С.С. Песецкого, Гомель, 9–11 ноября 2020 г. / ИММС НАН Беларуси; ред. кол.: И.Н. Ковалева (отв. ред.) [и др.]. – Гомель, 2020. – С. 22–24.

73-А. Модификация селективного слоя композиционных мембран для первапорации наночастицами алюмосиликата / Е.С. Бурть, Т.В. Плиско, А.В. Бильдюкевич, В.Г. Прозорович, А.И. Иванец // Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования: матер. VI Республиканской науч.-тех. конф., посв. памяти чл.-корр. НАН Беларуси С.С. Песецкого, Гомель, 9–11 ноября 2020 г. / ИММС НАН Беларуси; ред. кол.: И.Н. Ковалева (отв. ред.) [и др.]. – Гомель, 2020. – С. 20–22.

74-А. Development and study of PVA-SiO₂/PAN nanocomposite membranes for ethanol dehydration by pervaporation / K. Burts, T. Plisko, V. Prozorovich, A. Ivanets, G. Melnikova, A. Bilyukevich // International conference “Ion transport in Organic and Inorganic Membranes”: book of abstracts, Sochi, September 20-25, 2021 / Kuban State University; A.B. Yaroslavtcev (resp. ed.). – Krasnodar, 2021. – P. 61–63.

75-А. Dynamic composite membranes for pervaporation modified by aluminosilicate nanoparticles / K. Burts, T. Plisko, V. Prozorovich, A. Ivanets, A. Bilyukevich // International conference “Ion transport in Organic and Inorganic Membranes”: book of abstracts, Sochi, September 20-25, 2021 / Kuban State University; A.B. Yaroslavtcev (resp. ed.). – Krasnodar, 2021. – P. 58–60.

76-А. Влияние концентрации металл-органического координационного полимера Fe-ВТС на структуру и свойства нанокompозитных мембран на основе сукцината хитозана для первапорации / Е.С. Бурть, Т.В. Плиско, А.А. Золотарев, М.Е. Дмитренко, А.В. Пенькова, А.В. Бильдюкевич // Молодежь в науке – 2.0'21: тез. докл. XVIII Междунар. науч. конф., Минск, 27–30 сентября 2021 г. / Нац. акад. наук Беларуси; редкол.: В. Г. Гусаков (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2021. – С. 352–355.

77-A. Development and investigation of novel chitosan succinate composite membranes modified with Fe-BTC for pervaporation of isopropanol / K. Burts, T. Plisko, A. Zolotarev, A. Bilyukevich, A. Kuzminova, M. Dmitrenko, A. Penkova // Euromembrane-2021: book of abstract, Copenhagen, November 28 –December 2, 2021 / Lund University; F. Lipnizki (resp. ed.). – Lund, 2021. – P. 125.

78-A. Development of polysulfone ultrafiltration membranes with enhanced anti-fouling performance for the valorisation of side streams in the pulp and paper industry / K.S. Burts, T.V. Plisko, A.V. Bilyukevich, G. Rodrigues, M. Sjölin, F. Lipnizki, M. Ulbricht // Euromembrane-2021: book of abstract, Copenhagen, November 28 –December 2, 2021 / Lund University; F. Lipnizki (resp. ed.). – Lund, 2021. – P. 134.

79-A. Разработка динамических мембран ПВС/ПАН для первапорации / Е.С. Бурть, Т.В. Плиско, Г. Ли, И. Куява, В. Куявский, А.В. Бильдюкевич // ПОЛИКОМТРИБ-2022: тез. докл. междунар. науч.-тех. конф., Гомель, 28–30 июня 2022 г. / ИММС НАН Беларуси; ред. кол.: Н.К. Мышкин (отв. ред.) [и др.]. – Гомель, 2022. – С. 18.

80-A. Разработка новых динамических нанокompозитных ПВС- $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ /ПАН мембран для дегидратации этанола / Е.С. Бурть, Т.В. Плиско, В.Г. Прозорович, А.И. Иванец, А.В. Бильдюкевич // ПОЛИКОМТРИБ-2022 : тез. докл. междунар. науч.-тех. конф., Гомель, 28–30 июня 2022 г. / ИММС НАН Беларуси; ред. кол.: Н.К. Мышкин (отв. ред.) [и др.]. – Гомель, 2022. – С. 17.

81-A. Модификация тонкопленочных композиционных мембран для первапорации с использованием наночастиц алюмосиликата / Е.С. Бурть, Т.В. Плиско, В.Г. Прозорович, Г.Б. Мельникова, А.И. Иванец, А.В. Бильдюкевич // Мембраны-2022: сб. тез. докл. XV Всерос. науч. конф. (с международным участием), Тульская область, 26-30 сентября 2022 г. / ИНХС РАН; редкол.: А.Б. Ярославцев (гл. ред.) [и др.]. – Москва, 2022. — С. 238–240.

82-A. Новые динамические нанокompозитные мембраны сукцинат хитозана-Fe-BTC/полиакрилонитрил для дегидратации изопропанола / Е.С. Бурть, Т.В. Плиско, А.А. Золотарев, М.Е. Дмитренко, А.В. Пенькова, А.В. Бильдюкевич // Мембраны-2022: сб. тез. докл. XV Всерос. науч. конф. (с международным участием), Тульская область, 26-30 сентября 2022 г. / ИНХС РАН; редкол.: А.Б. Ярославцев (гл. ред.) [и др.]. – Москва, 2022. – С. 58–60.

83-A. Плиско, Т.В. Разработка, изучение и применение новых рН- и термочувствительных мембран / Т. В. Плиско, Е. С. Бурть, А. В. Бильдюкевич // Мембраны-2022: сб. тез. докл. XV Всерос. науч. конф. (с международным участием), Тульская область, 26-30 сентября 2022 г. / ИНХС РАН; редкол.: А.Б. Ярославцев (гл. ред.) [и др.]. – Москва, 2022. – С.38–40.

РЕЗЮМЕ

Плиско Татьяна Викторовна

Физико-химические основы модификации полимерных мембранных материалов для ультрафильтрации и первапорации

Ключевые слова: фазовое разделение, полисульфон, полифениленсульфон, пористая мембрана, ультрафильтрация, полиэлектролиты, первапорация, композиционная мембрана, динамический режим, поливиниловый спирт, сукцинат хитозана, рН- и термочувствительные мембраны

Цель работы: разработка научных и методологических основ структурной и физико-химической модификации полимерных материалов, обеспечивающих получение высокопроизводительных, устойчивых к загрязнению, а также чувствительных к параметрам разделяемой среды (рН и температуры) полупроницаемых мембран для ультрафильтрации и первапорации.

Методы исследования: сканирующая электронная и атомно-силовая микроскопия, ИК-спектроскопия, метод динамического светорассеяния, вискозиметрия, определение транспортных свойств ультрафильтрационных и первапорационных мембран, хроматография.

Установлены закономерности изменения структуры и свойств мембранных материалов при различных типах направленной объемной и поверхностной модификации (введение добавок гидрофильных и амфифильного полимеров в формовочный раствор, введение добавок гидрофильного полимера и полиэлектролитов в осадитель, формирование селективных слоев в динамическом режиме, модификация наночастицами, рН- и термочувствительными полимерами, использование систем с критическими температурами смешения).

Разработан принципиально новый класс композиционных рН- и термочувствительных мембран, способных к самоочищению, а также оригинальный метод их получения, который заключается в иммобилизации стимул-чувствительных микрогелей на поверхности пористой мембраны-подложки в динамическом режиме с последующим сшиванием полимерного слоя.

Рекомендации по использованию и область применения: разработанные мембраны перспективны для разделения промышленно значимых жидких сред в процессе ультрафильтрации и первапорации, в водоочистке и водоподготовке, нефтеперерабатывающей, химической, фармацевтической и пищевой отраслях промышленности.

РЭЗІЮМЭ

Пліско Таццяна Віктараўна

Фізіка-хімічныя асновы мадыфікацыі палімерных мембранных матэрыялаў для ультрафільтрацыі і первапарацыі

Ключавыя словы: фазавое раздзяленне, полісульфон, поліфеніленсульфон, порыстая мембрана, ультрафільтрацыя, поліэлектраліты, первапарацыя, кампазіцыйная мембрана, дынамічны рэжым, полівінілавы спірт, сукцынат хітазану, рН-і тэрмаадчувальныя мембраны

Мэта работы: распрацоўка навуковых і метадалагічных асноў структурнай і фізіка-хімічнай мадыфікацыі палімерных матэрыялаў, якія забяспечваюць атрыманне высокапрадукцыйных, устойлівых да забруджвання, а таксама адчувальных да параметраў асяроддзя (рН і тэмпературы) паўпранікальных мембран для ультрафільтрацыі і первапарацыі.

Метады даследаванняў: растрвая электронная і атамна-сілавая мікраскапія, ІЧ-спектраскапія, метады дынамічнага святлорасейвання, вісказіметрыя, вымярэнне транспартных уласцівасцяў ультрафільтрацыйных і первапарацыйных мембран, храматаграфія.

Атрыманыя вынікі і іх навізна. Устаноўлены заканамернасці змены структуры і ўласцівасцяў мембранных матэрыялаў пры розных тыпах накіраванай аб'ёмнай і паверхневай мадыфікацыі (увядзенне дабавак гідрафільных і амфіфільнага палімераў у фармовачны раствор, увядзенне дабавак гідрафільнага палімера і поліэлектралітаў у каагулянт, фарміраванне селектыўных слаёў у дынамічным рэжыме, мадыфікацыя рН- і тэрмаадчувальнымі палімерамі, выкарыстанне сістэм з крытычнымі тэмпературамі змешвання).

Распрацаваны прынцыпова новы клас кампазіцыйных рН- і тэрмаадчувальных мембран, здольных да самаачышчэння, а таксама арыгінальны метады іх атрымання, які заключаецца ў імабілізацыі стымул-адчувальных мікрагеляў на паверхні порыстай мембраны ў дынамічным рэжыме з наступным сшываннем палімернага слою.

Рэкамендацыі па выкарыстанні і вобласць прымянення: распрацаваныя мембраны перспектыўныя для раздзялення прамыслова значных вадкіх сумесяў падчас ультрафільтрацыі і первапарацыі, ў водаподрыхтоўцы і водаачыстцы, нафтаперапрацоўчай, хімічнай, фармацэўтычнай і харчовай галінах прамысловасці.

SUMMARY

Tatiana Plisko

Physical-chemical principals of modification of polymer membrane materials for ultrafiltration and pervaporation

Key words: phase separation, polysulfone, polyphenylsulfone, porous membrane, ultrafiltration, polyelectrolytes, pervaporation, composite membrane, dynamic mode, polyvinyl alcohol, chitosan succinate, pH- and thermosensitive membranes

Aim of the work: development of scientific and methodological principals for the structural and physical-chemical modification of polymer materials, ensuring the production of high-performance, antifouling, and sensitive to the parameters of the feed medium (pH and temperature) semi-permeable membranes for ultrafiltration and pervaporation.

Research methods: scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), IR spectroscopy, dynamic light scattering methods, viscometry, investigation of ultrafiltration and pervaporation membrane performance, chromatography.

The results obtained and their novelty. The regularities of changes in the structure and properties of membrane materials with various types of targeted bulk and surface modification have been established (the introduction of additives of hydrophilic and amphiphilic polymers into the casting solution, the introduction of additives of hydrophilic polymer and polyelectrolytes into the coagulant, the formation of selective layers in a dynamic mode, modification with nanoparticles, pH- and thermosensitive polymers, application of systems with critical solution temperatures).

A fundamentally new class of composite pH- and temperature-sensitive self-cleaning membranes has been developed, as well as an original method for their preparation, which consists of immobilizing stimulus-sensitive microgels on the surface of a porous membrane substrate in a dynamic mode, followed by cross-linking of the polymer layer.

Recommendations for use and scope: the developed membranes are promising for the ultrafiltration and pervaporation separation of industrially significant liquid mixtures in the water treatment and water purification, oil refining, chemical, pharmaceutical and food industries.



Подписано в печать 03.04.2024. Формат 60×84 ¹/₁₆. Бумага офсетная.
Цифровая печать. Усл. печ. л. 2,79. Уч.-изд. л. 2,72.
Тираж 80 экз. Заказ 76.

Отпечатано с оригинала-макета заказчика
в республиканском унитарном предприятии
«Издательский центр Белорусского государственного университета».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 2/63 от 19.03.2014.
Ул. Красноармейская, 6, 220030, Минск.

