

УДК 541.64:66.081.6-278:544.77

## МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН (ОБЗОР)

А. В. БИЛЬДЮКЕВИЧ<sup>+</sup>

Институт физико-органической химии НАН Беларуси, ул. Сурганова 13, 220072, г. Минск, Беларусь

*В обзоре рассмотрены различные методы модификации поверхности полимерных мембран для ультрафильтрации с целью изменения структуры и физико-химических свойств селективного слоя для повышения устойчивости мембран к загрязнению, увеличения производительности и задерживающей способности. Проанализированы закономерности модификации полимерных мембран методом адсорбции гидрофильных полимеров и полиэлектролитов из растворов с последующей термообработкой или сшиванием, формированием дополнительных селективных слоев послойным нанесением полимеров и полиэлектролитов, методом Лэнгмюра-Блоджет, прививкой, межфазной поликонденсацией.*

**Ключевые слова:** баромембранные методы разделения, мембрана, ультрафильтрация, модификация, селективный слой, полиэлектролиты, межфазная поликонденсация.

### Введение

Модификация мембранообразующего полимера позволяет направленно изменять транспортные характеристики, гидрофобно-гидрофильный баланс и заряд поверхности мембраны, увеличивать устойчивость к загрязнению в процессе эксплуатации, механическую прочность, хемо- и термостойкость, придавать мембране дополнительные функции, такие как совместимость с кровью (для мембран на основе поливинилиденфторида (ПВДФ), полиэфирсульфона (ПЭС) и полисульфона (ПСФ) для гемодиализа, плазмафереза, гемодиализации), чувствительность к pH, протонопроводимость (для мембран для топливных элементов), способность к селективному комплексообразованию [1–5].

Существующие методы получения модифицированных мембран можно условно разделить на объемную (bulk) и поверхностную (surface) модификацию. Объемная модификация за редким исключением заключается во введении модифицирующих добавок в формовочную композицию на стадии получения мембраны. Поверхностная модификация предполагает обработку уже готовой мембраны путем нанесения дополнительных слоев, покрытий или иммобилизации каких-либо веществ на поверхности селективного слоя мембраны.

Целью поверхностной модификации мембран является изменение структуры и физико-

химических свойств селективного слоя для повышения устойчивости мембран к загрязнению, увеличения производительности и задерживающей способности. Следует отметить, что модификация промышленно выпускаемых мембран в ряде случаев представляет собой более целесообразный и экономичный подход, чем создание новых материалов.

Модификация поверхности мембран может осуществляться различными методами: адсорбцией модифицирующих компонентов из растворов с последующей термообработкой или сшиванием [5–7], нанесением покрытий, в частности, формированием дополнительных селективных слоев на поверхности мембран послойным нанесением полимеров, полиэлектролитов («layer-by-layer» method, LBL) [8, 9], методом Лэнгмюра-Блоджет [10], совместной отливкой или экструзией двух растворов полимеров [13–15], межфазной поликонденсацией, привитой полимеризации, осаждением из плазмы [3].

### Модификация мембран полимерами различной природы

Загрязнение мембран при эксплуатации является одним из основных факторов, ограничивающих применение ультра- и нанофильтрации, обратного осмоса. Под загрязнением мембран понимают нежелательное осаждение в порах или на поверхности мембраны удерживаемых частиц, коллоидных частиц, солей и макромолекул. Основным

<sup>+</sup> E-mail: uf@ifoch.bas-net.by

подходом для уменьшения загрязнения мембран является предотвращение нежелательных адсорбционных взаимодействий между загрязняющими веществами или микроорганизмами и поверхностью мембраны. Данный подход реализуется при модификации селективного слоя мембраны, который определяет как транспортные свойства мембран, так и взаимодействие мембран с загрязняющими веществами и микроорганизмами [2, 3]. Для повышения устойчивости мембран к загрязнению используют гидрофилизацию поверхности, снижение ее шероховатости и введение заряженных групп.

Нанесение селективных слоев водорастворимых полимеров, ПАВ или полиэлектролитов на поверхность мембраны из растворов представляет собой простой и эффективный метод оптимизации гидрофильных свойств, шероховатости и заряда мембранной поверхности [7]. Первые исследования в данной области относятся к модификации ультрафильтрационных мембран поливиниловым спиртом (ПВС), метилцеллюлозой (МЦ) и поливинилпирролидоном (ПВП) для уменьшения их загрязнения белками при фильтрации [4, 8, 9]. Для нанесения селективных слоев на мембраны для нано-, ультра- и микрофильтрации и обратного осмоса используют гидрофильные полимеры и полиэлектролиты: ПВС [7, 17], хитозан, гидрогели на основе полиэтиленгликоля (ПЭГ), полиакриловую кислоту (ПАК), поли(4-стиролсульфонат натрия), полиэтиленмин [16, 18–19]. Нанесение слоев методом физической адсорбции осуществляют методом погружения (статическая адсорбция) и фильтрации через мембрану (динамическая адсорбция) [4, 5, 17].

Сообщается [10], что поверхностная модификация ПВДФ мембран адсорбцией ПВС из раствора с последующим сшиванием глутаровым альдегидом приводит к увеличению гидрофильности и уменьшению шероховатости поверхности мембраны, что проявляется в уменьшении загрязнения природными органическими веществами и микроорганизмами. ПВДФ мембраны для ультрафильтрации, модифицированные амфифильным сополимером ПВДФ-прив-полиоксиэтиленметакрилат, являются устойчивыми к загрязнению активным илом [16]. Reddy с сотр. [18] модифицировали мембраны на основе ПЭС адсорбцией поли(4-стиролсульфоната натрия) при фильтрации раствора полимера через мембрану в течение 100 мин. Показано [18], что снижение удельной производительности мембран со временем происходит в меньшей степени, что обусловлено их более высокой устойчивостью к загрязнению органическими веществами по сравнению с немодифицированными мембранами. Кочан с сотр. [19] установили, что при нанесении тонкого селективного слоя при адсорбции разветвленного полиэтиленмина, поли(диаллилдиметиламмоний хлорида) и поли(аллиламмоний хлорида) на ПЭС мембраны их удельная производительность выше, чем производительность немодифицированных мембран.

Обработка поверхности мембран в режиме адсорбции растворами гидрофильных полимеров приводит к увеличению производительности и уменьшению необратимой адсорбции белков. Эффективность модификации мембран зависит от природы полимера. Fane et al. [5, 6] установлено, что водопроницаемость модифицированных метилцеллюлозой (МЦ) полисульфоновых мембран составляет 2–10% от исходной из-за блокирования пор, но производительность при ультрафильтрации белка повышается на 30–40% по сравнению с необработанной мембраной и до 100% через 5 циклов фильтрации и регенерации. Водопроницаемость модифицированных МЦ мембран восстанавливается в щелочной среде, что связано с набуханием полимера. Сопротивление модифицированных мембран зависит от скорости перемешивания, что свидетельствует о непрочном связывании макромолекул белка с поверхностным селективным слоем. Установлено, что чем больше молекулярная масса полимера, тем больше проницаемость модифицированных мембран. Это объясняется образованием неплотного поверхностного слоя и несущественной адсорбцией макромолекул внутри пор из-за стерических затруднений. Обработка мембран ПВП повышает поток в начальный момент, но из-за невысокой молекулярной массы на поверхности могут оставаться гидрофобные участки, доступные для белковых молекул, и постепенно поток уменьшается [21].

Повышение гидрофильности наблюдали при обработке полисульфоновых мембран полиэтиленмином, поливиниловым спиртом, полистиролсульфонатом [7, 17, 22]. Однако нанесенные слои гидрофильных полимеров часто нестабильны, не прочно связаны с полимерной матрицей мембраны, могут разрушаться под действием регенерирующих растворов. При обработке поливинилиденфторидных мембран производными целлюлозы [23] и сшивающими агентами поток повышался на 20–50%.

Полиамидные мембраны можно модифицировать растворами полисахаридов или их производными [24], так как декстраны взаимодействуют с матрицей полиамидной мембраны в процессе ультрафильтрации, в отличие от других синтетических мембран, приводя к уменьшению водопроницаемости. Образующий декстраном на поверхности мембраны слой является высокопроницаемым и не приводит к существенному уменьшению размеров пор. Однако в силу инертности декстранов сложно зафиксировать нанесенный слой на полимерной матрице.

Воздействие на ультрафильтрационные мембраны с помощью физических методов, таких как термообработка [25], обработка плазмой воздуха [26], воздействие электрического поля [27] также модифицирует их структуру. С помощью этих методов можно активизировать шивку нанесенных на мембраны слоев полимеров между собой.

Следует отметить, что нанесение тонких селективных слоев методами физической адсорбции применяется в основном для модификации плоских мембран, в то время как для полволоконных мем-

бран основным видом поверхностной модификации является совместная экструзия двух полимеров при использовании метода инверсии фаз. Для получения асимметричных полволоконных мембран для газоразделения с двойным селективным слоем применяют трехканальную фильеру [11–15]. Для увеличения селективности по смесям  $O_2/N_2$  и  $CO_2/CH_4$  получали полволоконные мембраны на основе полиамида с тонким слоем из ПСФ [13] и ПЭС [14, 15]. Альтернативный метод, потенциально позволяющий

варьировать условия осаждения полого волокна и химический состав селективного слоя мембраны, предложен в [28]. Суть метода заключается в использовании в качестве внутреннего осадителя растворов водорастворимых полимеров.

В этом случае вследствие взаимной диффузии компонентов формовочного раствора и осадителя возможна модификация селективного слоя мембраны гидрофильным полимером (рис. 1, 2). В результате водорастворимый полимер иммобилизируется на по-

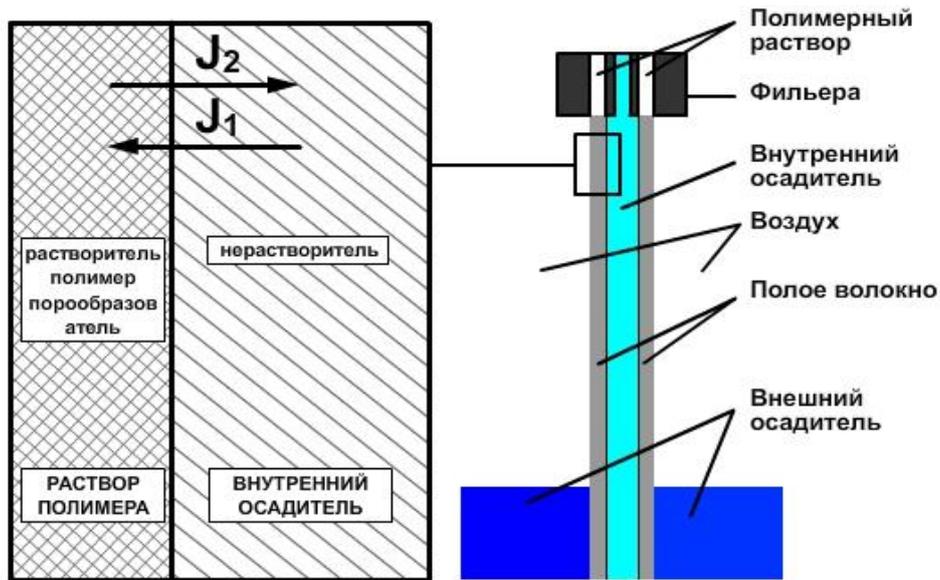


Рисунок 1 — Схема формирование мембраны в виде полого волокна:  $J_1$  – поток нерастворителя;  $J_2$  – поток растворителя, порообразователя

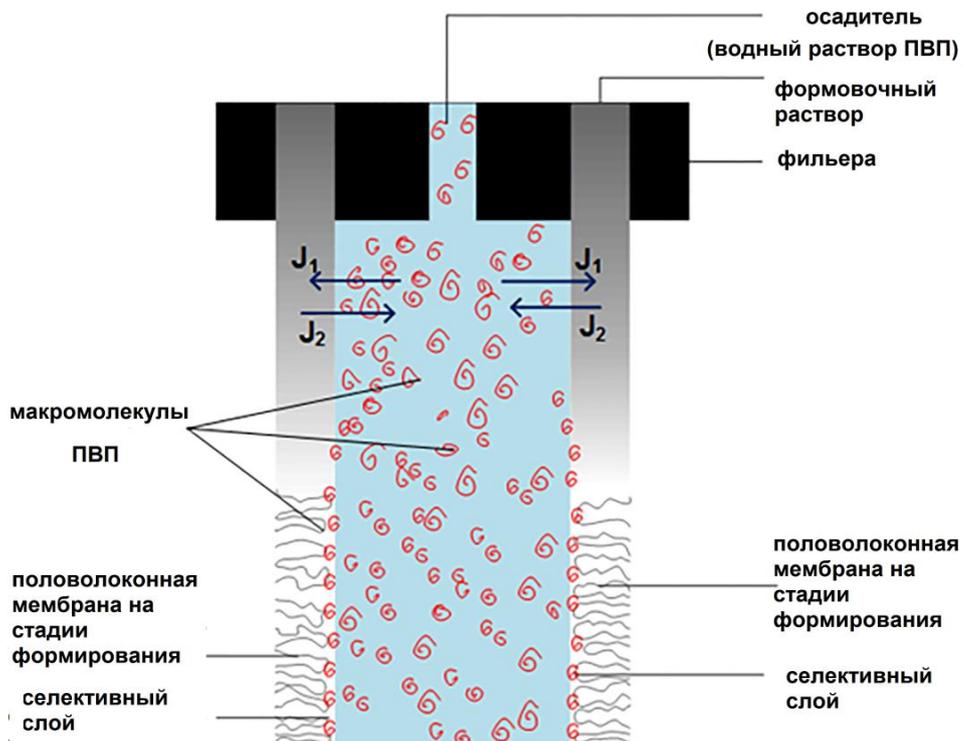


Рисунок 2 — Схема формирования полволоконной мембраны методом сухо-мокрого формирования при использовании водного раствора ПВП в качестве осадителя [28]:  $J_1$  – поток нерастворителя (диффузия нерастворителя внутрь полимерного формовочного раствора);  $J_2$  – поток растворителя (порообразователя) (диффузия растворителя и порообразователя из формовочного раствора в осадитель).

верхности мембраны, контактирующей с осадителем. Существенной модификации нижележащих слоев мембраны происходить не должно вследствие формирования плотного скин-слоя и затруднения транспорта модификатора из-за диффузионных ограничений.

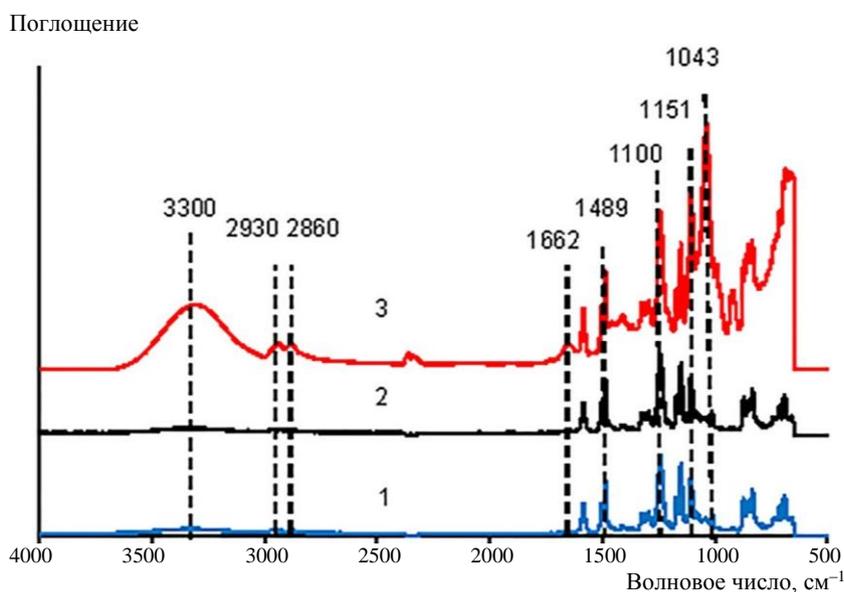
Анализ ИК-спектров показал (рис. 3), что при введении добавок ПВП во внутренний осадитель ПВП иммобилизуется на внутренней поверхности селективного слоя полволоконной мембраны, что подтверждается наличием колебаний при 1040, 995, 925, 1662 и 3300  $\text{см}^{-1}$  (3 рис. 3). Полосы при 1040 и 1662  $\text{см}^{-1}$  относят к валентным колебаниям C–N-связи и карбонильной группы ПВП соответственно. Следует отметить, что данные полосы отсутствуют на ИК-спектрах внешней поверхности мембраны, полученной при использовании в качестве внутреннего осадителя 5% водного раствора ПВП (2 на рис. 3), и на ИК-спектрах внутренней поверхности селективного

слоя мембраны, полученной при использовании воды в качестве внутреннего осадителя (1 на рис. 3).

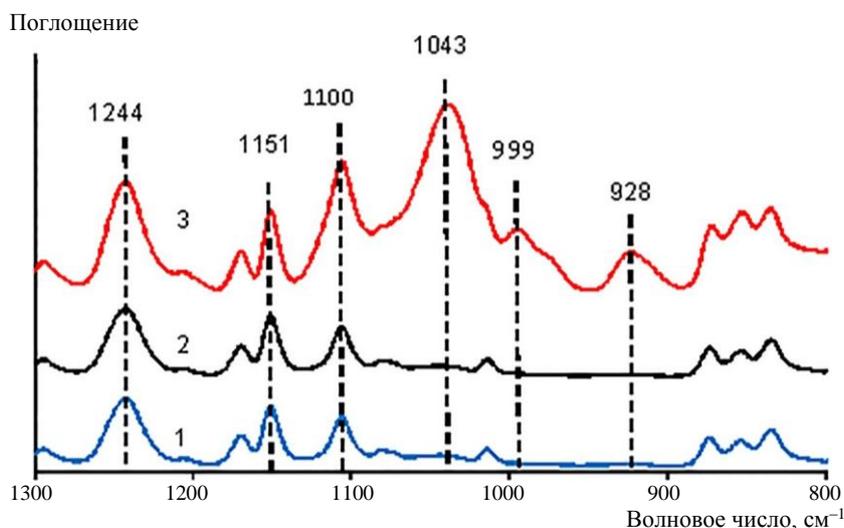
### Модификация ультрафильтрационных мембран полиэлектролитными комплексами

Полимерные слои, нанесенные в процессе модификации, в большинстве случаев являются динамическими, поэтому нестабильны и могут частично или полностью разрушаться при эксплуатации мембран. Для повышения стабильности нанесенных слоев можно использовать создание полиэлектролитных комплексов на мембранной матрице.

При модификации полиэлектролитами используют метод послойного формирования полиэлектролитных комплексов на поверхности мембраны (LBL). В данном методе поликатион и полианион поочередно иммобилизуются на поверхность мем-



a



б

Рисунок 3 — ИК-спектры поверхности полволоконных мембран: 1 – внутренняя поверхность мембраны, полученной с использованием воды в качестве внутреннего осадителя, наружная (2) и внутренняя (3) поверхности мембраны, полученной с использованием в качестве внутреннего осадителя 5% водного раствора ПВП

браны посредством электростатического взаимодействия или образования водородной связи [8–9]. При нанесении селективных слоев существенной проблемой является уменьшение удельной производительности мембраны, поэтому нанесенный слой должен быть максимально тонким. Преимуществами LBL метода является возможность варьировать толщину тонкого селективного слоя изменением количества полиэлектролитных слоев с точностью до нанометров [29, 30]. Свойства получаемых слоев на поверхности мембраны зависят от типа полиэлектролитов и условий их осаждения [8–9]. Заряд поверхности мембраны может быть положительным или отрицательным в зависимости от того, какой полиэлектролит наносится в качестве последнего слоя. При модификации мембран методом LBL возможно повышение гидрофильности мембраны, придание заряда поверхности мембраны, уменьшение ее шероховатости и увеличение задерживающей способности [3, 4]. Эффективность модификации существенно зависит от количества полиэлектролитных слоев и pH среды. Установлено, что при модификации мембраны девятью бислоями хитозан/поли(4-стиролсульфонат натрия) увеличивается задерживающая способность мембран по бычьему сывороточному альбумину (до 95%) и удельная производительность по овалбумину [30].

В [31, 32] полиэлектролитные комплексы (ПЭК) на мембранах из различных полимерных материалов получали при последовательном нанесении полиэлектролитов противоположных зарядов на мембранную матрицу в режиме ультрафильтрации. В результате ПЭК, как схематически представлено на рис. 4, образуется непосредственно на рабочей

поверхности мембраны. В качестве полиоснований использовали поли[N, (2-аминоэтил)акриламид] (ПАЭАА) и полиэтиленимин (ПЭИ), в качестве поликислот — полистиролсульфоновую кислоту (ПССК) и полиакриловую кислоту (ПАК).

Установлено, что образование ПЭК на поверхности мембран приводит к резкому повышению их задерживающей способности (табл. 1) и уменьшению производительности по сравнению с исходными мембранами. Последовательность нанесения полиэлектролитов оказывает определяющее влияние на транспортные характеристики мембран. Так, при образовании комплекса ПАЭАА–ПССК на полиамидных (ПА-100) и полисульфоновых (ПС-100) мембранах наблюдалось значительно большее падение проницаемости и повышение селективности, чем в случае комплекса ПССК–ПАЭАА. Это, по-видимому, связано с большей адсорбцией ПАЭАА на мембранных матрицах из этих материалов по сравнению с ПССК (табл. 1). С другой стороны, молекулярная масса ПССК значительно выше, чем у ПАЭАА, поэтому блокирование пористой структуры мембран в режиме ультрафильтрации затруднено. Для мембран из сополимера акрилонитрила (ПАН-100) наблюдается обратная картина: образование комплекса ПССК–ПАЭАА сильнее изменяет их транспортные характеристики, чем комплекса ПАЭАА–ПССК, что тоже можно объяснить большей адсорбцией ПССК по сравнению с ПАЭАА [31].

Образование на полиамидных мембранах комплексов ПАЭАА–ПАК и ПЭИ–ПССК приводило к менее значительным изменениям селективности мембран, чем в случае комплекса ПАЭАА–ПССК, при схожих значениях гидравлической проницаемости. Поэтому дальнейшие исследования были скон-

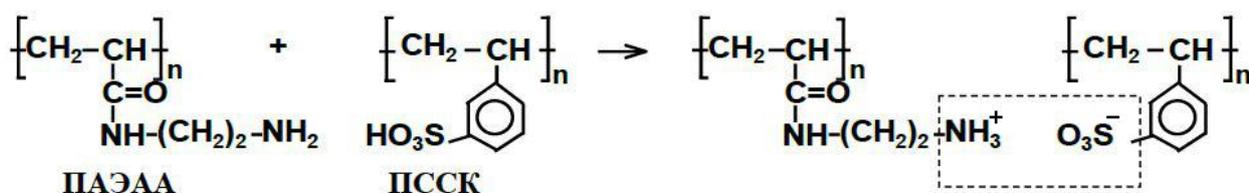


Рисунок 4 — Схема образования полиэлектролитного комплекса из ПАЭАА и ПССК [31].

Таблица 1 — Селективность и водопроницаемость модифицированных мембран. Концентрации полиэлектролитов – 5 мг-экв/л

Мембрана	Порядок нанесения полиэлектролитов (ПЭ)	J, л/м <sup>2</sup> ч (0,1 МПа)	Задержание калибрантов, %		
			Полиглокин (ПГ)	витамин В <sub>12</sub>	сахароза
ПС-100	До модификации	100–150	15–25	0	0
	ПАЭАА–ПССК	6–12	90–93	80–85	15–20
	ПССК–ПАЭАА	25–30	~ 40	< 10	0
ПА-100	До модификации	100–150	35–40	0	0
	ПАЭАА–ПССК	8–12	> 99	85–98	55–80
	ПССК–ПАЭАА	30–35	~ 45	< 10	0
	ПАЭАА–ПАК	7–9	> 98	80–90	20–30
	ПЭИ–ПССК	6–9	90–95	75–85	15–20
ПАН-100	До модификации	150–200	10–20	0	0
	ПАЭАА–ПССК	8–12	> 98	40–50	0
	ПССК–ПАЭАА	35–40	97–99	60–70	< 10

центрированы на закономерностях образования комплекса ПАЭАА и ПССК.

Порометрические исследования исходной и модифицированной мембраны ПА-100 показали (рис. 5), что в процессе образования ПЭК происходит как уменьшение эффективных размеров пор, так и сужение распределения пор по размерам. Основной вклад в эти изменения вносит обработка мембраны раствором ПАЭАА, что, как отмечено выше, вызвано сильным взаимодействием ПАЭАА с полиамидной матрицей мембран [32]. При последующем нанесении слоя ПССК и образовании ПЭК поры сужаются еще в большей степени.

Изменение пористой структуры полиамидных мембран после обработки растворами ПАЭАА и ПССК и образования ПЭК приводит к значительному повышению их задерживающей способности. Нанесенные селективные слои ПЭК оказались сравнительно устойчивыми в диапазоне рН 4.0–9.0, но достаточно легко разрушались в щелочной среде. Мембраны, модифицированные комплексом ПАЭАА–ПССК, после разрушения раствором 0,1 н NaOH имели меньшие коэффициенты задержания, чем мембраны, модифицированные ПАЭАА.

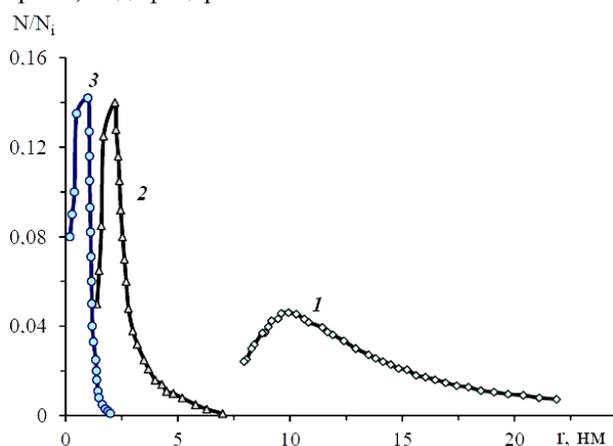


Рисунок 5 — Кривые распределения пор по размерам исходной мембраны ПА-100 (1) и модифицированных: 2 — ПАЭАА, 3 — комплексом ПАЭАА и ПССК. Концентрация ПАЭАА — 10 мг-экв/л, ПССК — 5 мг-экв/л.

### Модификация мембран неионогенными ПАВ

Обработка мембран растворами ПАВ увеличивает их производительность на 20–30% по сравнению с исходными мембранами, а также улучшает однородность поверхности [33–36]. Введение ПАВ в многокомпонентную систему может снизить адсорбционную способность мембраны и стабилизировать структуру коллоидного раствора, т.е. предотвратить агрегацию частиц в растворе и в примембранной области. При ультрафильтрации растворов повышался объемный поток, причем как при перемешивании, когда превалирующее действие оказывает адсорбция на мембране, так и без перемешивания, когда основным фактором является структура осадка, формируемого на мембране [36].

Преимущество нанесения неионогенных ПАВ состоит в возможности модификации мембран различной природы и относительной независимости свойств от рН фильтруемых растворов. Вместе с тем, наблюдалось значительное падение водопроницаемости модифицированных мембран, так как ПАВ контактируют с мембранной поверхностью даже в отсутствие давления за счет адсорбции в порах. На гидрофобных мембранах, как установлено Fane et al. [33], эффективнее адсорбируются низкомолекулярные неионогенные ПАВ с низким гидрофобно-гидрофильным балансом. Причем, чем больше была молекулярная масса ПАВ, тем большее падение водопроницаемости наблюдалось. Однако после модификации мембран в процессе ультрафильтрации бычьего сывороточного альбумина (БСА) объемный поток снижался значительно меньше, чем на немодифицированных ПАВ мембранах. Улучшение показателей ультрафильтрации происходило в широком диапазоне изменения давления, рН, ионной силы, концентрации раствора. Подобные результаты получены также при модификации мембран коллоидными растворами [37].

### Модификация мембран мономерами с последующей полимеризацией или межфазной поликонденсацией на поверхности

Гидрофилизации мембран способствует прививка к их поверхности некоторых виниловых и акриловых мономеров, полиэтиленгликолей с помощью ультрафиолетового или  $\gamma$ -облучения [1–3, 38].

Прививка ионогенных полимеров на поверхности слабозаряженных или нейтральных мембран способствует повышению задержания ими солей в широких концентрационных пределах, при условии отсутствия в растворе многозарядных противоионов [39]. Такие мембраны обладают крупными и проницаемыми порами, функционируют при низких давлениях и могут быть использованы для очистки слабоминерализованных вод. Они перспективны при разделении низкомолекулярных электролитов и неэлектролитов, поскольку механизм задерживания неэлектролитов основан главным образом на стерических эффектах, а электролитов — на электрохимических. Прививка на поверхности ядерных фильтров ПАК [40], способствует заметному повышению задержания красителя кислотного черного С из-за уменьшения эффективного размера пор и возрастания роли электрохимических взаимодействий. Ультрафильтрационные ацетатцеллюлозные мембраны после модификации ПАК приобретают заряд и ионогенные свойства, позволяющие задерживать электролиты из разбавленных растворов [41]. При этом проницаемость мембран зависит от конформационного состояния привитых цепей и снижается с увеличением степени ионизации.

Межфазная конденсация представляет собой один из широко распространенных методов формирования селективного слоя мембран. В этом случае на подложке, которая обычно представляет

собой ультрафильтрационную или микрофильтрационную мембрану, происходит реакция поликонденсации на межфазной границе двух несмешивающихся растворителей (рис. 6).

Преимуществом межфазной полимеризации является то, что реакция является самоингибируемой в результате ограниченного притока реагентов через уже образованный слой, при этом формируется очень тонкая пленка толщиной менее 50 нм.

подавляющее большинство промышленных мембран для обратного осмоса и нанофильтрации получают формированием барьерного слоя из полиамидов, полиэфиров или полиуретанов на ультрафильтрационных мембранах-подложках из полиэфирсульфона или полисульфона с использованием межфазной поликонденсации [42]. Метод дает возможность получить ультратонкие селективные слои с различной плотностью сшивки, гидрофильностью и проницаемостью [42], что позволяет создавать высокопроницаемые мембраны с высоким солезадержанием по сравнению с мембранами, полученными методом инверсии фаз. Несмотря на большое разнообразие полимерных материалов, пригодных для получения барьерных слоев, можно выделить некоторую общность в их химическом строении. Материал разделительного слоя, обладающего высокой селективностью и проницаемостью, должен содержать высокую мольную долю групп или атомов, способных к образованию водородных связей с молекулами воды. Придание барьерному слою положительного (избыток аминогрупп) или отрицательного (избыток карбоксильных или сульфогрупп) заряда является дополнительным фактором, позволяющим регулировать разделительные характеристики мембран. В частности, это позволяет создавать материалы, эффективные при мембранном разделении одно- и двухзарядных ионов, а также растворов, содержащих

природные органические вещества [43]. Предприняты попытки получения данным методом мембран для прямого осмоса и первапорации [44–46].

Межфазная поликонденсация низкомолекулярных реагентов на поверхности микро- (ультрафильтрационных) мембран из различных полимеров применяется в большинстве случаев для получения обратноосмотических или нанофильтрационных мембран, т.е. мембран с номинальным молекулярно-массовым пределом отсеивания (НММП) до 500 Да. На основе полиэфирсульфоновых мембран межфазной поликонденсацией полифункциональных аминов и спиртов с диизоцианатом в качестве сшивающего агента Hvid et al. [47] получена серия ультрафильтрационных мембран HECLA с полимочевинополиуретановым поверхностным слоем, обладающих гидрофильными свойствами и высокой проницаемостью. В зависимости от свойств подложки, состава и концентрации модифицирующего раствора мембраны имели различные значения селективности и гидравлической проницаемости. Гидрофилизация поверхности позволила увеличить поток в процессе ультрафильтрации белковых растворов, уменьшить падение потока со временем и облегчить десорбцию белков с поверхности мембраны.

Механизм синтеза ароматических полиамидов на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей окончательно не установлен. В общем случае считается, что реакция межфазной поликонденсации протекает в органической фазе с образованием тонкой пленки [48]. Дальнейшее ее наращивание идет также со стороны органической фазы и определяется диффузией водорастворимого (аминного) компонента в органическую фазу, так как ангидридный компонент гидролизуется при контакте с водой. Считается, что при получении полиамидов методом межфазной поликонденсации не требуется применение мономеров особой чистоты и точных стехиометрических соотношений реа-

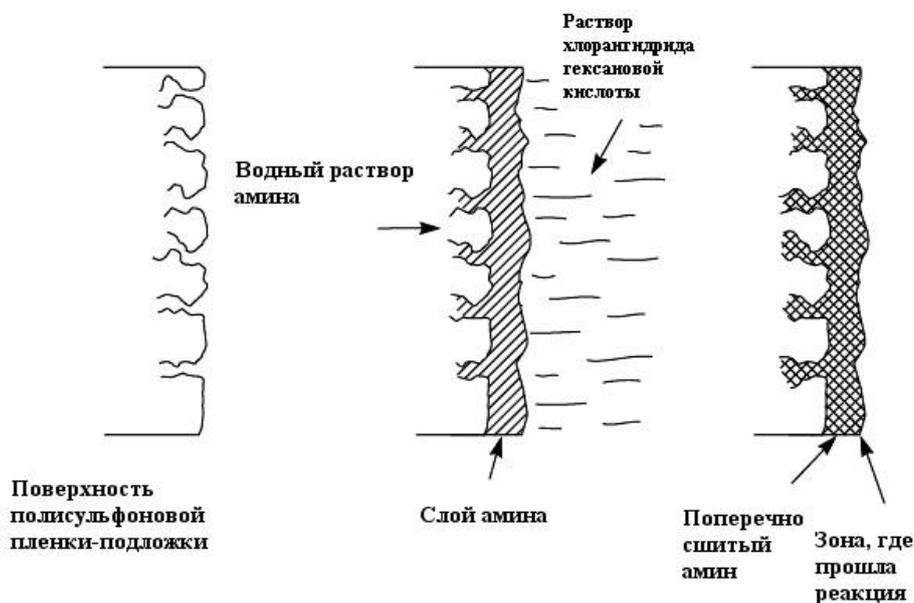


Рисунок 6 — Схема формирования композиционной мембраны с помощью межфазной полимеризации.

гентов [48]. Соотношение исходных реагентов почти во всех случаях не оказывает влияния на молекулярный вес образующихся полимеров. Так, установлено [52], что при получении полиамидов избыток любого из компонентов реакции вплоть до 100%-ного избытка не приводит к снижению молекулярного веса образующегося полиамида. Это связано с тем, что благодаря высокой скорости взаимодействия исходных веществ величина молекулярного веса определяется скоростью диффузии мономеров через образующуюся пленку полимера. Поэтому реакции обрыва цепи — основной фактор, определяющий молекулярный вес полиамида. Благодаря диффузии компонентов постоянно обеспечивается подвод исходных компонентов к границе раздела фаз и стехиометрия автоматически поддерживается на границе раздела фаз.

С другой стороны, для достижения максимальных значений конверсии мономеров и молекулярной массы образующегося полимера необходимо эквивалентное соотношение функциональных групп разных типов в зоне реакции поликонденсации. При избытке одного из компонентов процесс поликонденсации протекает до тех пор, пока не будет израсходован мономер, присутствующий в меньшем количестве. В результате все макромолекулы будут содержать на обоих концах функциональные группы избыточного компонента, что приведет к остановке процесса. Однако, поскольку в системах двух несмешивающихся жидкостей с коэффициентом распределения полиамида меньше единицы максимальной вязкости (молекулярной массы) образующегося полимера соответствует избыток аминного компонента. Эти положения справедливы с точки зрения синтеза конструктивных материалов поликонденсацией в эмульсии. При формировании барьерных слоев полупроницаемых мембран ситуация более сложная, поскольку в данном случае важна не столько молекулярная масса образующегося полимера, а его строение (линейный, разветвленный) плотность сшивки, общее и относительное количество  $\text{NH}_2$ - и  $\text{COOH}$ -групп. Таким образом, свойства получаемых мембран будут зависеть от химической природы полиамида, определяющей коэффициент его распределения между органической и водной фазами, а также исходными концентрациями полиамида и сшивающего агента [49]. Так, при изучении поликонденсации с использованием полиэтиленмина сделан вывод о невозможности протекания реакции поликонденсации в органической фазе вследствие невозможности диффузии полимерного амина через образовавшуюся пленку полиамида по стерическим причинам [50]. В результате реакции формируется очень тонкий слой полимера. Для увеличения потока и задерживания соли, большее количество амина должно вступать в реакцию с ацилгалогидными группами на межфазной поверхности, но не диффундировать в объем органической фазы [49].

Несмотря на обилие работ, посвященных получению обратноосмотических и нанофильтрационных мембран методом межфазной поликонденсации, влияние исходного соотношения мономеров на свойства

получаемых мембран практически не освещено. Предыдущие исследования в основном сосредоточены на выборе мономеров, условий реакции и постобработки полученных мембран. При этом, как правило, исследователи используют фиксированное соотношение мономеров. Так, в работах [51–55] использовали 2% водный раствор м-фенилендиамина (ФДА), а в качестве ацильного компонента — 0,1% раствор тримезоилхлорида (ТМХ) в гексане. Эти концентрации реагентов отвечают эквивалентному соотношению ФДА:ТМХ=49:1, т.е. используется большой избыток полиамида. Имеются и редкие исключения. Так, в [56] использовали 1,0 мас.% водный раствор тетраэтиленпентамина (ТЭПА) и 0,5 мас.% гексановый раствор ТМХ. Эквивалентное отношение компонентов в этом случае составляло ТЭПА:ТМХ=0,74. При исследовании закономерностей синтеза полиамидов межфазной поликонденсацией установлено, что максимуму молекулярного веса полимера соответствует неэквивалентное соотношение мономеров в водной и органической фазах. Так, для полигексаметиленсебацианамида максимум вязкости (молекулярного веса) соответствует мольному соотношению диамин:хлорангидрид, равному (5–6):1, при этом кривые зависимости молекулярного веса, а также количества  $\text{NH}_2$ - и  $\text{COOH}$ -групп от избытка одного из мономеров имеют асимметричные ветви [48].

В [57] показано, что при получении нанофильтрационных мембран существует достаточно узкий интервал концентраций (0,1–0,75 мас.%) компонентов реакции межфазной поликонденсации, в пределах которого образующиеся мембраны обладают высокими значениями проницаемости и селективности по двухзарядным ионам, причем эта экстремальная зависимость не меняется при переходе от одного компонента к другому и не зависит от типа мембраны-подложки. С использованием методики, приведенной в [58] показано, что изменение транспортных характеристик модифицированных мембран в виде полых волокон в зависимости от эквивалентного соотношения мономеров носит более сложный характер (рис. 7). Зависимость коэффициента задерживания имеет два максимума. Производительность мембран по воде изменяется обратно изменению коэффициента задерживания. Один максимум задерживания находится в узком интервале соотношений триэтилететрамина (ТЭТА): изофталилхлорида (ИФХ), близких к 7:1 т.е. при достаточно большом избытке ТЭТА. При дальнейшем повышении концентрации ТЭТА коэффициент задерживания уменьшается, а производительность мембран по воде резко возрастает. Возможно, это связано с уменьшением степени сшивки образующегося полиамида. В [59] при получении обратноосмотических мембран было обнаружено, что повышение коэффициента диффузии аминного реагента приводит к увеличению толщины и шероховатости образующегося слоя. При этом из-за уменьшения степени сшивки поток воды для таких мембран выше, по сравнению с мембранами, модифицированными аминами с меньшим коэффициентом диффузии [60].

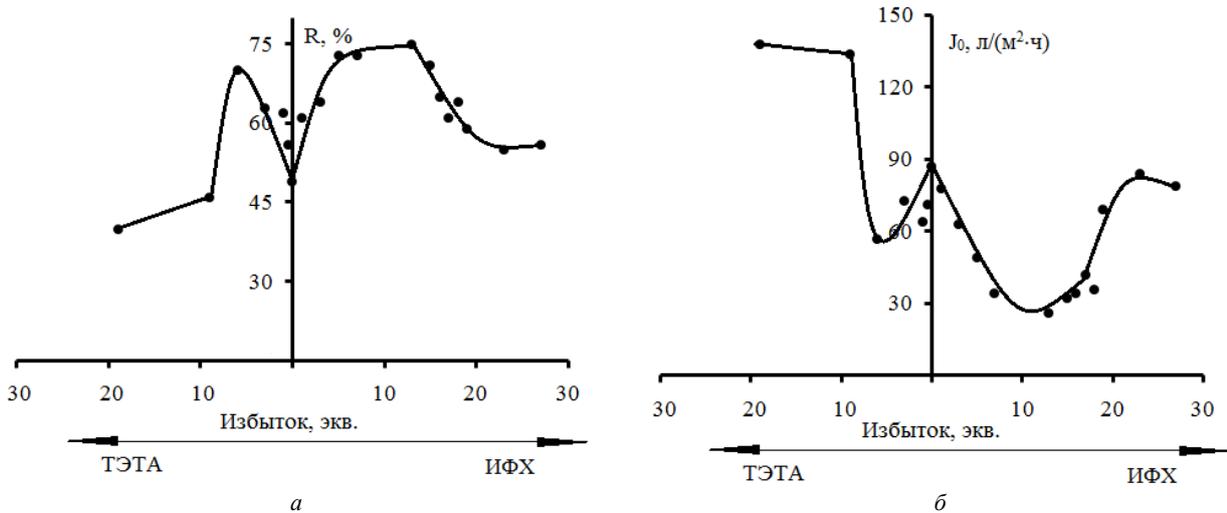


Рисунок 7 — Зависимость коэффициента задерживания и производительности по воде модифицированных мембран от соотношения ТЭТА:ИФХ [65]

Второй максимум задерживания наблюдается в достаточно широком интервале избытка ИФХ — при эквивалентном соотношении ТЭТА:ИФХ = 1:(5–15). При эквивалентном соотношении компонентов 1:1 задерживающая способность модифицированных полволоконных мембран принимает минимальное значение, а гидравлическая проницаемость при этом проходит через максимум. Указанная экстремальная зависимость наблюдается при избытке ИФХ до эквивалентного соотношения ИФХ:ТЭТА = 14:1 и избытке ТЭТА до соотношения ТЭТА:ИФХ = 7:1 [61].

Известно, что при конденсации три- и тетрафункциональных соединений важное значение имеет средняя функциональность системы

$$f_{cp} = \frac{\sum f_i N_i}{\sum N_i}, \quad (1)$$

где  $f_i$  — функциональность (количество функциональных групп) в молекулах исходного мономера  $i$ ;  $N_i$  — число молей мономера  $i$  с функциональностью  $f_i$ . Урав-

нение (1) справедливо только в случае стехиометрического соотношения компонентов (функциональных групп). Если же один из компонентов находится в избытке, то средняя функциональность равна удвоенной функциональности вещества, содержащегося в меньшем количестве, к общему числу всех молекул:

$$f_{cp} = \frac{2f_A N_A}{N_A + N_B}, \quad (2)$$

где  $N_A$  — количество молей мономера, находящегося в недостатке;  $N_B$  — количество молей мономера, находящегося в избытке.

Если  $1 < f_{cp} \leq 2$ , то при поликонденсации образуются линейные полимеры, а если  $f_{cp} > 2$ , то образуются трехмерные сшитые полимеры.

Сопоставление полученных зависимостей  $R$  со средней функциональностью системы в области соотношений компонентов 5:1–1:5 (рис. 8) показало, что изменение селективных свойств модифицированных мембран носит обратный характер.

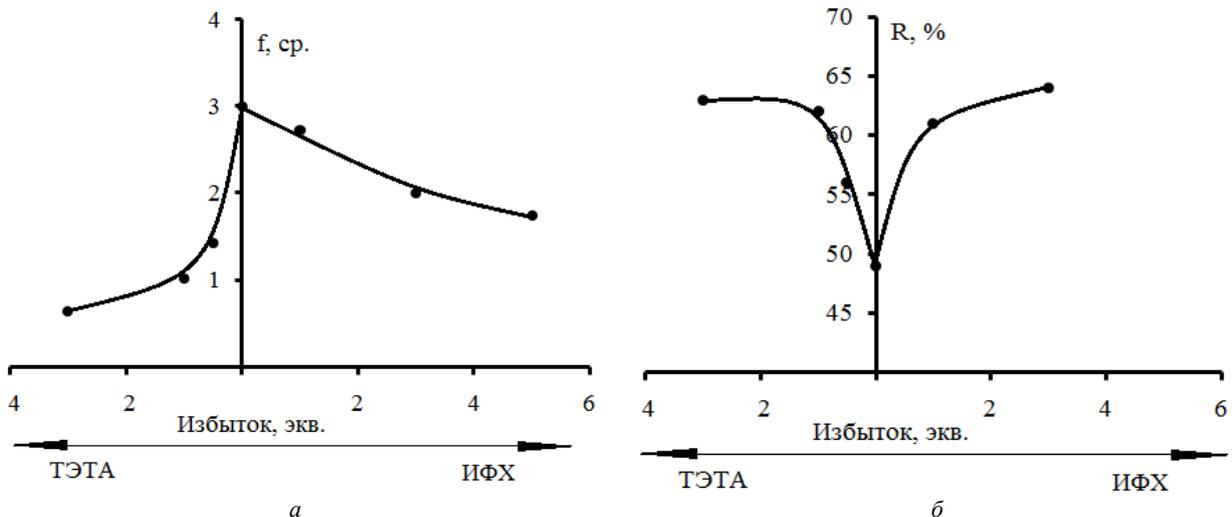


Рисунок 8 — Зависимость средней функциональности системы (а) и коэффициента задерживания (б) модифицированных мембран от соотношения ТЭТА:ИФХ [64]

Это может свидетельствовать о том, что максимальная селективность достигается при формировании преимущественно линейных или слабосшитых слоев полиамида на поверхности полисульфоновой матрицы. Хотя следует отметить, что реальная величина  $f_{cp}$ , равно как и соотношение мономеров в зоне реакции, которые зависят от условий протекания реакции, может не совпадать с теоретической. Второй возможной причиной установленных закономерностей могут быть различия в структуре, заряде или гидрофильности образующегося модифицирующего слоя.

Материал исходной мембраны-подложки представляет собой полисульфон, гидрофилизированный поливинилпирролидоном. Введение в матрицу мембраны ПВП приводит к уменьшению краевого угла смачивания исходного полисульфона с 75 до 47–49°. Как видно из рис. 9, в области эквивалентных соотношений ТЭТА:ИФХ = 1–1,5:1 краевой угол уменьшается до 21–27° и имеет минимальные значения. При 5–7-кратном (в эквивалентах) избытке одного из компонентов его значения возрастают до 44–48° — значений, характерных для исходной матрицы. В этой области имеется достаточно четкая корреляция между гидрофильностью и проницаемостью модифицированных мембран: при уменьшении краевого угла смачивания возрастает производительность по воде, коэффициент задерживания при этом уменьшается [61].

Наибольший угол смачивания (64–73°) наблюдается в узком интервале соотношений ТЭТА:ИФХ = 1:16–17, что является достаточно неожиданным результатом, поскольку происходит гидрофобизация исходной матрицы.

Результаты исследований структуры исходной и модифицированных мембран приведены на рис. 10. Как видно из изображения размером 11×10 мкм, исходная мембрана имеет структуру, состоящую из переплетенных линейных агрегатов, ориентированных вдоль оси волокна. Изображения меньших размеров (2,1×2,1 мкм) демонстрируют равномерную зернистую текстуру с вытянутыми элементами шириной 30–60 нм и длиной до 400 нм.

На рис. 11 представлены результаты изучения структуры исходной и мембран, модифицированных с

использованием различных соотношений мономеров. Образцы, полученные при соотношении ТЭТА:ИФХ = 7:1 и 1:14, характеризуются максимальными значениями коэффициента задерживания (70 и 75% соответственно), а образец при ТЭТА:ИФХ = 1:1 имеет минимальное значение R=49%.

Образец, обработанный ТЭТА:ИФХ = 1:1, имеет четко достаточно однородную мелкозернистую поверхность с морфологией идентичной исходной мембране. Совершенно иная картина наблюдается для двух других образцов. Они имеют намного более развитую и шероховатую поверхность по сравнению с исходной мембраной, что можно оценить по общему перепаду высот на изображениях одинаковых размеров. При этом происходит сглаживание мелкозернистой поверхности, характерной для исходной мембраны, что свидетельствует об уплотнении структуры поверхности. Результаты анализа полученных изображений суммированы в табл. 2, из которой следует, что имеется корреляция между размером пор и задерживающей способностью мембран, а также существенные различия в шероховатости поверхности образцов, полученных при эквивалентном соотношении мономеров и избытке одного из них.

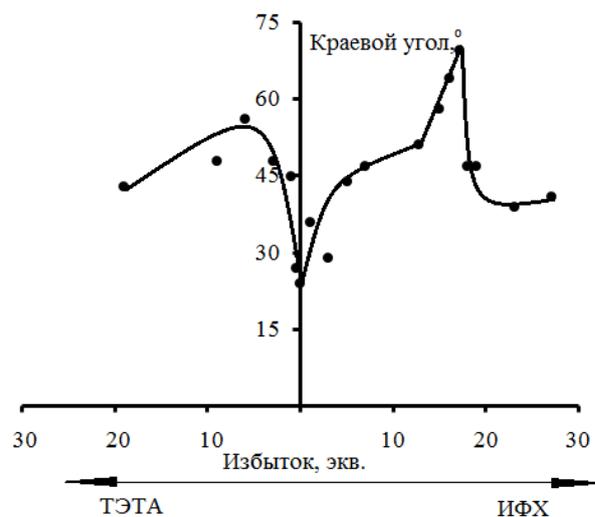


Рисунок 9 — Зависимость краевого угла смачивания модифицированных мембран от соотношения ТЭТА:ИФХ [61]

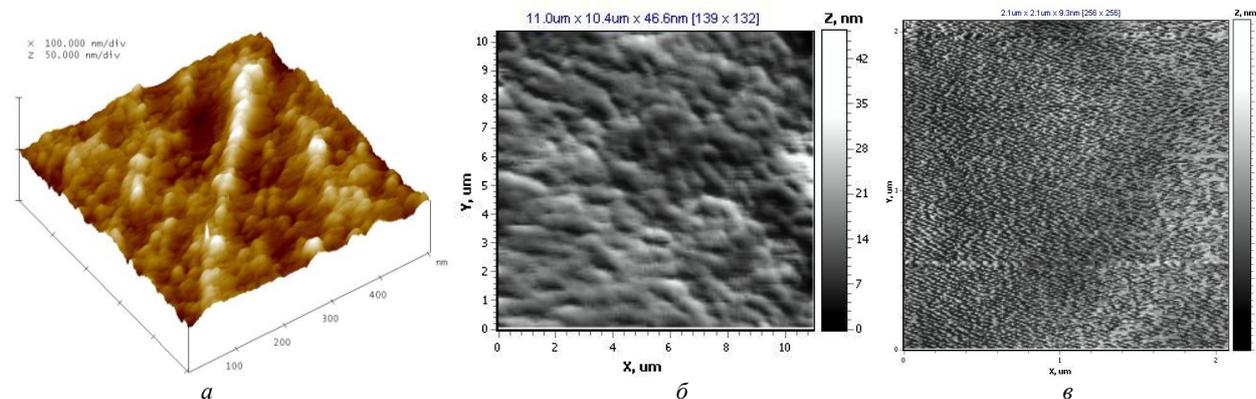


Рисунок 10 — АСМ-изображение топографии внутренней поверхности исходной мембраны ПС-100. а — область сканирования 0,5×0,5 мкм 3D, б — 11×10,4 мкм, в — 2,1×2,1 мкм.

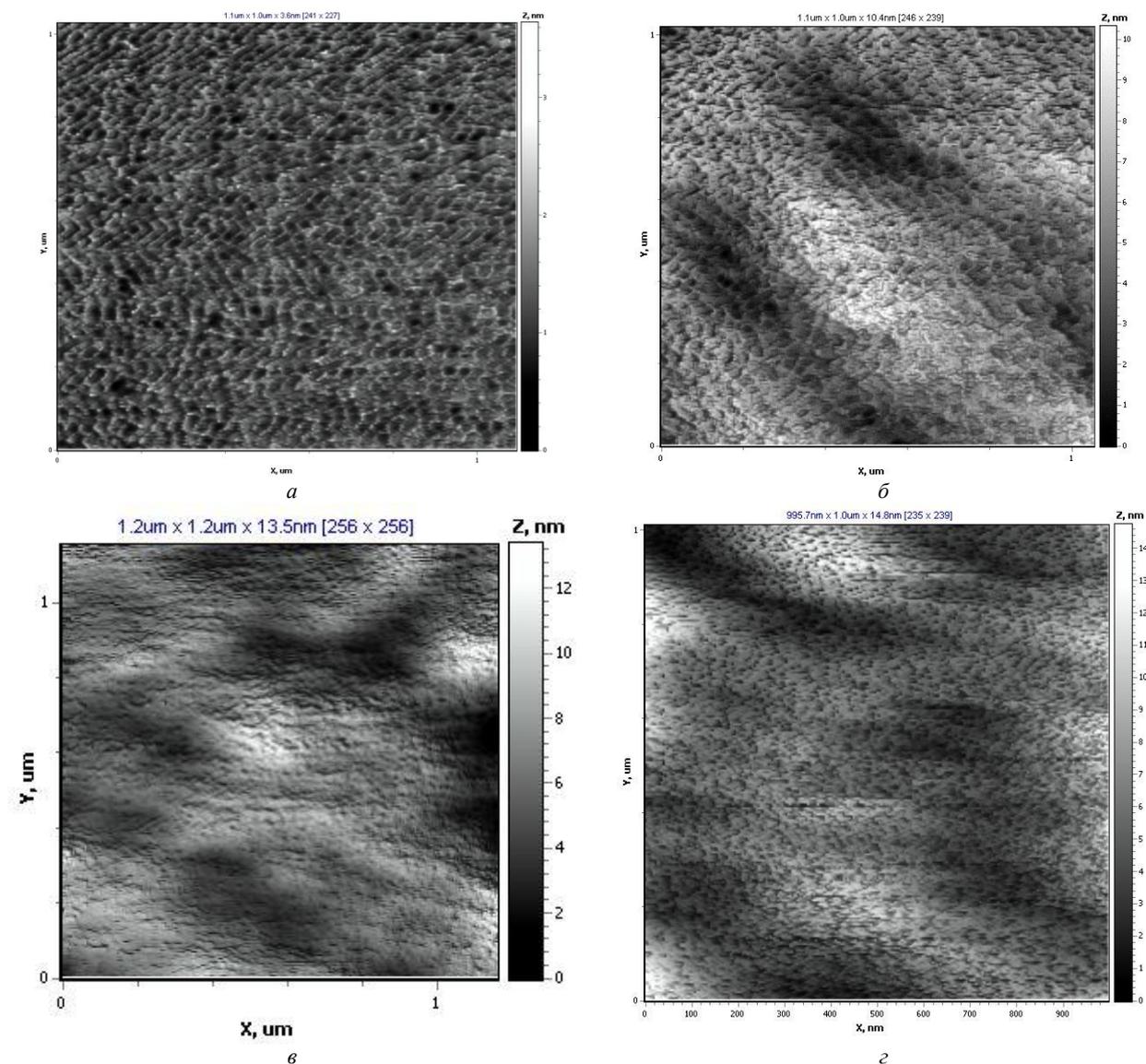


Рисунок 11 — АСМ-изображение топографии внутренней поверхности исходной (а) и модифицированных (б–г) мембран, полученных при соотношении ТЭТА:ИФК = 1:1 (б), 2:1 (в) и 1:14 (г).

Таблица 2 — Характеристики топографии поверхности исходной и модифицированных мембран.  $R_a$  – средняя арифметическая шероховатость,  $R_q$  – средняя квадратичная шероховатость,  $d$  – диаметр пор [62]

Эквивалентное соотношение	$R_a$ , нм	$R_q$ , нм	$d$ , нм
–	1,0	1,3	14,3
1:1	1,0	1,3	12,5
7:1	1,7	2,1	10,3
1:14	1,8	2,2	9,3

## Заключение

Как следует из приведенных материалов, для модификации мембран применяется широкий спектр методов. Большинство публикаций связано с решением проблемы загрязнения мембран в процессах обратного осмоса, нано- и ультрафильтрации, поскольку загрязнение является основным недостатком любого мембранного процесса разделения, приводящим к увеличению капитальных и эксплуатационных затрат и сокращению срока службы мембран. С этой

целью подходы, используемые для постобработки мембран, направлены на повышение гидрофильности, в ряде случаев, биосовместимости, устойчивости к биозагрязнению, оптимизации морфологии поверхности. Вторая группа методов используется для изменения функциональных свойств мембран. Примером данного подхода является получение на основе ультра- или микрофильтрационных мембран материалов для прямого и обратного осмоса, газоразделения, первапорации нанесением покрытий, в том числе методом межфазной поликонденсации. Основная

масса работ выполнена на плоских мембранах, хотя в последние годы внимание исследователей привлекли мембраны в виде полых волокон. Преимуществом данной формы является высокая плотность упаковки мембран в единице объема мембранного аппарата и возможность модификации мембран не на стадии их получения, а обработкой промышленных мембранных модулей и аппаратов.

### Обозначения

БСА — бычий сывороточный альбумин; ИФХ — изофталоилхлорид; метод LBL — метод послойного нанесения полимеров, полиэлектролитов («layer-by-layer»); МЦ — метилцеллюлоза; НММП — номинальный молекулярно-массовый предел отсечения; ПА — полиамид; ПАВ — поверхностно-активное вещество; ПАК — полиакриловая кислота; ПАЭАА — поли[N, (2-аминоэтил)акриламид]; ПВДФ — поливинилиденфторид; ПВП — поливинилпирролидон; ПВС — поливиниловый спирт; ПГ — полиглиокин; ПСС — полистиролсульфонат; ПССК — полистиролсульфоновая кислота; ПСФ — полисульфон; ПЭ — полиэлектролит; ПЭИ — полиэтиленимин; ПЭК — полиэлектролитный комплекс; ПЭС — полиэфирсульфон; ТМХ — тримезоилхлорид; ТЭПА — тетраэтилпентамин; ТЭТА — триэтилтетрамин; ФДА — м-фенилендиамин;  $d$  — диаметр пор;  $f_i$  — функциональность / количество функциональных групп;  $i$  — число молей мономера;  $J_0$  — производительность по воде;  $J_1$  — поток нерастворителя;  $J_2$  — поток растворителя;  $N_A$  — количество молей мономера (в недостатке);  $N_B$  — количество молей мономера (в избытке);  $N_i$  — количество пор;  $R$  — коэффициент задерживания мембран;  $R_a$  — средняя арифметическая шероховатость,  $R_q$  — средняя квадратичная шероховатость;  $r$  — размер пор мембраны.

### Литература

- Kochkodan V., Hilal N. A comprehensive review on surface modified polymer membranes for biofouling mitigation // *Desalination*. – 2014. – Vol. 356. – P. 187–207.
- Kochkodan V., Johnson D.J., Hilal N. Polymeric membranes: surface modification for minimizing (bio)colloidal fouling // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2013. – Vol. 206. – P. 116–140.
- Zhao Ch. [et al.] Modification of polyethersulfone membranes: a review of methods // *Progress in Materials Science*. – 2013. – Vol. 58. – P. 76–150.
- Brink L.E., Romijn D.J. Reducing the protein fouling of polysulfone surfaces and polysulfone ultrafiltration membranes: optimization of the type of presorbed layer // *Desalination*. – 1990. – Vol. 78. – P. 209–233.
- Kim K.J., Fane A.G., Fell C.J.D. The performance of ultrafiltration membranes pretreated by polymers // *Desalination*. – 1998. – Vol. 70. – P. 229–249.
- Fane A.G., Fell C.J.D. A review of fouling and fouling control in ultrafiltration // *Desalination*. – 1987. – Vol. 62. – P. 117–136.
- Du J.R. Modification of poly(vinylidene fluoride) ultrafiltration membranes with poly(vinyl alcohol) for fouling control in drinking water treatment // *Water Res.* – 2009. – Vol. 43. – P. 4559–4568.
- Decher G. Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites // *Science*. – 1997. – Vol. 277. – P. 1232–1237.
- Lu O.Y., Malaisamy R., Bruening M.L. Multilayer polyelectrolyte films as nanofiltration membranes for separating monovalent and divalent cations // *J. Membr. Sci.* – 2008. – Vol. 310. – P. 76–84.
- Melnikova G.B., Zhavnerko G.K., Chizhik S.A., Bilydukevich A.V. Structure and Mechanical Properties of Ultrafiltration Membranes Modified with Langmuir-Blodgett Films // *Petroleum Chemistry*. – 2016. – Vol. 56. – № 5. – P. 406–412.
- Jiang L.Y. Fabrication of Matrimid/polyethersulfone dual-layer hollow fiber membranes for gas separation // *J. Membr. Sci.* – 2004. – Vol. 240. – P. 91–103.
- Li D.F., Chung T.S., Rong W. Morphological aspects and structure control of dual-layer asymmetric hollow fiber membranes formed by a simultaneous co-extrusion approach // *J. Membr. Sci.* – 2004. – Vol. 243. – P. 155–175.
- Ding X. Fabrication of high performance Matrimid/polysulfone dual-layer hollow fiber membranes for O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation // *J. Membr. Sci.* – 2008. – Vol. 323. – Issue 2. – P. 352–361.
- Li Y., Chung T.S., Xiao Y.C. Superior gas separation performance of dual-layer hollow fiber membranes with an ultrathin dense-selective layer // *J. Membr. Sci.* – 2008. – Vol. 325. – P. 23–27.
- Li Y. Dual-layer polyethersulfone (PES)/BTDA-TDI/MDI copolyimide (P84) hollow fiber membranes with a submicron PES-zeolite beta mixed matrix dense-selective layer for gas separation // *J. Membr. Sci.* – 2006. – Vol. 277. – P. 28–37.
- Sagle A.C. PEG-coated reverse osmosis membranes: Desalination properties and fouling resistance // *J. Membr. Sci.* – 2009. – Vol. 340. – P. 92–108.
- Na L., Zhongzhou L., Shuguang X. Dynamically formed poly(vinyl alcohol) ultrafiltration membranes with good anti-fouling characteristics // *J. Membr. Sci.* – 2000. – Vol. 169, Issue 1. – P. 17–28.
- Reddy A.V.R. Surface modification of ultrafiltration membranes by preadsorption of a negatively charged polymer I. Permeation of water soluble polymers and inorganic salt solutions and fouling resistance properties // *J. Membr. Sci.* – 2003. – Vol. 214. – P. 211–221.
- Kochan J. Characterization and filtration performance of coating-modified polymeric membranes used in membrane bioreactors // *Chem. Pap.* – 2009. – Vol. 63. – P. 152–157.
- Fane A.G., Fell C.J.D. A review of fouling and fouling control in ultrafiltration // *Desalination*. – 1987. – Vol. 62. – P. 117–136.
- Kim J.T., Anderson J.L. Hindered transport through micropores with adsorbed polyelectrolytes // *J. Membr. Sci.* – 1989. – Vol. 47. – P. 163–182.
- Lang K., Chowdhury G., Matsuura T., Sourirajan S. Reverse osmosis performance of modified polyvinyl alcohol thin-film composite membranes // *Colloid and Interface Sci.* – 1994. – Vol. 166. – P. 239–244.
- Cheng-yuan G., Jian-yong S., Meng-fu Z., Zazhi Z.Y. Development of modified charged microporous membranes // *Chin. Pharm. J.* – 1994. – Vol. 29. – Issue 4. – P. 214–217.
- Касперчик В.П., Бильдюкевич А.В. Влияние концентрации декстрана на транспортные характеристики мембран // *Химия и технология воды*. – 1992. – Т. 14, № 1. – С. 53–58.
- Chu T.-J., Yang M.-H. Hydraulic permeation of water through heat-treated PVA membrane // *J. Chem. Eng. Japan*. – 1992. – Vol. 25. – P. 660–665.
- Borisov I., Ovcharova A., Bakhtin D., Bazhenov S., Volkov A., Ibragimov R., Gallyamov R., Bondarenko G., Mozchil R., Bilydukevich A., Volkov V. Development of Polysulfone Hollow Fiber Porous Supports for High Flux Composite Membranes: Air Plasma and Piranha Etching // *Fibers*. – 2017. – Vol. 5. – P. 6–25.
- Brunner G., Okoro E. Reduction of membrane fouling by means of an electric field during ultrafiltration of protein solutions // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* – 1989. – Vol. 93. – P. 1026–1032.
- Bilydukevich A.V., Plisko T.V., Liubimova A.S., Volkov V.V., Usosky V.V. Hydrophilization of polysulfone hollow fiber membranes via addition of polyvinylpyrrolidone to the bore fluid // *J. Membr. Sci.* – 2017. – Vol. 524. – P. 537–549.
- Yamagiwa K., Unno H., Akehata T. Effect of polyion composition on solute rejection by dynamic polyion complex membranes // *J. Chem. Eng. of Japan*. – 1989. – Vol. 22. – № 2. – P. 177–182.
- Aravind U.K., Mathew J., Aravindakumar C.T. Transport studies of BSA, lysozyme and ovalbumin through chitosan/polystyrene sulfonate multilayer membrane // *J. Membr. Sci.* – 2007. – Vol. 299. – P. 146–155.
- Яскевич А.Л., Бильдюкевич А.В. Особенности модификации полиамидных мембран полиэлектролитными комплексами // *Весці НАН Беларусі. Сер.хім.наук*. – 1999. – Т. 2. – С. 36–39.
- Праценко С.А., Яскевич А.Л., Бильдюкевич А.В., Мовчан

- ский М.А. Поверхностная модификация ультрафильтрационных полиамидных мембран // Высокомолек. соед. Серия А. – 2002. – Т. 44. – № 7. – С. 1192–1200.
33. Fane A.G., Fell C.J.D., Kim K.J. The effect of surfactant pretreatment on the ultrafiltration of protein // *Desalination*. – 1985. – Vol. 53. – P. 37–55.
  34. Jönsson A.-S., Jönsson B. The influence of nonionic and ionic surfactants on hydrophobic and hydrophilic ultrafiltration membranes // *J. Membr. Sci.* – 1991. – Vol. 56. – P. 49–76.
  35. Kazuaki Y., Kogaku K. Reducing membrane fouling by the pretreatment with surfactants // *Chem. Eng. Jap.* – 1994. – Vol. 58, Issue 1. – P. 59–60.
  36. Дубяга Е.Г. Гидрофилизация поверхности мембран с помощью ПАВ // *Пласт. Массы*. – 1988. – Т. 11. – С. 49–50.
  37. Ohtani T., Nakajima M., Nawa Y., Watanabe A. Formation of dynamic UF membrane with fine Zr particles // *J. Membr. Sci.* – 1991. – Vol. 64. – P. 273–281.
  38. Freger V., Gilron J., Belfer S. TFC polyamide membranes modified by grafting of hydrophilic polymers: an FT-IR/AFM/TEM study // *J. Membr. Sci.* – 2002. – Vol. 209. – Issue 1. – P. 283–292.
  39. Кочкодан В.М., Брык М.Т., Мчедлишвили Б.В., Житорюк Н.И. Привитая полимеризация стирола на поверхности полиэтилентерефталатных ядерных фильтров // *Укр. Хим. Журн.* – 1987. – Т. 53. – № 1. – С. 100–103.
  40. Кочкодан В.М., Брык М.Т., Цапюк Е.А. Ультрафильтрационное разделение водорастворимых соединений на модифицированных ядерных фильтрах // *Хим. Технология*. – 1987. – Т. 1. – С. 45–50.
  41. Брык М.Т., Нигматуллин Р.Р. Роль комплексообразования в регулировании транспортных свойств мембран, модифицированных привитой полиакриловой кислотой // *Коллоидный журнал*. – 1990. – Т. 52. – С. 954–957.
  42. Petersen R.J. Composite reverse osmosis and nanofiltration membranes // *J. Membr. Sci.* – 1993. – Vol. 83. – Issue 1. – P. 81–150.
  43. Song Y., Sun P., Henry L.L., Sun B. Mechanisms of structure and performance controlled thin film composite membrane formation via interfacial polymerization process // *J. Membr. Sci.* – 2005. – Vol. 251, Issue 1. – P. 67–79.
  44. Zuo J., Lai J.Y., Chung T.S. In-situ synthesis and cross-linking of polyamide thin film composite (TFC) membranes for bioethanol applications // *J. Membr. Sci.* – 2014. – Vol. 458. – P. 47–57.
  45. Hua D., Ong Y.K., Wang Y., Yang T., Chung T.S. ZIF-90/P84 mixed matrix membranes for pervaporation dehydration of isopropanol // *J. Membr. Sci.* – 2014. – Vol. 453. – P. 155–167.
  46. Fang W., Wang R., Chou S., Setiawan L., Fane A.G. Composite forward osmosis hollow fiber membranes: Integration of RO and NF-like selective layers to enhance membrane properties of anti-scaling and anti-internal concentration polarization // *J. Membr. Sci.* – 2012. – Vol. 394–395. – P. 140–150.
  47. Hvid K.B., Nielsen P.S., Stengaard F.F. Preparation and characterization of a new ultrafiltration membrane // *J. Membr. Sci.* – 1990. – Vol. 53, Issue 3. – P. 189–202.
  48. Соколов Л.Б. Поликонденсационный метод синтеза полимеров. – М.: Химия, 1966. – 332 с.
  49. Verissimo S., Peinemann K.V., Bordado J. Influence of the diamine structure on the nanofiltration performance, surface morphology and surface charge of the composite polyamide membranes // *J. Membr. Sci.* – 2006. – Vol. 279. – Issue 1. – P. 266–275.
  50. Koyama K., Okada M., Nishimura M. An interpolymer anionic composite reverse osmosis membrane derived from poly (vinyl alcohol) and poly (styrene sulfonic acid) // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1982. – Vol. 27, Issue 8. – P. 2783–2789.
  51. Jimenez-Solomon M.F., Gorgojo P., Munoz-Ibanez M., Livingston A.G. Beneath the surface: Influence of supports on thin film composite membranes by interfacial polymerization for organic solvent nanofiltration // *J. Membr. Sci.* – 2013. – Vol. 448. – P. 102–113.
  52. Jewrajka S.K., Reddy A.V.R., Rana H.H., Mandal S., Khullar S., Haldar S., Ghosh P.K. Use of 2,4,6-pyridinetricarboxylic acid chloride as a novel co-monomer for the preparation of thin film composite polyamide membrane with improved bacterial resistance // *J. Membr. Sci.* – 2013. – Vol. 439. – P. 87–95.
  53. Baroña G.N.B., Lim J., Jung B. High performance thin film composite polyamide reverse osmosis membrane prepared via m-phenylenediamine and 2,2'-benzidinedisulfonic acid // *Desalination*. – 2012. – Vol. 291. – P. 69–77.
  54. Soroush A., Barzin J., Barikani M., Fathizadeh M. Interfacially polymerized polyamide thin film composite membranes: Preparation, characterization and performance evaluation // *Desalination*. – 2012. – Vol. 287. – P. 310–316.
  55. Singh P.S., Rao A.P., Ray P., Bhattacharya A., Singh K., Saha N.K., Reddy A.V.R. Techniques for characterization of polyamide thin film composite membranes // *Desalination*. – 2011. – Vol. 282. – P. 78–86.
  56. Fan X., Dong Y., Su Y., Zhao X., Li Y., Liu J., Jiang Z. Improved performance of composite nanofiltration membranes by adding calcium chloride in aqueous phase during interfacial polymerization process // *J. Membr. Sci.* – 2014. – Vol. 452. – P. 90–96.
  57. Праценко С.А., Мовчанский М.А., Бильдюкевич А.В. Синтез и свойства мембран для нанофильтрации // *Материалы, технологии, инструменты*. – 1998. – Т. 3. – № 2. – С. 134.
  58. Пикуцкая Е.С., Бильдюкевич А.В. Методика модификации волоконных ультрафильтрационных мембран с использованием межфазной поликонденсации // *Вести НАН Беларуси, Сер. хим. наук*. – 2014. – Т. 2. – С. 86–90.
  59. Roh I.J., Kim J.J., Park S.Y. Mechanical properties and reverse osmosis performance of interfacially polymerized polyamide thin films // *J. Membr. Sci.* – 2002. – Vol. 197. – Issue 1. – P. 199–210.
  60. A study on producing composite nanofiltration membranes with optimized properties / A.W. Mohammad, N. Hilal, M.N.A. Seman // *Desalination*. – 2003. – Vol. 158. – Issue 1. – P. 73–78.
  61. Liubimova E.S., Bilydukevich A.V., Melnikova G.B., Volkov V.V. Modification of Hollow Fiber Ultrafiltration Membranes by Interfacial Polycondensation: Monomer Ratio Effect // *Membrany i Membrannyye Tekhnologii*. – 2015. – Vol. 5. – Issue 4. – P. 282–290.
  62. Любимова Е.С., Бильдюкевич А.В. Влияние соотношения компонентов на свойства капиллярных мембран, модифицированных межфазной поликонденсацией // *Приложение к журналу Весці НАН Беларусі. Сер.хім. навук. Молодежь в науке*. – 2014. – С. 31–35.

A.V. Bilydukevich

#### Modification of the surface of polymer membranes (review)

Various techniques of the surface modification of the polymer membranes for ultrafiltration in order to adjust pore structure and physical-chemical properties of the selective layer, to increase membrane antifouling stability and to improve the membrane performance are discussed. The principles of the surface modification of the polymer membranes by adsorption of hydrophilic polymers and polyelectrolytes from the solutions followed by subsequent heat treatment and cross-linking, formation of the additional polymer and polyelectrolyte layers by Langmuir-Blodgett method, layer-by-layer technique, grafting polymerization and interfacial polymerization are analyzed.

**Keywords:** membrane, ultrafiltration, modification, selective layer, polyelectrolyte, interfacial polycondensation.

Поступила в редакцию 29.09.2017

© А. В. Бильдюкевич, 2017