

**ХІМІЯ ВЫСОКАМАЛЕКУЛЯРНЫХ ЗЛУЧЭННЯЎ**

УДК 542.67:539.2:541.6

Т. В. ПЛИСКО, А. В. БИЛЬДЮКЕВИЧ

**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК  
НА СТРУКТУРУ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КАПИЛЛЯРНЫХ МЕМБРАН  
ИЗ ПОЛИСУЛЬФОНА**

Институт физико-органической химии НАН Беларуси

(Поступила в редакцию 13.05.2014)

**Введение.** Создание полимерных композиционных материалов с добавками углеродных нанотрубок (УНТ) привлекает все большее внимание исследователей. УНТ характеризуются высоким аспектным отношением (отношением длины к диаметру), что в сочетании с низкой плотностью, высокой механической прочностью и жесткостью, делает их перспективной армирующей добавкой для полимеров. Введение УНТ в полимерную матрицу приводит к существенному повышению механической прочности, электрической проводимости, вязкости разрушения и электромагнитного экранирования материала [1, 2].

УНТ гидрофобны и характеризуются высоким потенциалом ван-дер-ваальсового взаимодействия между отдельными нанотрубками за счет высокой поляризуемости  $\pi$ -электронной системы поверхности, что приводит к образованию прочных агрегатов (пучков) [3]. Склонность УНТ к образованию агрегатов препятствует их равномерному диспергированию в большинстве растворителей и полимерных системах. В то же время степень диспергирования УНТ критическим образом влияет на механические свойства композиционного материала [4]. Высокое значение сил когезии и гладкая поверхность боковых стенок УНТ являются причинами слабого межфазного взаимодействия УНТ с полимерами, что приводит к выталкиванию УНТ из матрицы композиционного материала при деформациях.

Поиски решения проблем диспергирования и совместимости УНТ с полимерами обусловили проведение большого количества исследований, посвященных поверхностной модификации УНТ. Цель поверхностной модификации УНТ – предотвращение агрегирования и получение стабильных дисперсий в различных растворителях, а также улучшение межфазного взаимодействия УНТ с матрицей материала [5].

При ковалентной модификации функциональная группа ( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CONH}_2$  или  $-\text{OH}$ ) или модифицирующая молекула присоединяется к концу или к боковой поверхности УНТ посредством ковалентной связи. При этом происходит изменение гибридизации атома углерода с  $sp^2$  на  $sp^3$  и нарушается система  $\pi$ -сопряжения слоя графита [5, 6].

Нековалентная модификация является не деструктивным и простым способом модификации УНТ, основанным преимущественно на слабых взаимодействиях, таких, как силы Ван-дер-Ваальса,  $\pi$ - $\pi$  взаимодействие и гидрофобное взаимодействие между УНТ и модифицирующим агентом [7]. Нековалентная модификация УНТ может осуществляться при помощи полимеров, например амфифильных блоксополимеров [8–10], белков [11], ДНК [12], поливинилпирролидона (ПВП) [13, 14]. Макромолекулы способны вклиниваться между индивидуальными УНТ в агрегате и адсорбироваться на поверхности, что способствует разделению агрегатов УНТ в дисперсии на индивидуальные УНТ и стабилизации дисперсии. Полимерные цепи остаются адсорбирован-

ными на поверхности УНТ и после удаления растворителя, обеспечивая лучшую совместимость с полимерной матрицей.

В последние годы исследуется возможность использования УНТ в качестве неорганической добавки для получения композиционных полимерных мембран (mixed matrix membrane) для газоразделения [15–18], подложек для композитных мембран (thin film composite membrane) для прямого и обратного осмоса [19–21], мембран для микро- [22, 23] и ультрафильтрации [24–34].

Для газоразделения были получены мембраны на основе ацетата целлюлозы [15], полиимида [16] с добавками многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), модифицированных  $\beta$ -циклодекстрином, полисульфона (ПСФ) и одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ), модифицированных алкильными аминами [17], композиций поли(бисфенол А-со-4-нитрофталевого альдегид-со-1,3-фенилендиамина) (PBNPI) и МУНТ [18]. Сообщается, что введение добавок УНТ позволяет повысить селективность мембран на основе PBNPI по  $H_2/CH_4$  в 6,5–8 раз [18], селективность полисульфоновых мембран по  $CO_2/CH_4$  в 16–18,8 раз, а по  $O_2/N_2$  в 5 раз [17] без снижения проницаемости.

Композиционные материалы на основе УНТ находят все большее применение в процессах водоочистки и водоподготовки в качестве адсорбентов для удаления органических и неорганических загрязнителей, носителей катализаторов для мокрого окисления (wet air oxidation) и фотоокисления органических загрязнителей, а также в качестве мембран и фильтрующих материалов [24]. Благодаря таким достоинствам, как высокая антибактериальная активность, более высокая скорость потока воды по сравнению с другими пористыми материалами сопоставимого размера, возможность варьирования химических свойств поверхности УНТ за счет модификации и электрическая проводимость, мембраны с УНТ представляют собой перспективные материалы для процессов разделения и фильтрации [24].

Ультрафильтрационные мембраны с добавками УНТ были получены на основе ПСФ [25–28], полиэфирсульфона (ПЭС) [29, 30], поливинилиденфторида (ПВДФ) [31], полиакрилонитрила (ПАН) [32, 33], хитозана [34].

Анализ литературных данных показал, что поверхностная [21, 23, 33] и объемная [22, 23–32, 34] модификация мембран при помощи УНТ с полярными гидрофильными группами повышает гидрофильность поверхности мембраны, уменьшая склонность мембраны к загрязнению, адсорбции белков и образованию биопленки. Отмечается, что модификация мембран УНТ способна повышать прочность мембран на разрыв [24, 32, 34]. Например, введение 2 % окисленных МУНТ или МУНТ, содержащих гидроксильные группы, в формовочный раствор при получении плоских ультрафильтрационных мембран на основе хитозана [34] или ПАН [32] повышает прочность мембран на разрыв более чем на 90 и 97 % соответственно по сравнению с исходными мембранами.

Введение УНТ в формовочный раствор повышает вязкость, снижает устойчивость к действию осадителей, что оказывает влияние на протекание процесса инверсии фаз, и приводит к изменению структуры мембраны [25–32]. Выявлено значительное влияние концентрации УНТ в формовочном растворе на транспортные свойства и морфологию мембран [25–27, 31, 32]. При введении УНТ наблюдается переход от губчатой структуры подложки мембраны к появлению вытянутых вакуолей [30, 31]. При увеличении содержания УНТ сообщается об уменьшении количества и увеличении размера вакуолей в подложке мембраны, уменьшении размеров [26, 29] и изоляции вакуолей [26], как увеличении [32], так и уменьшении [30] толщины селективного слоя, увеличении пористости матрицы мембраны [30]. В случае ПСФ и ПЭС мембран зависимость среднего размера пор, шероховатости [25–27] и пористости [29] селективного слоя мембраны от концентрации УНТ носит экстремальный характер, достигая максимума при среднем содержании УНТ. Причины появления экстремума до конца не выяснены, отмечается, что при более высоких концентрациях МУНТ доминирующим фактором является повышение вязкости формовочной композиции, что приводит к замедлению обмена между растворителем и осадителем [25–27, 29–32]. В случае мембран на основе ПВДФ размер пор уменьшался [31], а для мембраны на основе ПАН не изменялся [32]. В большинстве случаев производительность мембран при введении УНТ повышается по сравнению с исходной мембраной, проходя через максимум при среднем содержании добавки УНТ [25–27]. Задерживающая способность может при этом уменьшаться [26], увеличиваться [25, 31] или оставаться практически неизменной [27].

Противоречия в литературных данных о влиянии добавок УНТ на структуру и транспортные свойства мембран объясняются различиями в химической природе полимера, в виде УНТ (МУНТ или ОУНТ), распределении УНТ по размерам, степени их чистоты и видом поверхностной модификации. Данные факторы определяют степень диспергирования УНТ в полимерной матрице мембраны и их совместимость с полимером.

Следует отметить, что абсолютное большинство мембран было получено на основе ковалентно модифицированных УНТ [25–34], что существенно усложняет получение мембран из-за наличия трудоемкой предварительной стадии модификации УНТ. Анализ литературных данных показал, что большинство исследований посвящено плоским мембранам, а данные об объемной модификации капиллярных мембран при помощи УНТ практически отсутствуют [27].

В данной работе были получены капиллярные органо-минеральные мембраны для ультрафильтрации на основе ПСФ и МУНТ, изучены их морфология и транспортные свойства. Диспергирование МУНТ в N,N-диметилацетамиде (ДМАА) осуществлялось методом нековалентной модификации МУНТ ПВП, который является одним из компонентов формовочных растворов. Это существенно упрощает технологию получения композитных мембран, так как позволяет избежать трудоемкой операции ковалентной модификации МУНТ.

**Экспериментальная часть.** В качестве исходных реагентов для приготовления формовочных растворов использовали ПСФ марки Ultrason E 6020P ( $M_n = 11\,000$  г·моль<sup>-1</sup>,  $M_w = 58\,000$  г·моль<sup>-1</sup>, BASF, Германия), ДМАА, производства BASF (Германия), олигоэтиленгликоль (ПЭГ) ( $M = 400$  г·моль<sup>-1</sup>), производства BASF (Германия), ПВП с  $M = 40\,000$  г·моль<sup>-1</sup> (ПВП К-30, Fluka).

МУНТ синтезированы в Институте тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси методом каталитического осаждения из газовой фазы (пропан-бутановая смесь) в кипящем слое. Катализаторами являлись коллоидные частицы железа и никеля, нанесенные на частицы оксида алюминия размером 40–60 мкм. Диаметр полученных МУНТ составляет 12–20 нм, количество стенок 7–12 [35–37].

Для приготовления дисперсии МУНТ в ДМАА предварительно готовили раствор диспергирующего полимера ПВП К-30 в ДМАА с концентрацией 12,9 г·л<sup>-1</sup>. Затем вводили 2,35 г·л<sup>-1</sup> МУНТ и обрабатывали ультразвуком в ультразвуковой ванне (Ultron, Польша,  $\nu = 21$  кГц) в течение 180 мин. После этого дисперсию фильтровали через бумажный фильтр для удаления недиспергированных МУНТ.

Средний размер частиц и их распределение по размерам в дисперсии МУНТ определяли методом динамического светорассеяния (90Plus Particle Size Analyzer, Brookhaven Instr. Corp., США). Абсорбционные спектры дисперсии МУНТ в ДМАА снимали на спектрофотометре Metertech UV/VIS SP 8001 (США) в диапазоне длин волн 190–1100 нм с шагом 1 нм. Из спектра дисперсии вычитали спектр раствора ПВП К-30 в ДМАА. Для получения спектра дисперсию МУНТ разбавили в 30 раз ДМАА. Для определения истинной концентрации МУНТ в дисперсии после фильтрации были измерены коэффициенты абсорбции ( $\alpha$ ) МУНТ в растворе ПВП К-30 в ДМАА, значения которых находились в диапазоне 837–1016 л·г<sup>-1</sup>·м<sup>-1</sup>.

Приготовление растворов из ПСФ в ДМАА с добавкой МУНТ осуществляли на лабораторном стенде, включающем глицириновую баню, круглодонную колбу и верхнеприводную мешалку (IKA RW 20 Digital, Германия). Температура приготовления растворов составляла 120 °С, время приготовления – 3 ч, скорость перемешивания – 500 об·мин<sup>-1</sup>. Сначала проводили растворение ПСФ в смешанном растворителе (ДМАА-ПЭГ) при  $T = 120$  °С в течение 3 ч, а затем вводили рассчитанное количество дисперсии МУНТ в ДМАА и перемешивали еще 2 ч.

Для измерения вязкости концентрированных растворов использовали ротационный вискозиметр Brookfield DV III-Ultra. Измерения для каждого из растворов проводили при температуре 25,0 °С. Измерение мутности растворов производили на турбидиметре 2100 AN производства HACH (Германия) с вольфрамовой лампой накаливания в качестве источника света и фильтром с длиной волны 860 нм. Данный турбидиметр предназначен для измерения мутности воды и калиброван в единицах NTU (Nephelometric Turbidity Unit) по водным растворам формазина. Поэтому в данной работе мутность растворов полимера выражали в условных единицах.

Приготовление растворов для формирования мембран осуществляли в лабораторном реакторе из нержавеющей стали, снабженном рубашкой и мешалкой рамного типа, при температуре 120 °С. Порядок приготовления растворов был следующим: сначала проводили растворение ПСФ в смешанном растворителе ДМАА-ПЭГ с добавкой ПВП К-30 в течение 4 ч при  $T=120$  °С. Затем вводили рассчитанное количество дисперсии МУНТ в ДМАА и перемешивали в течение 3 ч. Полученный раствор отфильтровывали через нетканый фильтр из полиэфира для удаления механических примесей и обезвоздушивали в течение 12 ч.

Оборудование для получения полых волокон описано ранее [38]. Капиллярные мембраны получали из растворов как с добавками МУНТ (0,00084–0,0048 %), так и без добавок. Режимы формирования капиллярных мембран приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Условия формирования капиллярных полисульфоновых мембран

Тип фильеры	Конический
Диаметр внешнего кольцевого отверстия, мм	1,8
Диаметр внутреннего кольцевого отверстия, мм	0,3
Расстояние от фильеры до зеркала приемной ванны (air gap), м	1
Вязкость формовочного раствора, Па·с	25–30
Скорость подачи формовочного раствора, мл·мин <sup>-1</sup>	7,6–13,7
Внутренний осадитель	Вода

Сформованное волокно отмывали от остаточного растворителя, импрегнировали 30%-ным водным раствором глицерина для предотвращения капиллярной контракции пор и сушили до постоянной массы при комнатной температуре. Измерение внутреннего диаметра и толщины стенки волокна производили при помощи оптического микроскопа «МОБ 1–15» при 24-кратном увеличении. Цена деления шкалы объект-микрометра составляла 2,2 мкм. Измерения проводили выборочно для 2–5 волокон из каждой партии. На основании полученного значения внутреннего диаметра вычисляли производительность волокна по воде.

Методики измерения удельной производительности ( $J$ , л·м<sup>-2</sup>·ч<sup>-1</sup>) и задерживающей способности ( $R$ , %) единичных капиллярных мембран подробно описаны в работе [38]. Для определения  $R$  мембран в качестве калибранта использовали водный раствор ПВП К-30 с концентрацией 3 г·л<sup>-1</sup>. Морфологию волокон исследовали на растровом электронном микроскопе LEO 1420 (Германия). Сколы образцов мембран готовили методом криогенного разлома в жидком азоте с последующим нанесением слоя золота путем катодного распыления в вакуумной установке ЕМТЕСН 550Х.

**Результаты и их обсуждение. Характеристика дисперсии МУНТ.** Анализ литературы показал, что данные по получению дисперсий МУНТ в ДМАА при помощи диспергирующих полимеров отсутствуют. Ранее нами показано [39], что ПВП К-30 является более эффективным диспергирующим полимером для МУНТ в ДМАА по сравнению с ПВП К-15, ПЭГ различных молекулярных масс и триблоксополимерами Synperonic F108 и Pluronic F127. Как известно, ПВП широко используется при получении мембран в качестве порообразователя и гидрофилизирующей добавки. Введением небольших количеств ПВП удастся эффективно регулировать вязкость формовочного раствора и гидрофильность получаемых мембран [40, 41]. Диспергирование МУНТ в ДМАА при помощи нековалентной модификации ПВП позволяет избежать введения дополнительных компонентов в формовочные растворы, что важно с практической точки зрения.

Дисперсия МУНТ в ДМАА с ПВП К-30 в качестве диспергирующего полимера характеризуется черной интенсивной окраской. Визуально заметных агрегатов МУНТ в дисперсии не наблюдается при хранении более 3 мес при комнатной температуре. Средний размер частиц в дисперсии МУНТ в ДМАА с ПВП К-30, определенный методом динамического светорассеяния, составил 193 нм. Анализ распределения размеров частиц в дисперсиях МУНТ показал, что система является монодисперсной. Выход диспергированных МУНТ составил 33,4 % при исходной концентрации МУНТ 2,35 г·л<sup>-1</sup>.

**Характеристика формовочных композиций с добавками МУНТ.** В зависимости от концентрации МУНТ окраска формовочных композиций на основе ПСФ в ДМАА варьируется от серой до интенсивно черной. Было установлено, что исследуемые полимерные растворы представляют собой ньютоновские жидкости в диапазоне напряжений сдвига  $0,8-90 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$ . Показано, что введение МУНТ в формовочный раствор на основе ПСФ в диапазоне концентраций  $0,001-0,017 \%$  приводит к повышению вязкости и мутности систем (рис. 1). Добавка  $0,017 \%$  МУНТ повышает вязкость формовочной композиции на  $40 \%$ , а значение мутности измерить не удастся из-за интенсивной окраски раствора. Растворы ПСФ с концентрацией МУНТ  $0,013$  и  $0,017 \%$  неустойчивы и быстро мутнеют на воздухе. Повышение вязкости свидетельствует о сильном взаимодействии между МУНТ и полимером [42]. Увеличение вязкости полимерных растворов при введении МУНТ наблюдалось в работах [25–32] и объяснялось образованием более прочной сетки МУНТ–полимер, чем МУНТ–МУНТ [32]. По аналогии с полимерными системами, наполненными коллоидными частицами глины [42], предполагается [32], что добавки МУНТ способны уменьшать размер доменов (domain) в смесях полимеров. Сообщается, что вязкость смесей полимеров повышается при введении добавок коллоидных частиц, так как коллоидные частицы способны действовать в качестве физического барьера, замедляющего процесс коалесценции диспергированных доменов [42, 43].

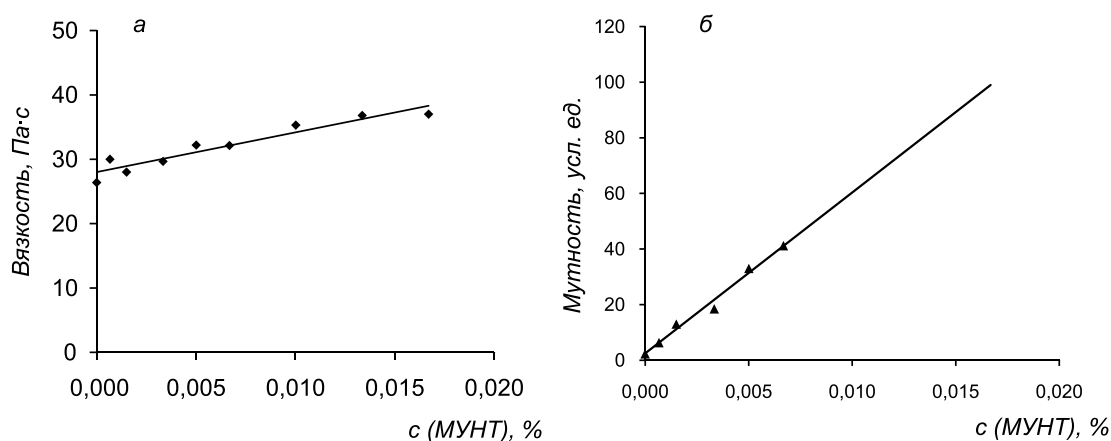


Рис. 1. Зависимость вязкости (при напряжении сдвига  $17 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$ ) (а) и мутности (б) растворов ПСФ в смешанном растворителе (ДМАА – ПЭГ) от концентрации МУНТ

Как известно, вязкость формовочного раствора оказывает существенное влияние на структуру мембраны, полученную в процессе инверсии фаз. При более высокой вязкости диффузия между компонентами формовочного раствора и осадителя происходит медленнее, что приводит к фазовому разделению с запаздыванием и получению мембраны с низкой степенью пористости.

**Характеристика структуры мембран с добавками МУНТ.** На рис. 2 представлены микрофотографии сколов, фрагментов сколов поперечного сечения и матрицы немодифицированных полисульфоновых мембран и мембран с добавками МУНТ. Внутренний диаметр капиллярных мембран составил  $1,00-1,05$  мм, а толщина стенки –  $0,20-0,25$  мм.

Как видно на рис. 2, а–г, стенка капиллярных мембран имеет ярко выраженную анизотропную структуру, что характерно для ультрафильтрационных мембран, полученных методом инверсии фаз. В канале капиллярной мембраны расположен тонкий скин-слой, строение которого определяет основные транспортные свойства мембран: производительность и селективность. У исследуемых мембран за скин-слоем следует высокопористый дренажный слой, выполняющий роль поддерживающей подложки и отвечающий за механическую прочность волокон.

Структура дренажного слоя представляет собой пористую матрицу, пронизанную штифтообразными вакуолями (рис. 2, а–г). Между скин-слоем и дренажным расположен переходный слой, в котором возрастают количество и размеры пор в направлении от канала к периферии волокна (рис. 2, в, г). При введении добавок МУНТ в формовочный раствор наблюдается изменение структуры дренажного слоя мембраны: уменьшается количество вытянутых вакуолей, уве-

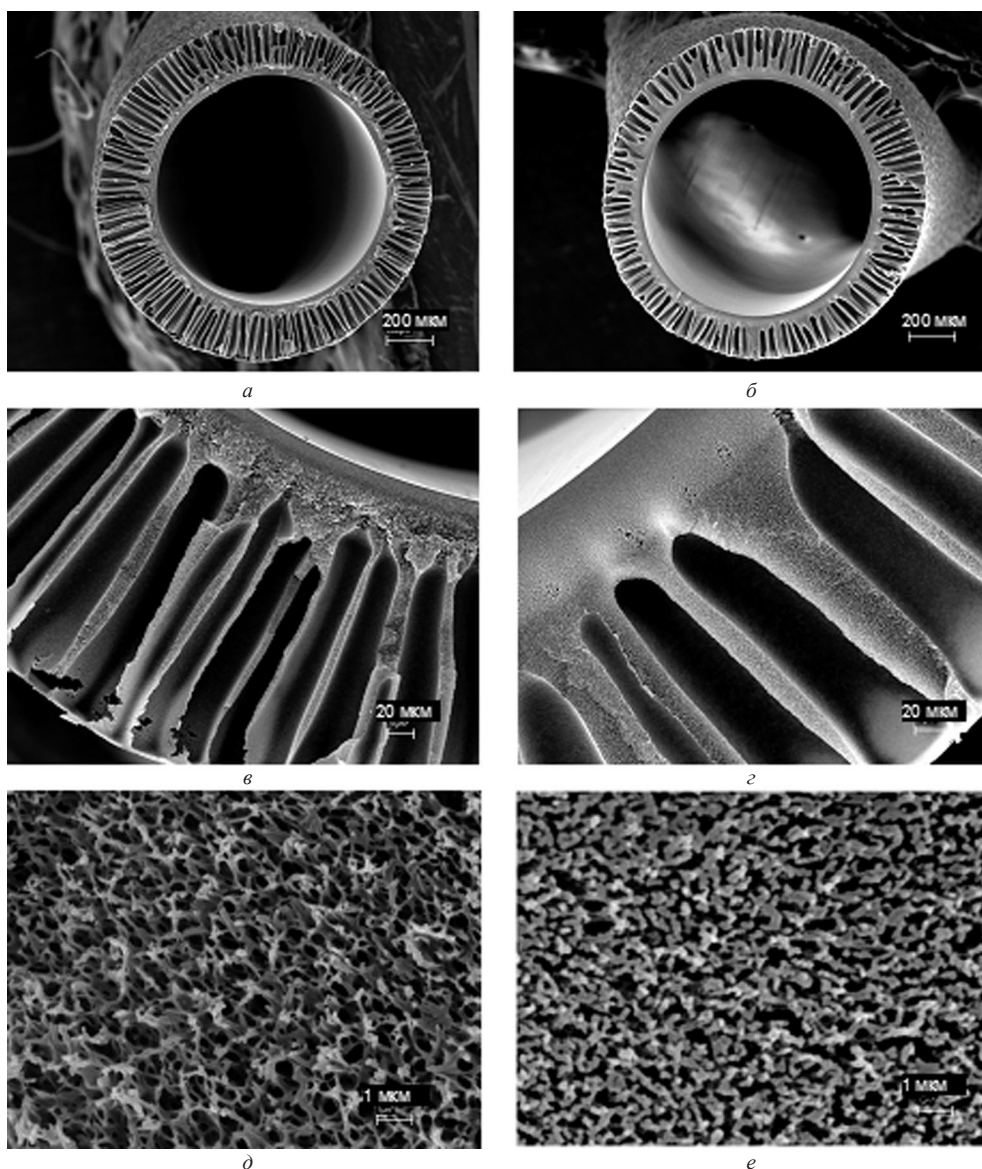


Рис. 2. Электронные микрофотографии скола поперечного сечения (*а, б*), фрагмента скола поперечного сечения при большем увеличении (*в, г*) и матрицы капиллярных мембран (*д, е*): *а, в, д* – 0 % МУНТ, *б, г, е* – 0,00084 % МУНТ

личивается их ширина, уменьшается длина, нарушается регулярность их расположения, увеличивается ширина перегородок между вакуолями. При введении добавок МУНТ наблюдается переход от пенистой высокопористой матрицы мембраны (показан участок перегородки между вакуолями) к менее пористой структуре, состоящей из глобулярных образований с широкими щелевидными порами между ними (рис. 2, *д, е*). С увеличением концентрации МУНТ степень пористости матрицы снижается, и при самой высокой концентрации МУНТ матрица становится плотной, а количество пор в ней резко уменьшается.

На рис. 3 представлены микрофотографии переходного и селективного слоев капиллярных полисульфоновых мембран без добавок МУНТ и с концентрацией МУНТ 0,00084–0,0048 %. При модификации мембран МУНТ происходит изменение структуры переходного слоя мембраны. Как видно из рис. 3, *а*, переходный слой немодифицированной капиллярной мембраны состоит из трех подслоев. Сначала расположен плотный и сплошной селективный слой, структура которого не разрешима при данном уровне увеличения. За ним следует низкопористый плотный подслой, структурными элементами которого являются глобулярные образования. В этом подслое уже различимы поры. В направлении от канала к периферии волокна плотность упаковки

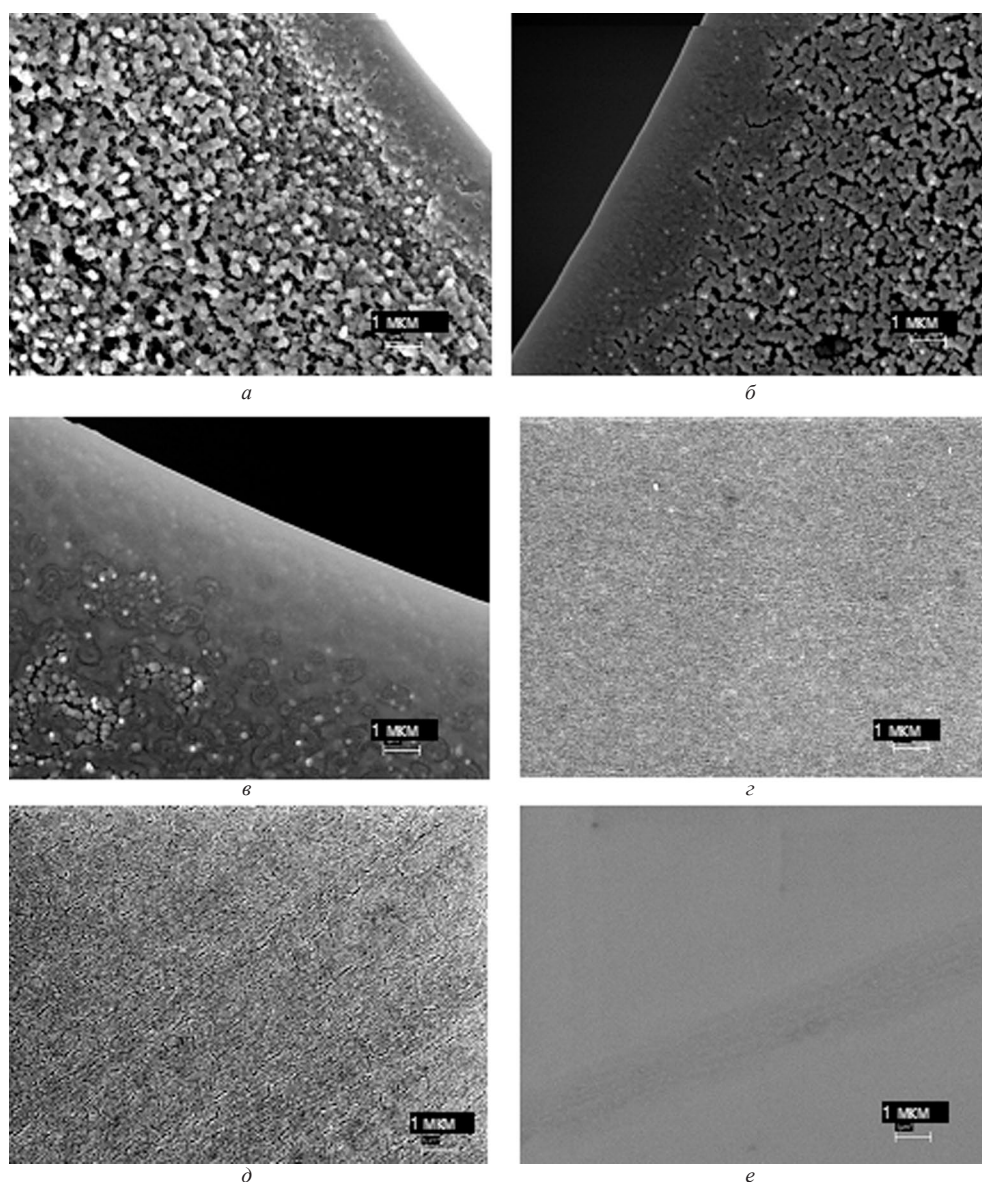


Рис. 3. Электронные микрофотографии переходного (*a*, *б*, *в*) и селективного (*г*, *д*, *е*) слоев капиллярных мембран (% МУНТ): *a*, *г* – 0, *б* – 0,00084, *в*, *е* – 0,0048, *д* – 0,0033

глобулярных образований уменьшается и подслои приобретает более рыхлую структуру. И, наконец, третий подслой представляет собой высокопористую пенистую структуру, состоящую из глобул. При модификации мембран МУНТ возрастает общая ширина переходного слоя мембран (рис. 2, *в*, *г*), исчезают глобулярные образования в качестве структурных элементов второго и третьего подслоев (рис. 3, *б*, *в*). Поры модифицированных мембран в переходном слое становятся длинными, изогнутыми и имеют щелевидную форму. Размеры пор переходного слоя модифицированных мембран существенно превышают размеры пор мембраны без добавки для 0,00084 и 0,0033 % МУНТ (рис. 3, *a*, *б*). При введении 0,0048 % МУНТ в формовочный раствор наблюдается уплотнение структуры всего переходного слоя, резкое снижение его пористости и наличие глобулярных образований (рис. 3, *в*). Предполагается, что это связано с более высокой вязкостью формовочного раствора при самой высокой концентрации МУНТ (рис. 1, *a*), что приводит к более медленному проникновению внутреннего осадителя (воды) в формовочный раствор и замедлению процесса инверсии фаз при получении мембраны. Следует также отметить, что для формовочного раствора с концентрацией МУНТ 0,0048 % характерна более высокая мутность раствора, что свидетельствует о высокой степени гетерогенности (рис. 1, *б*). Можно за-

метить, что размер пор в переходном слое мембраны с 0,0048 % МУНТ возрастает значительно медленнее, чем в случае исходной мембраны (рис. 3, а, в).

Строение селективного слоя определяет транспортные свойства мембраны. Как видно на рис. 3, з, д, для полисульфоновых мембран характерно наличие слабоветвленных изогнутых пор в форме трещин на поверхности селективного слоя. При введении добавки МУНТ общая пористость и ширина пор селективного слоя мембран увеличиваются, достигая максимума при 0,0033 % МУНТ (рис. 3, д), а затем резко снижается при введении 0,0048 % МУНТ (рис. 3, е). На поверхности селективного слоя мембраны с самой высокой концентрацией МУНТ поры настолько малы, что наблюдение их невозможно при данном уровне увеличения. Авторы работы [27] предполагают, что причиной экстремального изменения структуры мембраны является немонотонное изменение скорости инверсии фаз при увеличении концентрации МУНТ. При низкой концентрации МУНТ решающее влияние на процесс получения мембраны оказывает снижение термодинамической стабильности формовочной композиции, что приводит к ускорению процесса фазового разделения и образованию более пористой структуры селективного слоя мембраны. Однако при более высоких концентрациях МУНТ происходит замедление процесса инверсии фаз из-за значительного возрастания вязкости формовочного раствора, вследствие чего формируется низкопористая структура.

В табл. 2 представлены транспортные свойства мембран в зависимости от концентрации МУНТ. При введении низкой концентрации добавки МУНТ (0,00084 %) удельная производительность мембран по воде снижается незначительно. В то же время коэффициент задерживания мембран увеличивается на 8 %. При дальнейшем увеличении добавки МУНТ в формовочном растворе удельная производительность по воде значительно возрастает (на 62 % по сравнению с исходной мембраной и на 67 % по сравнению с мембраной с более низкой концентрацией МУНТ). Коэффициент задерживания при этом снижается как по отношению к исходной мембране, так и по отношению к мембране с более низкой концентрацией добавки (на 10 и 18 % соответственно). При самой высокой концентрации МУНТ 0,0048 % удельная производительность по воде снижается на 42 % по сравнению с мембраной с концентрацией МУНТ 0,0033 %, а коэффициент задерживания возрастает на 35 %.

Т а б л и ц а 2. Транспортные свойства полисульфоновых мембран в зависимости от концентрации МУНТ

Показатель	Концентрация МУНТ в формовочном растворе, %			
	0	0,00084	0,0033	0,0048
Удельная производительность по дистиллированной воде, л · м <sup>-2</sup> · ч <sup>-1</sup>	300	290	485	280
Коэффициент задерживания по ПВП К-30, %	50	58	40	75

Максимальная производительность мембраны и самое низкое значение задерживающей способности при 0,0033 % МУНТ (табл. 2) соответствуют самой высокой пористости и большей ширине пор селективного слоя (рис. 3, д).

Минимальное значение удельной производительности по воде и самое высокое значение задерживающей способности мембраны при 0,0048 % МУНТ (табл. 2) можно объяснить низкой пористостью переходного и селективного слоев мембраны и наименьшим размером пор селективного слоя (рис. 3, в, е), структура которого не разрешима при данном уровне увеличения.

Таким образом, установлено, что введение в формовочные растворы низких концентраций МУНТ, нековалентно модифицированных ПВП К-30, оказывает существенное влияние на структуру и транспортные свойства капиллярных мембран на основе ПСФ. Пористость и размеры пор селективного слоя сначала увеличиваются, а затем уменьшаются при увеличении концентрации МУНТ в диапазоне 0,00084–0,0048 %. Удельная производительность по воде проходит через максимум, а задерживающая способность через минимум, что согласуется со структурой селективного слоя мембран при различных концентрациях МУНТ. Причинами зависимости структуры и транспортных свойств мембран от концентрации МУНТ являются изменения вязкости и термодинамической устойчивости формовочных композиций при введении добавок МУНТ, что влияет на процесс инверсии фаз при получении мембран.



## Литература

1. Lamastra F.R., Puglia D., Monti M., Vella A. // *Chemical Engineering Journal*. 2012. N 195–196. P.140–148.
2. Pan L., Pei X., He R., Wana Q., Wanga J. // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2012. N93. P. 226–234.
3. Shvartzman-Cohen R., Levi-Kalisman Y., Nativ-Roth E., Yerushalmi-Rozen R. // *Langmuir*. 2004. Vol. 20. P. 6085–6088.
4. Hilding J., Grulke E. A., Zhang Z. G., Lockwood F. // *J. of Dispersion Science and Technology*. 2003. N24. P. 1–41.
5. Sang Won Kim, Taehoon Kim, Yern Seung Kim // *Carbon*. 2012. N50. P. 3–33.
6. Vaisman L., Wagner H. D., Marom G. // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2006. N 128–130. P. 37–46.
7. Meng L., Fu C., Lu Q. // *Progress in Natural Science*. 2009. N 19. P. 801–810.
8. Gonzalez-Dominguez J.M., Tesa-Serrate M.A., Anson-Casaos A., Diez-Pascual A.M., Gomez-Fatou M.A., Martinez M.T. // *J. Phys. Chem. C*. 2012. N116. P. 7399–7408.
9. Crescenzo A.D., Aschi M., Fontana A. // *Macromolecules*. 2012. N45. P. 8043–8050.
10. Shvartzman-Cohen R., Florent M., Goldfarb D., Szeleifer I., Yerushalmi-Rozen R. // *Langmuir*. 2008. N24. P. 4625–4632.
11. Balvlavoine F., Schultz P., Richard C., Mallouh V., Ebbeson T.W., Mioskowski C. // *Angew Chem Int Eng Ed*. 1999. N38. P. 1912–1915.
12. Toita S., Kang D., Kobayashi K., Kawamoto H., Kojima K., Tachibana M. // *Diam. Relat. Mater*. 2008. N17. P. 1389–1393.
13. Hasan T., Scardaci V., Tan P.H., Rozhin A. G., Milne W.I., Ferrari A. C. // *Physica E*. 2008. N40. P. 2414–2418.
14. Hasan T., Scardaci V., Tan P.H., Rozhin A. G., Milne W.I., Ferrari A. C. // *J. Phys Chem C*. 2007. N111. P. 12594–12602.
15. Ahmad A.L., Jawad Z.A., Low S.C., Zein S.H.S. // *J. of Membrane Science*. 2014. №451. P. 55–66.
16. Sanip S. M., Ismail A. F., Goh P.S. // *Separation and Purification Technology*. 2011. N78. P. 208–213.
17. Kim S., Jinschek J.R., Chen H., Sholl D.S., Marand E. // *Nano Lett*. 2007. N7. P. 2806–2811.
18. Weng T.H., Tseng H.H., Wey M.Y. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2009. N34. P. 8707–8715.
19. Kim E.-S., Hwang G., El-Din M. G., Liu Y. // *J. of Membrane Science*. 2012. N394–395. P. 37–48.
20. Dumeé L., Lee J., Sears K. // *J. of Membrane Science*. 2013. N427. P.422–430.
21. Tiraferri A., Vecitis C.D., Elimelech M. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2011. N3. P. 2869–2877.
22. Medina-Gonzalez Y., Remigy J.C. // *Materials Letters*. 2011. N65. P. 229–232.
23. Ajmani G. S., Goodwin D., Marsh K., Fairbrother D.H. // *Water Research*. 2012. N46. P. 5645–5654.
24. Liu X., Wang M., Zhang S., Pan B. // *J. of Environmental Sciences*. 2013. N25. P. 1263–1280.
25. Choi J.H., Jegal J., Kim W.N. // *J. of Membrane Science*. 2006. N284. P. 406–415.
26. Qiu S., Wu L., Pan X. // *J. of Membrane Science*. 2009. N342. P. 165–172.
27. Yin J., Zhu G., Deng B. // *J. of Membrane Science*. 2013. N437. P. 237–248.
28. Liu Y.L., Chang Y., Chang Y.H., Shih Y.H. // *Applied Materials and Interfaces*. 2010. N2. P. 3642–3647.
29. Celik E., Park H., Choi H., Choi H. // *Water Research*. 2011. N45. P. 274–282.
30. Mansourpanah Y., Madaeni S.S., Rahimpour A. // *Desalination*. 2011. N277. P. 171–177.
31. Zhao Y., Xu Z., Shan M., Min C., Zhou B., Li Y. // *Separation and Purification Technology*. 2013. N103. P. 78–83.
32. Majeed S., Fierro D., Buhr K. // *J. of Membrane Science*. 2012. N403–404. P. 101–109.
33. Gunawan P., Guan C., Song X., Zhang Q. // *ACSNano*. 2011. N5. P. 10033–10040.
34. Tang C., Zhang Q., Wang K. // *J. of Membrane Science*. 2009. N337. P. 240–247.
35. Rabinovich O.S., Borodulya V.A., Blinova A.N. // *Theor Found Chem Eng*. 2014. N48. P. 1–12.
36. Usoltseva A., Kuznetsov V., Rudina N. // *Phys. Status. Solidi*. 2007. N244. P. 3920–3924.
37. Kuznetsov V.L., Krasnikov D.V., Shmakov A.N., Elumeeva K.V. // *Phys. Status. Solidi*. 2012. N249. P. 2390–2394.
38. Bil'dyukevich A.V., Plisko T.V., Branitskii G.A. // *Petroleum Chemistry*. 2013. N53. P. 521–528.
39. Плиско Т.В., Бильдюкевич А.В. // Тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф. «Поликомтриб-2013». Гомель, 2013. С. 65.
40. Han M.J., Nam S. T. // *J. of Membrane Science*. 2002. N202. P. 55–61.
41. Chakrabarty B., Ghoshal A. K., Purkait M. K. // *J. of Membrane Science*. 2008. N315. P. 36–47.
42. Khatua B. B., Lee D.J., Kim H. Y., Kim J. K. // *Macromolecules*. 2004. N37. P. 2454–2459.
43. Huang Y.Y., Ahir S. V., Terentjev E.M. // *Phys. Rev. B*. 2006. N73. P. 125422.

T. V. PLISKO, A. V. BILDUKEVICH

### EFFECT OF MULTIWALLED CARBON NANOTUBE CONCENTRATION ON THE STRUCTURE AND TRANSPORT PROPERTIES OF THE HOLLOW FIBER POLYSULFONE MEMBRANES

#### Summary

Hollow fiber ultrafiltration membranes on the basis of polysulfone and multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) have been obtained by phase inversion process. MWCNT were dispersed in N,N-dimethylacetamide by non-covalent modification method using polyvinylpyrrolidone, which is one of the component of the spinning solution. It has been shown that incorporation of MWCNT at low concentration has a significant effect on the structure and transport properties of the hollow fiber membranes.