

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

АТТА Рамадан Рагаб Абделрауф Мостафа

**Оптимизация мембранных процессов путем создания новых полимерных
мембран, модифицированных Плюроником Ф127**

Специальность: 1.4.2. Аналитическая химия

Диссертация
*на соискание ученой степени
кандидата химических наук*

Научный руководитель:
д-р хим. наук
Пенькова Анастасия Владимировна

Санкт-Петербург
2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	12
 1.1. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии	12
 1.2. Первапорация как метод разделения и концентрирования жидких смесей	14
 1.2.1. Мембранны для первапорации.....	16
 1.2.2. Первапорационные мембранны из поли-м-фениленизофтальамида	17
 1.2.3. Первапорационные мембранны из поливинилового спирта	25
 1.3. Ультрафильтрация как метод разделения и концентрирования жидких смесей	36
 1.3.1. Мембранны для ультрафильтрации.....	41
 1.3.2. Ультрафильтрационные мембранны из поли-м-фениленизофтальамида ..	42
 1.4. Нанофильтрация как метод разделения и концентрирования жидких смесей	43
 1.4.1. Мембранны для нанофильтрации.....	45
 1.4.2. Нанофильтрационные мембранны из поли-м-фениленизофтальамида	46
 1.5. Мембранны со смешанной матрицей «полимер/Плюроник Ф127»	48
 1.5.1. Первапорационные мембранны	49
 1.5.2. Ультрафильтрационные мембранны.....	50
 1.5.3. Нанофильтрационные мембранны	51
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	54
 2.1. Используемые реагенты и материалы.....	54
 2.2. Методика приготовления композитов и мембранны на их основе	55
 2.2.1. Поли-м-фениленизофтальамид/Плюроник Ф127 для ультрафильтрации	55
 2.2.2. Поли-м-фениленизофтальамид/Плюроник Ф127 мембранны для первапорации	55

2.2.3. Поливиниловый спирт/Плюроник Ф127 для первапорации	56
2.2.4. Нанофильтрационные мембранны	56
2.3. Методы исследования.....	57
2.3.1. Инфракрасная спектроскопия.....	57
2.3.2. Ядерный магнитный резонанс.....	57
2.3.3. Сканирующая электронная микроскопия	57
2.3.4. Исследование углов смачивания.....	58
2.3.5 Атомно-силовая микроскопия.....	58
2.3.6. Исследование равновесного набухания	58
2.3.7. Методика первапорационного эксперимента.....	59
2.3.8. Методика ультрафильтрационного эксперимента	60
2.3.9. Методика нанофильтрационного эксперимента	60
2.3.10. Газохроматографический анализ.....	61
2.3.11. Спектрофотометрический анализ.....	62
2.3.12. Инверсионная вольтамперометрия	62
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	63
3.1. Изучение первапорационных мембран из поли-м-фениленизофтalamида, модифицированного Плюроником Ф127.....	63
3.1.1. Транспортные характеристики	63
3.1.2. Изучение структуры	66
3.1.3. Исследование физико-химических свойств	71
3.2. Изучение ультрафильтрационных мембран из поли-м-фениленизофтalamида, модифицированного Плюроником Ф127	74
3.2.1. Транспортные характеристики	74
3.2.2. Изучение структуры	80

3.3. Изучение нанофильтрационных мембран с тонким селективным слоем из полиэтиленимина, нанесенного на пористую поли-м-фениленизофтalamид/Плюроник Ф127 мемрану.....	89
3.3.1. Транспортные характеристики	89
3.3.2. Изучение структуры	92
3.4. Изучение первапорационных мембран из поливинилового спирта, модифицированного Плюроником Ф127.....	96
3.4.1. Транспортные характеристики	97
3.4.2. Изучение структуры	104
3.4.3. Исследование физико-химических свойств	108
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ	112
Список литературы.....	116

ВВЕДЕНИЕ

В зависимости от физико-химических свойств компонентов, входящих в состав разделяемой смеси, ее разделение может быть проведено с помощью различных традиционных методов разделения и концентрирования, например, таких, как экстракция, отгонка, осадительных, соосадительных, хроматографических, электрохимических методов и др. В последнее время большое развитие для разделения и концентрирования жидких и газовых смесей получили мембранные процессы. Их быстрое развитие обусловлено рядом преимуществ по сравнению с традиционными методами разделения: они не энергоемки, экологичны (не требуют добавления дополнительного реагента), просты в управлении и автоматизации, а также используют компактное оборудование.

В диссертационной работе представлены три мембранных процесса - первапорация, нанофильтрация и ультрафильтрация, которые различаются как по движущей силе, так и по структуре используемого мембранного материала (непористые мембранны для первапорации и нанофильтрации, пористые - для ультрафильтрации), что позволяет детально оценить/изучить вклад модификации на транспортные свойства различных по структуре мембран, а также решить широкий спектр задач по разделению.

Для эффективного разделения смесей в мембранным процессе требуется разработка мембранных материалов с заданными транспортными характеристиками. Создание мембран со смешанной матрицей (МСМ) - один из наиболее широко используемых способов улучшения свойств мембранных полимерных материалов. Модификация различных по природе полимеров Плюроником Ф127 (блок-сополимером полиэтиленгликоля и полипропиленгликоля) является одним из перспективных путей улучшения свойств мембранныго полимерного материала в связи с его амифильной природой и оптимальным гидрофильно-гидрофобным балансом.

Актуальность работы определяется необходимостью разработки новых полимерных мембран, содержащих Плюроник Ф127, с улучшенными транспортными свойствами, для оптимизации аналитических методов пробоподготовки с целью концентрирования тяжелых металлов, белков, органических растворителей и прочих анализаторов.

Степень разработанности темы исследования. Создание мембран со смешанной матрицей (МСМ) – перспективное направление для получения мембран с заданными характеристиками в связи с тем, что комбинируются достоинства двух разных компонентов, входящих в состав мембранны (полимера и модификатора). В последние годы Плюроник Ф127 вызвал значительный интерес для применения в качестве модификатора мембран и порообразователя. Плюроник Ф127 считается перспективным модификатором для получения высокоэффективных мембран в связи с тем, что его добавление в матрицу мембранны увеличивает гидрофильность поверхности мембранны, что обеспечивает улучшенные антифулинговые свойства (устойчивость к загрязнению) ультрафильтрационных и нанофильтрационных мембран, а также приводит к увеличению удельной производительности первапорационных мембран. Гидрофобные фрагменты в структуре Плюроника Ф127 способствуют его прочному закреплению в полимерной матрице. В то время как гидрофильные фрагменты наделяют поверхность мембранны высокой степенью гидрофильности. Вследствие сочетания в структуре Плюроника Ф127 гидрофильных и гидрофобных фрагментов, он проявляет свойства гидрофильного неионного поверхностно-активного вещества и является водорастворимым. Согласно проведенному литературному обзору, использование Плюроника Ф127 в качестве добавки в полимерные мембранны приводит к значительным изменениям их механических, физико-химических и транспортных характеристик. Таким образом, для эффективного разделения смесей требуется разработка новых мембран, содержащих Плюроник Ф127, с заданными транспортными характеристиками.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, грант № 17-58-04067 «Новые мембранные материалы для дегидратации и водоочистки» (2017-2019 г.).

Целью диссертационной работы являлась разработка новых полимерных мембран, модифицированных Плюроником Ф127, позволяющих существенно повысить степень разделения и концентрирования анализов (тяжелых металлов, бычьего сывороточного альбумина, смазочно-охлаждающей жидкости и органических растворителей, таких как изопропанол и толуол) в процессах первапорации, нанофильтрации и ультрафильтрации.

Задачи исследования

- Разработать способы модификации известных мембранных материалов (поли-м-фениленизофтalamида, поливинилового спирта) Плюроником Ф127.
- Получить из разработанных композитов непористые (диффузионные и/или композиционные мембранны), а также пористые (ультрафильтрационные) мембранны.
- Исследовать структурные и физико-химические характеристики полученных композитов и мембран на их основе.
- Изучить транспортные характеристики разработанных первапорационных диффузионных и композиционных мембран со смешанной матрицей в процессе разделения промышленно значимых бинарных смесей, определить оптимальные состав и структуру мембран.
- Изучить транспортные характеристики разработанных нанофильтрационных композиционных мембран со смешанной матрицей в процессе концентрирования тяжелых металлов, определить оптимальные состав и структуру мембран.
- Изучить транспортные характеристики разработанных ультрафильтрационных мембран со смешанной матрицей в процессе концентрирования бычьего сыворотного альбумина и смазочно-охлаждающей жидкости, определить оптимальные состав и структуру мембран.
- Найти коэффициенты задержания и концентрирования указанных анализов при использовании разработанных мембран.

Научная новизна исследования

- Впервые получены мембранны (диффузионные, композиционные и ультрафильтрационные) на основе композитов «поли-м-фениленизофтalamид-Плюроник Ф127» и «поливиниловый спирт-Плюроник Ф127», обладающие улучшенными транспортными свойствами в процессах первапорации, нанофильтрации и ультрафильтрации.
- Впервые установлено влияние добавления Плюроника Ф127 в поли-м-фениленизофтalamид и поливиниловый спирт на структуру мембран, а также на их физико-химические и транспортные характеристики.

- Впервые предложены оптимальные составы для композитов полимер/Плюроник Ф127, обеспечивающие наиболее эффективное разделение смесей анализаторов.
- Впервые найдены коэффициенты задержания и концентрирования для разработанных мембран на примере тяжелых металлов, бычьего сывороточного альбумина, смазочно-охлаждающей жидкости и органических растворителей, таких как изопропанол и толуол.

Практическая значимость работы

- Разработана новая первапорационная мембрана из композита поли-м-фениленизофтальамид/Плюроник Ф127(10%) для разделения азеотропной смеси метanol/толуол (72/28 масс. %) с улучшенной удельной производительностью и селективностью по отношению к метанолу.
- Разработана новая ультрафильтрационная мембрана из композита поли-м-фениленизофтальамид/Плюроник Ф127(10%) с улучшенным потоком и антифоуллинговыми свойствами в процессе ультрафильтрации раствора бычьего сывороточного альбумина и эмульсии смазочно-охлаждающей жидкости.
- Разработана новая первапорационная композиционная мембрана с тонким селективным слоем из композита поливиниловый спирт/Плюроник Ф127(3%), сшитого малеиновой кислотой, нанесенным на пористую подложку из поли-м-фениленизофтальамида, с высокой удельной производительностью в процессе дегидратации изопропанола.
- Разработаны новые нанофильтрационные композиционные мембранны с тонким селективным слоем из полиэтиленимина, нанесенного на разработанную пористую мембрану из композита поли-м-фениленизофтальамид/Плюроник Ф127 (10%, 15%), с улучшенными характеристиками в процессе концентрирования тяжелых металлов из воды.

Методы исследования

Для изучения свойств разработанных композитов и мембран на их основе были использованы следующие методы исследования: сканирующая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, инфракрасная спектроскопия, твердотельный ядерный магнитный резонанс, газовая хроматография, инверсионная вольтамперометрия, иммерсионный метод для измерения равновесного набухания,

метод лежащей капли для измерения углов смачивания, первапорация, нанофильтрация, ультрафильтрация.

Положения, выносимые на защиту:

Комплекс методов оптимизации процессов концентрирования различных аналитов (органических растворителей, тяжелых металлов, бычьего сывороточного альбумина и смазочно-охлаждающей жидкости) с помощью методов первапорации, нанофильтрации и ультрафильтрации путем улучшения транспортных характеристик мембран из поли-м-фениленизофтальамида и поливинилового спирта, а именно:

- *Повышение производительных ресурсов диффузионных первапорационных мембран за счет их модификации Плюроником Ф127, а именно:*
 - Модификация мембран из поли-м-фениленизофтальамида 10 масс.% Плюроника Ф127 приводит к увеличению в 2 раза нормализованной удельной производительности, на 5 масс. % увеличивает содержание метанола в пермеате и на 3,3 % коэффициент концентрирования по сравнению с исходной мембраной из поли-м-фениленизофтальамида в процессе первапорационного разделения азеотропной смеси метанол/толуол.
 - Модификация сшитых малеиновой кислотой мембран из поливинилового спирта Плюроником Ф127 (3 масс.%) приводит к увеличению в 2 раза удельной производительности при сохранении высокого содержания воды в пермеате (99,9 масс.%) и коэффициента концентрирования (100,1%) по сравнению с исходной мембраной из поливинилового спирта в процессе первапорационного разделения азеотропной смеси изопропанол/вода.
- *Повышение производительных ресурсов ультрафильтрационных мембран за счет их модификации Плюроником Ф127, а именно:*
 - Модификация мембран из поли-м-фениленизофтальамида 10 масс.% Плюроника Ф127 приводит к улучшению транспортных характеристик по сравнению с исходной мембраной из поли-м-фениленизофтальамида в процессе ультрафильтрации бычьего сывороточного альбумина и смазочно-охлаждающей жидкости:

- к увеличению в 2 раза потока при увеличении на 7,7% коэффициента концентрирования и улучшению степени восстановления потока (97%) в процессе ультрафильтрации раствора бычьего сывороточного альбумина;
- к увеличению в 1,5 раза потока при сохранении высоких значения коэффициента задержания (99,9%) и коэффициента концентрирования (101,9%) и улучшению степени восстановления потока (67%) в процессе ультрафильтрации эмульсии смазочно-охлаждающей жидкости.
- *Повышение производительных ресурсов мембран за счет создания композиционных мембран с селективными слоями, а именно:*
 - Модификация сшитого малеиновой кислотой селективного слоя из поливинилового спирта Плюроником Ф127 (3 масс.%), нанесенного на приготовленную пористую подложку из поли-м-фениленизофтalamида, приводит к увеличению в 12,5 раз удельной производительности по сравнению с диффузионной мембраной из поливинилового спирта в процессе первапорационного разделения азеотропной смеси изопропанол/вода.
 - Нанесение тонкого селективного слоя из полиэтиленимина на разработанную пористую мембрану из поли-м-фениленизофтalamида, модифицированного Плюроником Ф127 (10 и 15 масс.%), приводит к улучшенным транспортным характеристикам мембран (проницаемости, коэффициента задержания и/или коэффициента концентрирования) по сравнению с пористой мембраной из поли-м-фениленизофтalamида в процессеnanoфильтрационного концентрирования тяжелых металлов из воды.

Апробация работы

Результаты работы докладывались на следующих конференциях:

- 14th International Saint Petersburg Conference of Young Scientists «MODERN PROBLEMS OF POLYMER SCIENCE», 12-14 ноября 2018, Санкт-Петербург: Zolotarev A.A., Penkova A.V., Atta R., Plisko T.V. «Development of novel pervaporation and ultrafiltration membranes based on poly(phenylene isophthalamide) modified by Pluronic F-127».

- XI International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev 2019», 9-13 сентября 2019, Санкт-Петербург: Atta R.R., Penkova A.V., Dmitrenko M.E., Zolotarev A.A. «Improvement of the transport properties of ultrafiltration and pervaporation membrane based on polyvinyl alcohol by Pluronic F127 modification».
- 15th International Saint Petersburg Conference of Young Scientists «MODERN PROBLEMS OF POLYMER SCIENCE», 28-31 октября 2019, Санкт-Петербург: Atta R.R., Penkova A.V., Zolotarev A.A., Dmitrenko M.E. «Study of the influence of Pluronic F127 introduction to porous and dense polyphenyleneisophthalamide membrane on membranes structure and performance».
- 15th International Saint Petersburg Conference of Young Scientists «MODERN PROBLEMS OF POLYMER SCIENCE», 28-31 октября 2019, Санкт-Петербург: Atta R.R., Penkova A.V., Dmitrenko M.E., Zolotarev A.A. «Polyphenylene isophthalamide pervaporation ultrafiltration membranes modified by Pluronic F127».

Публикации.

1. Dmitrenko M.E., Penkova A.V., Atta R.R., Zolotarev A.A., Plisko T.V., Mazur A.S., Solovyev N.D., Ermakov S.S. The development and study of novel membrane materials based on polyphenylene isophthalamide-Pluronic F127 composite. Materials & Design, 2019, V. 165, 107596, doi: 10.1016/j.matdes.2019.107596.
2. Dmitrenko M.E., Atta R.R., Zolotarev A.A., Kuzminova, A.I., Ermakov S.S., Penkova A.V. Development of novel membranes based on polyvinyl alcohol modified by Pluronic F127 for pervaporation dehydration of isopropanol. Sustainability, 2022, V. 14, № 6, 3561, doi: 10.3390/su14063561.

Личный вклад автора состоял в проведении части сорбционных экспериментов, части первапорационных и части ультрафильтрационных экспериментов под руководством и чутким наблюдением, а также в частичном участии в интерпретации и обобщении полученных результатов, подготовке докладов и публикаций.

Работа выполнена в Федеральном Государственном Бюджетном Образовательном Учреждении Высшего Образования «Санкт-Петербургский Государственный Университет» (Институт химии, кафедра аналитической химии).

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии

В аналитической химии (аналитическом разделении) разделение смесей может быть достигнуто посредством различных методов (сорбция, осаждение и соосаждение, хроматография, экстракция, электрохимические методы, дистилляция, кристаллизация, флотация и мембранные методы разделения).

Мембранные процессы разделения нашли применение в различных областях науки и техники, в частности, в аналитической химии, благодаря своим преимуществам по сравнению с традиционными методами разделения. Мембранные процессы потребляют меньше энергии, проще в эксплуатации, экономически более эффективны и имеют высокий уровень предварительного концентрирования при хорошей селективности. Разделение компонентов происходит посредством полупроницаемой мембраны с использованием различных механизмов в зависимости от типа мембранныго материала (пористые, непористые).

Мембрана — это селективный барьерный материал, который может быть изготовлен из синтетического или природного материала. Для проведения эффективного разделения мембрана должна удовлетворять следующим критериям: мембрана должна обладать достаточно большой площадью поверхности, высокой избирательностью по отношению к определенным компонентам и высокой механической прочностью. Она также должна иметь воспроизводимость транспортных характеристик и быть рентабельной при использовании в производстве.

Классификация мембран

Мембранны классифицируются по нескольким признакам.

- По природе происхождения мембранны разделяют на биологические (природные) и синтетические мембранны.
- По морфологии (или по структуре) мембранны разделяют на:
- Пористые мембранны: это полупроницаемый материал, содержащий определенные поры диаметром от 2 нм до 20 мм [1]. Разделение с использованием пористой мембраны в первую очередь зависит от размера пор селективного слоя мембраны и размера разделяемых молекул [2].

Эффективность пористых мембран зависит от таких параметров, как кристалличность полимерного мембранныго материала, размер и структура пор, шероховатость поверхности, поверхностный заряд и гидрофильно-гидрофобный баланс поверхности мембран. Как правило, модель, используемая для описания массопереноса через пористую мембрану, представляет собой гидродинамическую модель. Разделение различных компонентов происходит, исходя из размера пор мембраны: молекулы, которые больше - задерживаются, которые меньше - проходят.

- Диффузионные (непористые) мембранны: это мембранны, обладающие плотной структурой без видимых пор, массоперенос низкомолекулярных компонентов осуществляется за счет свободного объема (пустот между полимерными цепями). Диффузионные мембранны используются в основном для разделения компонентов, близких по размеру, но различающихся по химическим свойствам. Общепринятой моделью, описывающей массоперенос жидкости или газа через диффузионную мембрану, является модель "растворение-диффузия", в которой сначала происходит сорбция (растворение) компонента в материале мембраны, затем его диффузия и десорбция с обратной стороны мембраны.
- По фактору симметрии структуры мембранны можно разделить на два типа:
- Симметричная мембрана имеет однородную структуру и состав по всему поперечному сечению. Такие мембранны также называют гомогенными мембранными.
- Асимметричная мембрана состоит из тонкого селективного слоя, поддерживаемого микропористым слоем, который действует как механическая подложка. Селективный поверхностный слой отвечает за разделение и проникновение пенетрантов через мембрану [1].

В качестве материалов для приготовления мембранны можно использовать разные органические (полимеры) или неорганические (керамика, металлы) вещества. Неорганические материалы по сравнению с полимерными материалами обычно обладают более высокой термической, механической и химической стабильностью. Однако, их главными недостатками являются высокая стоимость, жесткость, низкая воспроизводимость структуры и хрупкость.

В диссертационной работе в качестве методов разделения и концентрирования выбраны три мембранные процессы: ультрафильтрация, нанофильтрация и первапорация.

1.2. Первапорация как метод разделения и концентрирования жидких смесей

Процесс мембранного разделения методом первапорации является одним из самых современных технологий разделения низкомолекулярных веществ. Первапорационное разделение не является новой концепцией. Ее происхождение имеет глубокие исторические корни. Термин «первапорация» в 1917 году впервые ввел R. Kober в своей работе [3], посвященной селективному проникновению воды из водных растворов альбумина и толуола через пленки коллоидия (нитрата целлюлозы). Farber в 1935 году подтвердил актуальность первапорации для концентрирования и разделения. Heisler и др. (1956) представили первое первапорационное разделение смесей вода/этанол с использованием целлюлозной мембранны. Binning и др. (1958, 1961, 1962) объяснили и продемонстрировали концепции первапорации. Несмотря на проведение многочисленных исследований, получение патентов, удельная производительность мембранны была слишком низкой для того, чтобы быть экономически целесообразной. В начале 1980-х годов был достигнут значительный прогресс, когда компания Gesellschaft für Trenntechnik (GFT) Co. сконструировала композиционную мембрану, состоящую из тонкого слоя сшитого поливинилового спирта, нанесенного на пористую подложку из полиакрилонитрила. Затем метод первапорации был использован для дегидратации этанола в промышленности. После этого были предприняты значительные усилия по расширению диапазона исследований разделения множества жидких смесей и различных мембранны.

Первапорация — это метод разделения жидких смесей путем селективного испарения низкомолекулярных компонентов через непористую мембрану [4]. Массоперенос через мембрану в процессе первапорации, может быть описан, как уже было отмечено ранее, механизмом «растворение-диффузия». Lonsdale, Merten и Riley [5] впервые опубликовали модель «растворение-диффузия» и со значительным успехом применили ее для описания ряда систем. Механизм «растворение-диффузия» через мембрану включает следующие стадии:

1. **Сорбция** компонента разделяемой исходной смеси на поверхности мембранны;
2. **Диффузия** сорбированного компонента через мембрану;
3. **Десорбция** (испарение) компонента на противоположной стороне мембранны.

Метод первапорации обычно используется для разделения различных жидких смесей [6]: азеотропных и изомерных смесей [7], близкокипящих или термически неустойчивых веществ.

Метод первапорационного разделения среди различных типов мембранных процессов является одним из наиболее перспективных методов разделения жидких смесей низкомолекулярных веществ. Это связано с тем, что первапорация имеет следующие преимущества перед другими технологиями: низкая себестоимость производства, экологичность, энергоэффективность, простота подготовки и организации процесса разделения, высокая селективность и отсутствие необходимости добавления других реагентов (экологичность).

Выделяют следующие типы первапорации:

✓ Гидрофильтная первапорация

Выделение воды из водно-органической смеси

Области применения: дегидратация многокомпонентных смесей, разрушение азеотропов в смесях.

✓ Гидрофобная первапорация

Органическое соединение выделяют из водно-органической смеси

Области применения: удаление органических следов из грунтовой и питьевой воды, выделение компонентов из ферментационного бульона в биотехнологии, удаление спирта из пива и вина, очистка сточных вод, удаление ароматических соединений в пищевой технологии.

✓ Органоселективная первапорация

Органическое соединение выделяется из смеси органических веществ

Области применения: отделение бензола от циклогексана, отделение метанола от метил-трет-бутилового эфира, отделение этанола от этил-трет-бутилового эфира и др.

Эффективность процесса первапорации можно оценить, используя следующие параметры: удельную производительность (J) и фактор разделения (β).

Удельную производительность (J) в процессе первапорации можно рассчитать с помощью следующего уравнения [8]:

$$J = \frac{m}{A \cdot t}, \quad (1)$$

где m - масса пермеата (кг), A - активная площадь поверхности мембраны (м^2), t - время сбора пермеата (ч).

Фактор разделения (β) определяется как отношение концентрации компонентов в пермеате к концентрации компонентов в исходной смеси [8]:

$$\beta = \frac{y_A / y_B}{x_A / x_B}, \quad (2)$$

где (y_A, y_B) и (x_A, x_B) - массовые доли компонента A и B в пермеате и исходной смеси, соответственно. Компонент A является более проницаемым компонентом.

1.2.1. Мембранные процессы

Эффективность проведения процесса первапорации, как и других мембранных процессов, зависит от правильно подобранного материала мембранных.

Полимерные мембранные обычно используются в мембранных процессах из-за возможности формирования различных форм, подбора определенного полимера под определенную задачу и коммерческой доступности. Основными недостатками использования полимерных мембранных в мембранных процессах являются их низкая проницаемость или низкая селективность, а также в ряде случаев плохая химическая и/или термическая стойкость. Однако, преимущества полимерных мембранных более значительны, чем их недостатки.

Неорганические мембранные демонстрируют высокую селективность или высокую проницаемость. По этим показателям они, как правило, могут в несколько раз превосходить полимерные мембранные, а также обладают химической стойкостью и термической стабильностью. Однако, процессы производства и применения неорганических мембранных сложнее, чем у полимерных мембранных. В связи с чем неорганические мембранные обладают низкой воспроизводимостью своих свойств, плохой механической стабильностью и высокой стоимостью из-за сложных производственных этапов [9–12].

Мембранные со смешанной матрицей (МСМ), которые получают путем диспергирования неорганических/органических наполнителей в полимерной

матрице, обеспечивают возможность оптимального баланса между производительностью и селективностью мембран, совмещающей достоинства используемых компонентов. Методика приготовления МСМ близка к методике приготовления полимерных мембран. Тем не менее, совместимость и адгезия наполнителей/полимеров и однородная дисперсия наполнителей являются важными аспектами в приготовлении МСМ.

1.2.2. Первапорационные мембранны из поли-*m*-фениленизофталаамида

Жесткоцепная структура, высокая термическая устойчивость, высокая химическая стойкость к органическим растворителям, хорошая пленкообразуемость, экономическая доступность ароматических полиамидов делают их привлекательными для использования в качестве мембранных материалов [13,14].

Полифениленизофталаамид (ПА) является одним из наиболее применяемых ароматических полиамидов в различных областях, таких как биостроение [15], создание воздушных фильтров [16], литий-ионных батарей [17,18] и огнестойких материалов [19]. Также ПА является перспективным мембранным материалом для первапорации [20,21]. Существует несколько работ, посвященных приготовлению и исследованию диффузионных (непористых) мембран в процессе первапорации [22–24]. Улучшение транспортных свойств полифениленизофталаамида в процессе первапорации было достигнуто добавлением частиц наноалмаза (НА) [22] и углеродных частиц (фуллерена (C_{60}) и многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ)) в работах [23–25]. Так, в работе Avagimova и др. [20] были разработаны диффузионные мембранны из композита полифениленизофталаамид/монтмориллонит (1, 3 и 5 масс. %). Было изучено влияние наполнителя монтмориллонита (ММТ) на изменение структуры мембран, сорбционные характеристики и транспортные свойства в процессе первапорационного разделения смеси метанол/толуол (70/30 масс. %). Добавление ММТ в матрицу ПА приводит к разрыхлению структуры и увеличению свободного объема полимерной пленки. Мембранны ПА/ММТ показали более высокие удельную производительность и фактор разделения, чем немодифицированные ПА мембранны. Было получено, что улучшение физико-химических и транспортных свойств происходит при добавлении до 3 масс. % ММТ

в матрицу ПА: удельная производительность 112 г/(м² ч) и 99,2 масс. % метанола в пермеате при первапорационном разделении смеси метанол/толуол (70/30 масс. %). Мембрана ПА/ММТ (5 масс. %) обладала меньшей селективностью, чем мембрана из ПА.

В работе Penkova A.V. и др. [21] были разработаны диффузионные мембранны из полифенилизофталамида, содержащие 2 и 5 масс. % углеродных нанотрубок (УНТ), для оценки первапорационного разделения смеси метанола (MeOH) и метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ). Все мембранны обладали высокой селективностью по отношению к метанолу. Наибольшая проницаемость и селективность по отношению к метанолу была получена для ПА мембранны, содержащей 2 масс. % УНТ, по сравнению с мембранными из ПА и мембранны, содержащей 5 масс. % УНТ.

Avagimova N.V. и др. [22] провели модификацию диффузионных мембранны из полифенилизофталамида (ПА) частицами наноалмазов (НА) (1, 3 и 5 масс. %). Транспортные свойства мембранны были исследованы при разделении смеси метанол/метилацетат (18/82 масс. %). Было получено, что введение частиц НА в матрицу ПА мембранны улучшило транспортные характеристики мембранны: самые высокие значения удельной производительности и фактора разделения были получены для мембранны, содержащей 3 масс. % НА (удельная производительность 220 г/(м² ч), 74 масс. % метанола в пермеате и 13 фактор разделения). Транспортные характеристики ухудшались при более высоком содержании НА в мембранны (ПА-5 масс. % НА), из-за образования дефектов в полимерной матрице.

В работе [23], диффузионные мембранны из ПА-МУНТ Taunit® композитов были разработаны и проанализированы при первапорационном разделении азеотропной смеси метанол/метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) (14,3/85,7 масс. %). Наивысший фактор разделения (\approx 112,5) был получен для ПА-МУНТ (2 масс. %) мембранны. Мембранны с 5 масс. % и 10 масс. % МУНТ были менее селективны (\approx 62,5 и \approx 40, соответственно), чем мембранны из ПА. Это может быть обусловлено двумя причинами: возникновением дефектов в полимерной матрице, а также увеличением сорбции метанола, приводящее к снижению селективных свойств за счет увеличения количества транспортных каналов.

Диффузионные мембранны на основе композита ПА-фуллерен (C₆₀), содержащего до 10 масс. % C₆₀, были разработаны в работе [24]. Взаимодействие

между молекулами ПА и C₆₀ в композитах было доказано методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Было также показано, что введение фуллерена приводит к снижению характеристической вязкости и увеличению температуры стеклования, что обусловлено более компактной структурой полимерных цепей вследствие их модификации. Диффузионные мембранны из чистого ПА и его композитов, содержащих 2, 5 и 10 масс. % C₆₀, были исследованы в процессе первапорационного разделения смеси метанол/циклогексан (37,2/62,8 масс. %). Было найдено, что оптимальной концентрацией фуллерена в мемbrane является 5 масс. %, в связи с тем, что большая концентрация вызывает неоднородности и дефектность структуры мембранны вследствие агломерации углеродных наночастиц в матрице мембранны, что приводит к ухудшению транспортных характеристик.

В работе [25] были разработаны новые диффузионные мембранны из полифенилизофталамида (ПА), модифицированные фуллереном C₆₀ и были протестиированы в процессе первапорационного разделения смеси метанол/циклогексан (37,2/62,8 масс. %). Было получено, что введение молекул C₆₀ в матрицу ПА (до 5 масс. %) приводит к увеличению эффективности первапорационного разделения смеси метанол/циклогексан, т.е. к увеличению проницаемости и селективности фуллеренсодержащих мембранны.

На основе литературного обзора в Таблице 1 представлены транспортные характеристики разработанных первапорационных мембранны из ПА при разделении бинарных смесей.

Таблица 1. Транспортные характеристики полимерных мембран из ПА при разделении бинарных смесей в процессе первапорации.

Мембрана	Исходная смесь, (mass. %)	Темп., °C	Пермеат, Mass. %	Производительность (J , кг/(м ² ч))	Удельная производительность (J, кг/(м ² ч))	Ссылка
ПА/монтмориллонит (3%)	Метанол-толуол (70:30)	50	Метанол, 99,2	0,112	[20]	
ПА/поливинилиденфторид (ПВДФ) (половолоконная мембрана)	Терг-бутанол-вода (90:10)	25	Вода, 99,88	0,437	[26]	
Полиакриловая кислота (ПАА)-ПА/полиакрилонитрил (ПАН)	Этанол-вода (90:10)	25	Вода, 99,5	0,830	[27]	
ПА/модифицированный полиакрилонитрил (мПАН)	Этанол-вода (90:10)	25	Вода, 62,5	2,425		
ПА-NaX цеолит/ модифицированный полиакрилонитрил (мПАН)	Этанол-вода (90:10)	25	Вода, 77	0,450	[28]	
ПА сшитый толуолдизоцианатом (ТДИ)	Этанол-вода (85:15)	50	Вода, 95,9	2,000	[29]	
Полиамид-сульфонамид	Этанол-вода (90:10)	20	Вода, 99,55	0,008	[30]	

ПА	Этанол-вода (90:10)	25	Вода, 57,5	0,045	[31]
ПА/глина	Этанол-вода (90:10)	25	Вода, 74	0,38	
ПА	Этанол-вода (90:10)	25	Вода, 98,4	1,739	
ПА (из триэтилентетрамина (ТЭТА) и тримезоихлорида (TMX))/мПАН	Изопропанол (ИПС)-вода (70:30)	25	Вода, 99,7	1,521	[10]
ПА (из ТЭТА и TMX)/мПАН	тетрафторпропанол -вода (70:30)	25	Вода, 97,3	1,903	
ПА (из гиперразветвленных полиэтиленминовых (ХПЭИ)- TMX)/Torlon® (половолоконная мембрана)	ИПС-вода (85:15)	50	Вода, 99,1	1,280	[32]
ПА (ХПЭИ-TMX)/Torlon® (половолоконная мембрана с постметанольной обработкой)	ИПС-вода (85:15)	50	Вода, 98,4	1,980	
ПА (из ХПЭИ и гиперразветвленного 3-	ИПС-вода (85:15)	50	Вода, 98	3,500	[33]

глицидилоксипропилтритметокси- силана (ТГОТМС) и ТМХ)/Torlon® (половолоконная мембрана)					
ПА/ПАН (половолоконная мембрана)	ИПС-вода (90:10)	25	96,6	Вода, 0,419	[34]
ПА-модифицированный этилендиамином оксид графена (eОГ)/ПАН	ИПС-вода (90:10)	70	99,52	Вода, 4,150	[35]
ПА-оксид графена (ОГ)/ПАН	ИПС-вода (90:10)	70	99,4	Вода, 6,593	[36]
ПА-TiO ₂ / полое керамическое волокно (ПКВ)	ИПС-вода (90:10)	60	99,92	Вода, 6,440	[37]
ПА (из 1,3-диаминопропана (ДАП) и ТМХ)/ПАН	Тетрагидроуран (ТГФ)-вода (90:10)	25	99,9	Вода, 1,100	
ПА (из 1,3-циклогександиамина (ЦГДА) и ТМХ)/ПАН	ТГФ-вода (90:10)	25	69,9	Вода, 1,800	[38]
ПА (из М-фенилендиамина (МФДА) и ТМХ)/ПАН	ТГФ-вода (90:10)	25	83,1	Вода, 1,400	

ПА (из ТЭТА и 5-нитробензол-1,3-диолдихлорид)/мПАН	Этанол-вода (90:10)	25	Вода, 98,2	0,537	[39]
ПА (из ТЭТА и 5-трег-бутилбензол-1,3-диолдихлорид)/мПАН	Этанол-вода (90:10)	25	Вода, 97,1	0,452	
ПА-полиэлектролиты	Этиленгликоль-вода (97:3)	40	Вода, 91,4	0,400	[40]
ПА-полиэлектролиты	Этиленгликоль-вода (90:10)	22	Вода, 97,9	0,0120	[41]
Полиэфирсульфон (ПЭС)-полидопамин (ПД)/ПА/ПД	Этиленгликоль-вода (80,8:19,2)	38	Вода, 97,9	0,429	
Полиэфирсульфон (ПЭС)-полидопамин (ПД)/ПА/ПД	Этиленгликоль-вода (90,5:9,5)	38	Вода, 95,8	0,250	[42]
Полиэфирсульфон (ПЭС)-полидопамин (ПД)/ПА/ПД	Этиленгликоль-вода (97,6:2,4)	38	Вода, 90,5	0,081	

ПА (из гиалуроновой кислоты (ГК) и сукцинилхлорида (СЦХ))/мПАН	Этанол-вода (90:10)	25	Вода, 95,3	0,561	
ПА (из 1,3-диамино-2-пропанола (ДАПЛ) и СЦХ)/мПАН	Этанол-вода (90:10)	25	Вода, 97,3	0,524	[43]
ПА (из НА и транс-5-норборнен-2,3-дикарбонилхлорид (тНБДХ))/мПАН	Этанол-вода (90:10)	25	Вода, 90,2	0,601	
ПА/ПВДФ (половолоконная мембрана)	Этанол-вода (85:15)	50	Вода, 85,3	1,288	[44]
ПА (из трис(2-аминоэтил)амина (ТЭТА) и толуол 2,4-диизоцианата (ТДИ))/гидролизованный ПАН (гПАН)	Этанол-вода (95:5)	80	Вода, 97,8	1,284	[45]

Было найдено, что разработанные ПА мембранные используются не только для органической первапорации, но и для дегидратации различных растворителей (например, этанола, изопропанола, этиленгликоля, тетрагидрофурана и др.). Также, было получено, что мембранные из ПА активно разрабатываются в виде различных форм: плоские (диффузионные и композиционные) и полволоконные. Стоит отметить, что тонкослойные ПА мембранные, приготовленные путем межфазной полимеризации, обладают наивысшими значениями удельной производительности за счет формирования более тонкого селективного слоя из ПА на пористой подложке.

1.2.3. Первапорационные мембранные из поливинилового спирта

Впервые для получения первапорационных мембранных были использованы гидрофильные полимеры, такие как полиакриловая кислота (ПАК), хитозан и поливиниловый спирт (ПВС) [46–49]. Однако, было обнаружено, что мембранные из таких полимеров чрезмерно набухают в процессе первапорационной дегидратации. Для уменьшения степени набухания применяется спивка и смешение полимеров [50–54]. Однако, данные подходы, как правило, приводят к снижению производительности вследствие уменьшения свободного объема мембранных.

Поливиниловый спирт (ПВС) является одним из наиболее распространенных водорастворимых виниловых полимеров, полученных частичным или полным гидролизом поливинилацетата. Этот гидрофильный полимер широко используется в качестве мембранных материалов в связи с его высокой селективностью к воде [7,55], хорошей пленкообразуемостью [56,57] и экономической доступностью. ПВС уже активно используется для производства различных промышленных мембранных [58]. Однако, мембранные из ПВС обычно обладают низкой механической прочностью, проницаемостью и плохой стабильностью в водных растворах из-за набухания. В результате, значительно снижается эффективность разделения и возникает низкая стабильность при длительной эксплуатации. Улучшение свойств ПВС-мембранных остается актуальной задачей [59–62].

Для решения этой проблемы использовались различные методы модификации мембранных из ПВС [63–67]. Модификация ПВС мембранных различными химическими реагентами возможна из-за наличия большого количества гидроксильных групп (–

ОН) в полимерной цепи. Среди них сшивание – это самый удобный и эффективный метод, который можно осуществить путем химического сшивания [68–70], облучения [71], замораживания [72] и др. При помощи химического сшивания, используя различные концентрации сшивающего агента и разное время сшивания, можно изменять физико-химические свойства мембран и, соответственно, эффективность их разделения [73]. Сшивание полимерных цепей значительно повышает стабильность ПВС мембран в воде и органических растворителях и оказывает значительное влияние на различные свойства полимера, такие как эластичность, прочность на разрыв, растворимость, коэффициент диффузии низкомолекулярных компонентов и т.д. Сшивание полимерных мембран реагентом приводит к получению сетчатой, более компактной структуры мембранны, вызывая ограниченное движение (меньшую подвижность) полимерных цепей, меньший свободный объем и способствуя меньшему набуханию. Из-за увеличения жесткости полимерных цепей снижается растворимость мембранны в жидкой смеси и коэффициент диффузии низкомолекулярных веществ, приводя к снижению проницаемости, но, в тоже время, к увеличению селективности. Широко используемыми сшивающими агентами для ПВС являются глутаровый альдегид [74–76], лимонная и малеиновая кислоты [77].

Для первапорационного разделения смеси уксусная кислота/воды были приготовлены мембранны из ПВС, сшитые различным содержанием глутарового альдегида (ГА) [74]. Было установлено, что и удельная производительность и фактор разделения значительно снижаются при увеличении содержания ГА до 10 об. %. Наилучшие характеристики разделения продемонстрировала мембрана, сшитая 5 об. % ГА: фактор разделения 120-420 и удельная производительность 29-263 г/(м² ч) при первапорации 70-90 масс. % уксусная кислота/вода смеси при температуре 35-50 °C. Для дегидратации этанола методом первапорации мембранны ПВС сшивали 4,4'-оксидифталевым ангидридом (ОДФА), 3,3',4,4'-бензофенонетракарбоновым диангидридом (БТДА) и пиromеллитовым диангидридом (ПМДА) [78]. Из-за увеличения доли свободного объема и снижения гидрофильности, вызванных сшиванием ПВС, все сшитые мембранны продемонстрировали более высокие удельные производительности, но более низкий фактор разделения по сравнению с мембранными из ПВС. Увеличение содержания ПМДА с 0,01 до 0,04 моль/(кг ПВС)

привело к увеличению удельной производительности с 120,2 до 190,8 г/(м²ч), при снижении фактора разделения с 306 до 58 при первапорационном разделении смеси вода/этанол (85/15 масс.%) при 40 °C.

В работе Luying Wang и др. [79] были приготовлены ПВС/ПАК мембранны, сшитые глутаровым альдегидом, для первапорационного отделения метанола (МеОН) от диметилкарбоната (ДМК). Было получено, что мембранны имеют хорошую селективность (содержание МеОН в пермеате составило более 98,6 масс. %), но уменьшенную удельную производительность при разделении смесей, содержащих 40–70 масс. % МеОН при 50–70 °C. Дальнейшее увеличение концентрации ГА для сшивания мембранны привело к увеличению фактора разделения и удельной производительности. Мембрана ПВС сшитая ГА с коэффициентом сшивания = 6 продемонстрировала фактор разделения 37 и удельную производительность 248 г/(м² ч) при разделении смеси МеОН/вода (50/50 масс. %) при 70 °C.

Для первапорационного разделения смеси уксусная кислота/вода были приготовлены диффузионные первапорационные мембранны ПВС/альгинат натрия (АН) в работе [80]. Было показано, что при обезвоживании 90 масс. % уксусной кислоты мембрана имеет высокие значения селективности 21,5 и удельной производительности по воде - 0,049 кг/(м² ч).

Создание мембранны со смешанной матрицей (МСМ), где неорганическая/органическая фаза добавляется в полимерную матрицу, является перспективной стратегией для повышения эффективности мембранны [81]. В настоящее время существует много работ, посвященных приготовлению нанокомпозитных мембранны [80,82]. Смесь неорганических материалов и органических полимеров наnanoуровне обладает следующими преимуществами: хорошей пластичностью, низкой массой, высокой прочностью, гибкостью, а также химической и термической стабильностью [83]. В этом контексте различные неорганические наполнители, такие как диоксид кремния, цеолиты, углеродные молекулярные сита (УМС), TiO₂ и графит, были включены в мембранны из ПВС для создания МСМ с целью улучшения транспортных характеристик. Тем не меннее, все еще возникают некоторые проблемы, связанные с диспергацией модификаторов и

их влиянием на массоперенос. Добавление модификаторов в полимерную матрицу, как правило, приводит к следующим изменениям:

- Селективность по воде улучшилась, но удельная производительность для некоторых ПВС МСМ резко снизилась [84,85];
- Удельная производительность улучшена для некоторых ПВС МСМ, но все еще присутствует низкая селективность по отношению к воде [86–88];
- Удельная производительность и селективность улучшились для ПВС МСМ, но мембранны все еще обладают недостаточной селективностью по отношению к воде [68,89–91].

Первапорационные мембранны со смешанной матрицей ПВС/ZIF-8 были приготовлены для разделения смеси изопропанол (ИПС)/вода (90 /10 масс.%) [81] при 30 °C. Было получено, что фактор разделения уменьшился с 163 до 132 при увеличении содержания ZIF-8 от 0 до 5 масс.% с возрастанием удельной производительности с 135 до 868 г/(м² ч).

В работе [92] были приготовлены первапорационные мембранны со смешанной матрицей ПВС/ZSM для первапорационного разделения смеси изопропанол/вода. Было показано, что при разделении исходной смеси, содержащей 10 масс. % воды, при 30 °C мембрана с 6 масс. % цеолита имела максимальный фактор разделения 216 и удельную производительность 32 кг/(м² ч). Увеличение селективности мембранны по отношению к воде было объяснено уменьшением свободного объема, вызванным увеличением содержания цеолита в мембране.

Мембрана ПВС/поливиниламин (ПВС-ПВАм) с включением полидофамина (ПДА)/галлуазитовых нанотрубок (ГНТ) была разработана для первапорационной дегидратации изопропанола [93]. Было найдено, что при различных концентрациях ПДА/ГНТ в мембранных удельная производительность возрастает с 0,19 до 0,39 кг/(м² ч), а фактор разделения снижается с 479 до 63 при разделении смеси ИПС/вода (80/20 масс.%) при 40 °C. Мембрана с включением 5 масс. % ПДА/ГНТ продемонстрировала лучшие транспортные характеристики: удельная производительность ИПС и воды возрасала с 0,063 до 1,44 г/(м² ч) и с 0,062 до 0,13 кг/(м² ч), соответственно, при повышении температуры от 40 до 70 °C при разделении смеси 85 масс. % ИПС/15 масс. % воды.

В Таблице 2 представлены транспортные характеристики полимерных мембран из ПВС при разделении бинарных смесей в процессе первапорации.

Таблица 2. Транспортные характеристики полимерных мембран из ПВС при разделении бинарных смесей в процессе первапорации.

Мембрана	Исходная смесь, (mass. %)	Темп., °C	Фактор разделен ия (β)	Удельная производительность (J), кГ/(м ² ч)	Ссылка
ПВС/полиакриловая кислота (ПАК)	МТБЭ-МeОН (80:20)	35	MeOH, 45	0,610	[94]
ПВС-глутаровый альдегид	диметилкарбонат-МeОН (50:50)	70	MeOH, 37	0,248	[79]
ПВС/поли(винилипирролидон)/фосфомолибденовая кислота	ИПС-вода (90/10)	30	Вода, 29991	0,036	[95]
ПВС-Силикалит-1	ИПС-вода (90/10)	30	Вода, 2241	0,069	[84]
ПВС-ZIF-8	ИПС-вода (90:10)	30	Вода, 132	0,868	[81]
ПВС со 100 % содержанием гидроксила	Уксусная кислота-Вода (90:10)	25	Вода, 7,00	0,05	[96]

ПВС/полиэтиленимин (ПЭИ)	Уксусная кислота-Вода (90:10)	25	Вода, 1,80	1,40
ПВС/полиакрловая кислота (ПАК)	Уксусная кислота-Вода (90:10)	25	Вода, 6,60	0,30
ПВС/поли(гидроксикарбоновая) кислота (ПГКК)	Уксусная кислота-Вода (90:10)	25	Вода, 5,00	0,25
ПВС/поли(N-винил-2-пирролидон) (ПВП)	Уксусная кислота-Вода (90:10)	25	Вода, 2,40	0,80
ПВС, спицтый малеиновой кислотой	Уксусная кислота-Вода (87:13)	25	Вода, 6,22	0,35 [97]
ПВС, спицтый ГА (5 об.%)	Уксусная кислота-Вода (90:10)	35	Вода, 263	0,10 [74]
Альгинат натрия (АН)/ПАН спицтый с ПВС	Уксусная кислота-Вода (90:10)	50	Вода, 18,0	0,094 [98]
ПВС-g-поли(акриламид) (ПААМ) (48% of ПААМ)	Уксусная кислота-Вода (90:10)	25	Вода, 8,53	0,008
ПВС-g-поли(акриламид) (ПААМ) (93 % ПААМ)	Уксусная кислота-Вода (90:10)	25	Вода, 5,36	0,042 [99]
ПВС	Уксусная кислота-Вода (80:20)	35	Вода, 6,71	0,056

ПВС- <i>g</i> -акрилонитрил (АН) (52%)	Уксусная кислота-Вода (90:10)	30	Вода, 14,6	0,090	[67]
ПВС/АН	Уксусная кислота-Вода (90:10)	33	Вода, 21,5	0,049	[80]
ПВС/фуллеренол	Этанол-Вода (96:4)	22	Вода, ∞	0,022	[100]
ПВС/ γ -аминопропилтриэтоксисилан (АПТЭОС)	Этанол-Вода (95:5)	50	Вода, 537	0,036	[90]
ПВС/Ag	Этанол-Вода (95:5)	30	Вода, \approx 1600	\approx 0,05	[101]
ПВС/фуллеренол/малеиновая кислота	Этанол-Вода (96:4)	22	Вода, 2158	0,140	[100]
ПВС/Цеолит Х/полиэфирсульфон (ПЭС)	Этанол-Вода (90:10)	30	Вода, 178	0,374	[102]
ПВС/графитовый нитрид углерода (<i>g</i> -C ₃ N ₄)	Этанол-Вода (90:10)	40	Вода, 18	\approx 3	[103]
ПВС/Фенилтриэтоксисилан (ФТЭС)	Этанол-Вода (85:15)	40	Вода, 1026	0,145	[63]
ПВС/ZIF-8-NH ₂ /АПТЭС	Этанол-Вода (85:15)	50	Вода, 148	0,158	[104]

ПВС/ZIF-8-NH ₂	Этанол-Вода (85:15)	50	Вода, 119	0,185	[104]
ПВС/Фуллеренол	Этанол-Вода (70:30)	22	Вода, 2333331	0,042	[100]
ПВС/Фуллеренол/малеиновая кислота	Этанол-Вода (70:30)	22	Вода, 31	0,454	[100]
ПВС/Ag	Этанол-Вода (75:25)	30	Вода, ≈ 100	≈ 0,22	[101]
ПВС/Clay10	Этанол-Вода (70:30)	30	Вода, 483	0,228	[105]
ПВС- карбоксифуллерен (КФ) (3,5%)- π-толуолсульфокислота кислота (ТСК)	Этанол-Вода (70:30)	35	Вода, 775	0,050	
ПВС- карбоксифуллерен (КФ) (3,5%)- π-толуолсульфокислота кислота (ТСК)	Этанол-Вода (70:30)	22	Вода, 775	0,046	[106]
ПВС- карбоксифуллерен (КФ) (3,5%)- π-толуолсульфокислота кислота (ТСК)	Этанол-Вода (70:30)	50	Вода, 775	0,127	
ПВС/γ-аминопропилтриэтоксисилан (АПТЭОС)	Этанол-Вода (70:30)	50	Вода, ≈ 45	≈ 0,6	[90]

ПВС/сульфат циркония	Этанол-Вода (70:30)	50	Вода, 61	1,036	[107]
Бензол-Циклогексан (50:50)	Бензин, 27			0,0309	[108]
β-ЦД углеродная нанотрубка (УНГ)/ПВС	Бензол-Циклогексан (50:50)	60	Бензин, 41,2	0,061	[109]
ПВС/поли(аллиламин)	Бензол-Циклогексан (50:50)	25	Бензин, 26,4	0,12288	[110]
ПВС/хитозан(1:1)	Бензол-Циклогексан (50:50)	50	Бензин, 49,90	0,05141	[111]
ПВС- графит (6%)	Бензол-Циклогексан (50:50)	50	Бензин, 91,6	0,0913	[112]
ПВС+5:1 поли(акрилонитрил-со-акриловая кислота) с покрытием (1:1) Натриевая монтмориллонитовая глина (NaMMT) глина 8 масс. %	Бензол-Циклогексан (10:90)	30	Бензин, 170	0,09625	[113]
ПВС, спитый винной кислотой (ВИК)	Бензол-Циклогексан (50:50)	30	Бензин, 137,16	0,16856	
ПВС-тетраэксисилан (ТЭОС)-перфторсульфоновая кислота (ПФСК)/ПАН	Этилацетат-Вода (97,5:2,5)	50	Вода, 4000	0,054	[114]
	Этилацетат-Вода (98:2)	40	Вода, 2218	0,348	[115]

ПВС/керамика	Этилацетат-Вода (94,9:5,1)	60	Вода, 633	1,019	[116]
ПВС/ анодный оксид алюминия (AOA)	Этилацетат-Вода (98:2)	50	Вода, 7778	3,137	[117]

Было найдено, что ПВС мембранны не только активно применяются для дегидратации различных растворителей (спиртов, эфиров, уксусной кислоты и др.), но и для органической первапорации - для разделения таких смесей как бензол-циклогексан, МТБЭ-МеОН, диметилкарбонат-МеОН. Также, стоит отметить, что ПВС МСМ, модифицированные различными наполнителями (например, углеродными наночастицами, цеолитами, керамикой и др.) демонстрируют улучшенную производительность при первапорационном разделении за счет комбинации свойств компонентов мембранны.

1.3. Ультрафильтрация как метод разделения и концентрирования жидких смесей

Ультрафильтрация используется для очистки растворов от загрязняющих веществ, как правило, с высокой молекулярной массой, поскольку небольшие молекулы (меньше чем молекулярно-массовая отсечка мембранны (MWCO)) проходят через мембранны. Наиболее часто используемые ультрафильтрационные мембранны имеют номинальный MWCO, варьирующийся от 3 до 100 кДа, в зависимости от концентрируемых (разделяемых) соединений.

Применение ультрафильтрации по сравнению с другими традиционными процессами концентрирования и разделения (термическими процессами, хроматографией, фильтрацией, декантацией, центрифугированием и т. д.) более привлекательно для промышленности благодаря следующим трем основным преимуществам [118,119]:

1. Повышение качества пищевых продуктов. Это связано с безопасностью и разнообразием продуктов питания, которые можно получить при использовании данной технологии. Удовлетворяются запросы потребителей в качественной еде. Данная технология включает разработку новых пищевых продуктов и промежуточных продуктов путем выделения (получения) фракций и их исходных продуктов.
2. Конкурентоспособность и экономичность. Приготовление употребляемых пищевых продуктов с использованием процесса ультрафильтрации помогает упростить технологический процесс (сокращение некоторых этапов обработки), улучшить производственные процессы (удаление

нежелательных добавок, таких как пищевые загрязнители, которые оказывают вредное влияние на качество продукта), максимально увеличить привлекательность конечного продукта в текстуре и консистенции, а также увеличить срок его хранения. Кроме того, за счёт умеренной температуры процесса не разрушаются термически неустойчивые продукты и вкусовые качества, что приводит к улучшению качества продуктов. А также процесс ультрафильтрации прост, легок в реализации и представляет собой модульную систему (компактное оборудование, но обладающее большой гибкостью при хорошей автоматизации).

3. Экологичность. Процесс ультрафильтрации позволяет удалить нежелательные компоненты, например, при осветлении вин, фруктовых соков, пива и др., способствуя повышению качества продукта, что положительно отражается на здоровье людей и окружающей среде.

Существуют две основные конфигурации ультрафильтрационных процессов, применяемых в различных областях:

Тупиковая фильтрация: направление потока жидкости перпендикулярно поверхности мембранны для получения пермеата (Рисунок 1). Но, в таком режиме проведения ультрафильтрации, на поверхности мембранны ретентат накапливается, снижая фильтрующую способность мембранны из-за загрязнения поверхности и пор мембранны. В данном случае требуется периодическая очистка мембранны. Тупиковый режим прост по конструкции, но не в промышленной эксплуатации. Данный режим широко используется в научных лабораториях.

Поперечная (или) тангенциальная фильтрация: поток исходных материалов движется тангенциально поверхности мембранны (Рисунок 1), ретентат удаляется с той же стороны мембранны, тогда как поток пермеата собирается с другой стороны мембранны. Этот поток уменьшает загрязнение поверхности мембранны или накопление твердых частиц на поверхности мембранны. Это более энергоемко, и, следовательно, более затратно, но большая эффективность уравновешивает эти недостатки.

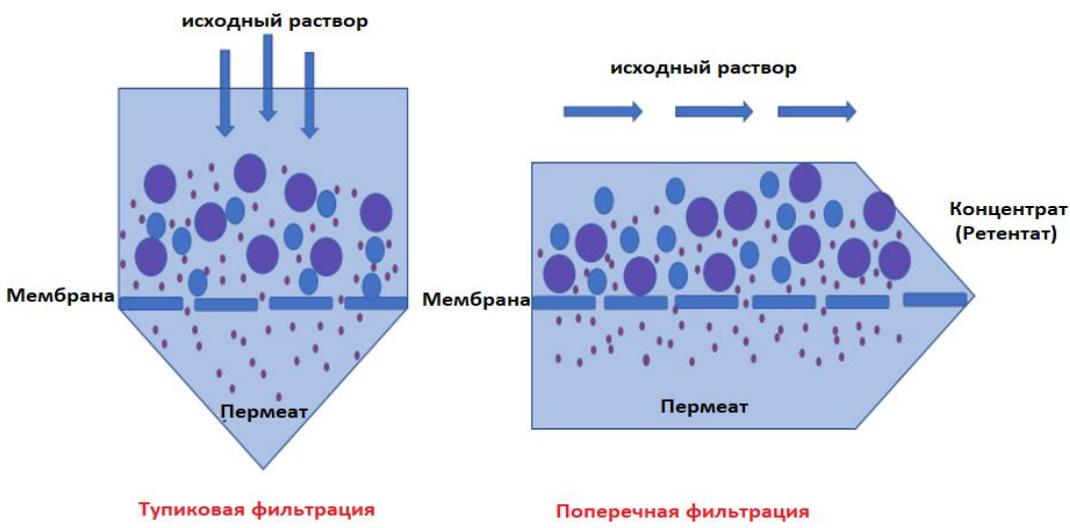


Рисунок 1. Схема тупиковой и поперечной фильтрации с использованием плоских мембран.

В настоящее время промышленное применение ультрафильтрации становится все более значительным и востребованным. Ультрафильтрация используется для контроля за загрязнением промышленных отходов, биологических макромолекул, масляных эмульсий, медицинских терапевтических средств, очистки сточных вод, а также коллоидных сусpenзий краски [120,121].

Серьезной проблемой при проведении процесса ультрафильтрации является загрязнение мембраны (ее поверхности и забивки пор) [122]. Загрязнение мембраны невозможно полностью предотвратить, но существует ряд стратегий, которые позволяют существенно уменьшить загрязнение: правильно подобранная конфигурация модуля, материал мембраны, функционализация поверхности мембраны с целью увеличения ее гидрофильности. Процессы очистки мембраны можно разделить на физические, химические и биологические [123,124].

Самый надежный подход к созданию мембран, устойчивых к загрязнению — их модификация для увеличения гидрофильности поверхности мембраны [125]. Например, гидрофильность ультрафильтрационной мембранны из поликарилонитрила (ПАН) была увеличена путем прививки полиэтиленгликоля (ПЭГ). Такие мембранны имели низкую адсорбцию бычьего сывороточного альбумина (БСА), более высокий поток раствора белка, улучшенную степень восстановления потока и уменьшенное загрязнение мембраны в процессе ультрафильтрации белка [126]. Изучение влияния прививки на

ультрафильтрационные характеристики мембран было также выполнено для других полимерных материалов, таких как полиэфирсульфон (ПЭС) [127,128], полисульфон (ПС) [129] и поливинилиденфторид (ПВДФ) [130].

В дополнении к поверхностной привитой полимеризации было предложено множество методов для уменьшения загрязнения ультрафильтрационной мембранны во время разделения белков, таких как нанесение покрытий [131,132], химическая модификация и фотомодификация [133]. Мембрана ПЭС была модифицирована 2-метакрилоилоксиэтилфосфорилхолином (МФХ) [134]. В отличие от немодифицированной мембранны из ПЭС, уровень адсорбции БСА был значительно снижен на поверхности МФХ-модифицированной ПЭС мембранны. Амфи菲尔ный Плюроник Ф127 (ПЛ Ф127) в качестве модifikатора поверхности и порообразователя был добавлен в мембранны ПЭС [135]. С увеличением содержания Плюроника Ф127 гидрофильность поверхности мембранны ПЭС улучшилась, а общий поток и загрязнение значительно уменьшились. Было обнаружено, что после промывки эти мембранны обладают хорошей степенью восстановления потока.

В настоящее время существует множество работ по улучшению антифулинговых свойств ультрафильтрационных мембранны, в том числе с использованием модификаторов –фотокатализических частиц, таких как оксид титана [136], оксид цинка, а также наночастиц серебра для минимизации биологического загрязнения [137]. Также, в последние годы вызывают значительный интерес мембранны с заряженной поверхностью. Процесс разделения с использованием заряженных мембранны включает в себя разделение по размеру и заряду, а не просто по размеру. Для заряженных мембранны были получены улучшенные характеристики разделения (высокая селективность и производительность) по сравнению с незаряженными мембранными. Изменяя степень электростатического взаимодействия между заряженными белками и заряженной поверхностью для мембранны можно направленно повысить селективность процесса разделения, в частности, для белков [138–141].

Процесс ультрафильтрационного разделения схематично представлен на Рисунке 2.

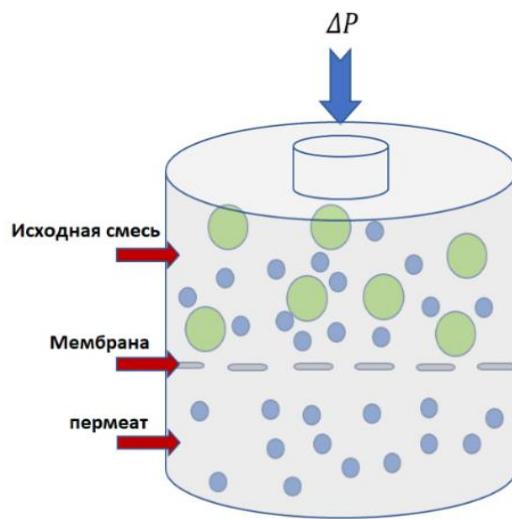


Рисунок 2. Схема разделения в процессе ультрафильтрации.

Раствор (исходная смесь) подается на поверхность полупроницаемой мембраны под действием движущей силы - давления. Растворитель и молекулы, которые по размеру меньше размера пор мембраны, проходят через мембрану, в то время как более крупные молекулы задерживаются и концентрируются в ретентате. Эффективность мембранных процессов ультрафильтрации характеризуется следующими параметрами: поток, коэффициент задержания и степень восстановления потока.

Поток (J) л/(м² ч) для мембран рассчитывается по следующему уравнению:

$$J = \frac{V}{A \cdot t}, \quad (3)$$

где V - объем пермеата (л), A - эффективная площадь (м²), t - интервал времени фильтрации (час).

Коэффициент задержания (R) характеризует селективные свойства мембраны и рассчитывается по уравнению:

$$R = \left(1 - \frac{c_f}{c_p}\right) \cdot 100\%, \quad (4)$$

где c_f - концентрация исходного раствора и c_p - концентрации пермеата.

Степень восстановления потока (FRR) позволяет оценить антифouлинговые свойства мембран (устойчивость к загрязнению) и рассчитывается по уравнению:

$$FRR = \left(\frac{J_R}{J_w}\right) \cdot 100\%, \quad (5)$$

где J_w - поток чистой воды до ультрафильтрационного эксперимента, а J_R - поток чистой воды после ультрафильтрационного эксперимента.

1.3.1. Мембранные технологии ультрафильтрации

В мембранных процессах важнейшей задачей является обеспечение высокой проницаемости с высоким уровнем задержания растворенных веществ и минимальными эксплуатационными затратами. Часто в качестве ультрафильтрационных мембран используются ассиметричные мембранны. Существует несколько исследований, направленных на повышение эффективности мембран: улучшение антифouлинговых свойств, увеличение механической прочности и устойчивости к химическим веществам. Некоторые минеральные или керамические материалы были использованы для приготовления пористых или микропористых мембран. Однако, в основном используются полимерные мембранны [142,143]. После того, как Reid и Breton разработали первый целлюлозный и нецеллюлозный мембранный материал в конце 1959 года [144], были произведены различные материалы, чтобы повысить производительность мембранный фильтрации. Однако, есть лишь несколько мембран, которые можно применять в коммерческих целях [145–148]. Только некоторые материалы обладают такими химическими свойствами и структурой, которые позволяют использовать их в промышленных мембранных процессах. В качестве матриц для разработки ультрафильтрационных мембран используют различные полимерные материалы:

1) Гидрофильные полимеры, такие как полиэтиленоксид (ПЭО), поливинилбутиради (ПВБ), поливинилхлорид (ПВХ), полиакриловая кислота (ПАК), полиакрилонитрил (ПАН), поливинилацетат (ПВАц), полиамид (ПА), поливиниловый спирт (ПВС), поли-*p*-гидроксистирол (ПГС), целлюлоза и ее производные (карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), триацетат целлюлозы (ТАЦ), пропионат ацетата целлюлозы (ПАЦ), бутират ацетата целлюлозы (БАЦ), нитрат целлюлозы (НЦ), пропионат целлюлозы (ПЦ), этилцеллюлоза (ЭЦ)).

2) Гидрофобные полимеры, такие как полисульфон (ПСФ), полиэфирсульфон (ПЭС), поливинилиденфторид (ПВДФ), поликарбонат (ПК), полипропилен (ПП), полиметилметакрилат (ПММА), полифениленсульфид (ПФС),

политетрафторэтилен (ПТФЭ), силикон, полиэтилен (ПЭ), полифениленоксид (ПФО), полистирол (ПС).

1.3.2. Ультрафильтрационные мембранные из поли-м-фениленизофтalamida

Мембранны на основе полиамидов чрезвычайно эффективны и производительны для ультрафильтрации растворов белков среди многих гидрофильных полимеров [149,150]. Поли-м-фениленизофтalamид (ПА) обладает хорошими механическими свойствами и высокой термостабильностью [151]. Температура стеклования полиамида (T_g) составляет до 558 К, что обеспечивает высокую жесткость цепей необходимую для высокопористых мембран.

Однако, мембранны из полифениленизофтalamida имеют низкую антифоулинговую стабильность в ультрафильтрации [152,153], поэтому применяются различные способы модификации для улучшения транспортных и антифоулинговых свойств ПА мембран. Например, было исследовано влияние оксида графена (ГО) на эффективность разделения бычьего сывороточного альбумина (БСА) для ультрафильтрационной мембранны ПА [154]. В результате коэффициент задержания мембранны по отношению к БСА снизился с 95,79 % для чистого ПА до 93,51 % для ПА, модифицированного 0,1 масс. % ГО, так как введение ГО привело к увеличению количества и размера пор на поверхности мембранны ПА. Дальнейшее увеличение содержания ГО до 0,15 и 0,20 масс. % привело к увеличению коэффициента задержания до 94,16 и 94,83 %, соответственно, в связи с увеличением гидрофильных групп ГО на поверхности мембранны. Так же было отмечено увеличение потока чистой воды, коэффициентов загрязнения при введении до 0,1 масс. % ГО, в то время как дальнейшее увеличение ГО приводило к снижению этих транспортных характеристик. Таким образом, оптимальными транспортными характеристиками обладала ПА мембрана, модифицированная 0,1 масс.% ГО: коэффициент задержания БСА 93,5 %, степень восстановления потока 88,9% и поток чистой воды 323,3 л/(м²ч).

В работе [155] в матрицу ПА вводили 0,5-3 масс.% полиэтиленгликоля (ПЭГ) и 4 масс.% хлорида лития (LiCl) и изучали транспортные свойства разработанных мембран в процессе ультрафильтрации водного раствора бычьего сывороточного альбумина (БСА). Установлено, что коэффициент задержания БСА для мембранны

снижается с 93 до 81 % при увеличении содержания ПЭГ от 0 до 2 масс. % в матрице ПА. Кроме того, поток для мембранны из чистого ПА без ПЭГ составлял 213,8 л/(м²ч). Увеличение концентрации ПЭГ в матрице мембранны с 0,5 до 2 масс. % привело к увеличению потока с 223,7 до 276,3 л/(м²ч), соответственно. Дальнейшее увеличение содержания ПЭГ (2,5 и 3 масс. %) привело к снижению потока до 266,4 и 233,5 л/(м²ч), соответственно.

В работе [156] был использован метод инверсии фаз для разработки ультрафильтрационных ПА мембранны с различным радиусом пор (6,58 нм, 6,84 нм и 9,28 нм). При 80 °C 12 г ПА растворяли в 88 г смеси растворителей (диметилацетамид (ДМА)/ диметилформамид (ДМФ)/глицерин - 1/1/0,8 масс.%) в течение 6 часов. Затем этот раствор наносили на стеклянную подложку и погружали в осадительную ванну при 30 °C, 50 °C или 70 °C. Производительность мембранны изучалась в процессе ультрафильтрации БСА. Было обнаружено, что проницаемость увеличилась с 2·10⁻⁹ до 4·10⁻⁹ м/(с Па) при повышении температуры осадительной ванны с 30 °C до 70 °C.

1.4. Нанофильтрация как метод разделения и концентрирования жидких смесей

Нанофильтрация — это баромембранный метод, который применяется для удаления различных ионов, а также молекул с молекулярной массой 200–1000 г/моль. Размер пор в нанофильтрационных мембранных обычно составляет 1–10 нм, что меньше, чем поры в ультрафильтрационных мембранных, и несколько больше, чем поры в мембранных обратного осмоса. Нанофильтрация широко используется в различных областях промышленности, в том числе для очистки воды и сточных вод, в биотехнологической, фармацевтической, пищевой промышленностях и др.

Использование нанофильтрации для очистки сточных вод значительно увеличивалось в последние годы [157]. В промышленности тяжелые металлы являются главным источником загрязнения. Свинец (Pb^{2+}), никель (Ni^{2+}), цинк (Zn^{2+}), медь (Cu^{2+}), железо (Fe^{2+}) и марганец (Mn^{2+}) относятся к числу наиболее вредных ионов тяжелых металлов в сточных водах, которые чрезвычайно ядовиты даже при низких концентрациях [158]. В литературе описаны работы, в которых

нанофильтрацию использовали для удаления ионов тяжелых металлов, таких как свинец и никель, из сточных вод [159–167].

Mohammad R. и др. [168] разработали нанофильтрационную мембрану с положительным зарядом поверхности для задержания тяжелых металлов. Была разработана ассиметричная мембрана из полиэфирсульфона (ПЭС), на поверхность которой были нанесены многослойные углеродные нанотрубки с привитым этилендиамином (ЭД) (ЭД-g-МУНТ). Для разработанной мембранны были получены высокие коэффициенты задержания: Zn (96,7 %) > Mg (95,01 %) > Cd (92,4 %) > Cu (91,9 %) > Ca (91,3 %) > Ni (90,7 %) > Pb (90,5 %). Кроме того, по сравнению с чистой мембраной ПЭС, поток чистой воды разработанных мембран увеличился на 122% и составил 80,5 л/(м²ч). В работе [169] Samaneh B. и др. разработали нанофильтрационные мембранны на основе полиэфиримида (ПЭИм) методом инверсии фаз. Было изучено влияние модифицированного оксида графена (м-ГО) и нанопластин функционализированного оксида графена (ГО) на эффективность разделения и загрязнения мембран. При сравнении мембран со мешанной матрицей ПЭИм/м-ГО и ПЭИм/ГО с мембранными из чистого ПЭИм, модифицированные мембранны показали значительно улучшенные характеристики разделения и антифouлинговые свойства. МСМ с 0,001 масс. % м-ГО имела наибольший поток чистой воды (74,77 л/(м²ч)), тогда как для мембранны ПЭИм/ГО – 51,06 л/(м² ч), а для исходной мембраны – 17,63 л/(м² ч) при давление 4,5 бар.

Для удаления ионов Cu(II) и Pb(II) из водного раствора, Minh Trang Hoang и др. [170] разработали нанофильтрационную мембрану путем межфазной полимеризации между полиэтиленимином (ПЭИ) и тримезоилхлоридом (TMX) с включением наночастиц целлюлозы. По сравнению с исходной мембраной проницаемость по воде мембран увеличилась на 70 % при добавлении 5,5 мкг/см² наночастиц целлюлозы. Мембранны также показали высокую эффективность удаления ионов тяжелых металлов (коэффициенты задержания для CuSO₄ 98,0%, CuCl₂ 96,5% и PbCl₂ 90,8%).

Эффективность нанофильтрации характеризуется следующими параметрами: удельная производительность, проницаемость, коэффициент задержания и коэффициент концентрирования.

Удельная производительность (J , (кг/(м²ч))) рассчитывается следующим уравнением:

$$J = \frac{m}{A \cdot t}, \quad (6)$$

где m – масса пермеата (кг), A – эффективная площадь поверхности мембраны (м²), t – время (ч).

Проницаемость (L , кг/(м² ч атм)) рассчитывается по следующей формуле [171]:

$$L = \frac{J}{\Delta P} = \frac{m}{A \cdot t \cdot \Delta P} \quad (7)$$

где ΔP – давление (атм), A – эффективная площадь поверхности мембраны (м²), m – масса пермеата (кг), t – время (ч).

Коэффициент задержания (R) рассчитывается по следующей формуле:

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f} \right) \cdot 100 \%, \quad (8)$$

где C_p – концентрация пермеата, а C_f – концентрация исходной смеси.

Коэффициент концентрирования (K) рассчитывается по следующей формуле:

$$K = \left(\frac{C_{conc}}{C_f} \right) \cdot 100\%, \quad (9)$$

где C_{conc} – концентрация концентрата, C_f – концентрация исходной смеси.

1.4.1. Мембранные технологии

В нанофильтрации применяются как незаряженные, так и заряженные мембранны. Но для эффективного удаления ионов тяжелых металлов предпочтение отдается заряженным мембранам, так как поверхность мембраны может эффективнее участвовать для задерживания заряженных веществ [172]. Полимерные нанофильтрационные мембранны широко используются в промышленности для очистки воды от ионов тяжелых металлов благодаря их высокой проницаемости и селективности [173]. Для нанофильтрационных мембран обычно используются следующие полимерные материалы: целлюлоза, полисульфон (ПСФ), полиэфирсульфон (ПЭС), полиамид (ПА), поливиниловый спирт (ПВС), поливинилиденфторид (ПВДФ), хитозан или хитин, полиэфирсульфонкетон (ПЭСК). Среди доступных коммерческих нанофильтрационных мембран можно

назвать SelRO MPF-34 (Koch), N30F (Microdyn-Nadir), G-5 (GE) (Osmonics), NTR-7470 (Nitto-Denko) и GR95PP (DSS) и др. [174].

Для производства нанофильтрационной мембранны с высокой разделительной способностью в исследовании Qin и др. [175] в качестве мембранного материала использовался пиперазин-этилендиамин (ПИП-ЭДА). Разработанная нанофильтрационная мембрана ПИП-ЭДА продемонстрировала превосходный коэффициент задержания (>94 %) 1-нафтиламин-3,6,8-трисульфоновой кислоты (Т-кислоты), но низкий коэффициент задержания (36 %) сульфата аммония ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$).

Полиаминовые мембранны были созданы путем межфазной полимеризации полиэтиленимина (ПЭИ) и цианурхlorида на пористых подложках из ПЭС в работе Lee и др. [176]. pH-стабильность разработанных тонкопленочных композитных мембранны была выше, чем у мембранны ПА, приготовленных из ПЭИ и тримезоилхlorида (TMX). Значительное изменение коэффициента задержания солей вызвано гидролизом ПА мембранны при высоких значениях pH. Стабильные значения коэффициентов задержания солей и молекулярно-массовой отсечки мембранны (MWCO) после пяти недель обработки мембранны при pH=1 и 13 подтвердили высокую устойчивость мембранны к нуклеофильной атаке, вызванной pH. По сравнению с ПА мембранны, полиаминовая мембрана имеет уменьшенную в 5 раз проницаемость, но коэффициент задержания хлорида натрия (NaCl) 65% ниже, что ниже чем у ПА мембранны (10 %).

1.4.2. Нанофильтрационные мембранны из поли-*m*-фениленизофтalamида

Полиамидные нанофильтрационные мембранны широко используются для разделения малых органических соединений и поливалентных ионов. Обычно нанофильтрационная ПА мембрана состоит из пористой подложки и тонкого селективного слоя из ПА, который обычно получают межфазной полимеризацией мономера амина и ацилхlorида. Тонкий слой ПА обеспечивает селективность и водопроницаемость. Однако, отсутствие высокопроницаемых мембранны с эффективным задержанием препятствует широкомасштабному внедрению нанофильтрационных мембранны из ПА. Для улучшения транспортных характеристик ПА мембранны применяются различные подходы [26,177,186–193,178–185].

Baoleerhu B. и др. [194] улучшили свойства нанофильтрационной мембранны ПА путем добавления цеолита Beta (β). Было получено, что поток чистой воды модифицированной мембранны достиг $81,22 \text{ л}/(\text{м}^2\text{ч})$ при $0,2 \text{ МПа}$, что более чем в два раза превышает поток исходной мембранны. В работе Hongli Z. и др. [195] для создания нанофильтрационной ПА мембранны использовалась межфазная полимеризация. Было показано, что мембрана ПА очень эффективно удаляет двухвалентные металлы (такие как Ca(II), Mg(II), Cd(II), Ni(II), Cu(II) и Pb(II)) из сильно загрязненной воды. Удалось достичь коэффициента задержания 100% для Cd(II) и 99,99% для Pb(II).

В настоящее время ведется большая работа по разработке положительно заряженных полиамидных мембран для нанофильтрации. Путем межфазной полимеризации полиэтиленимин (ПЭИ) был выбран Chiang и др. [196] в качестве мономера полиамина для создания положительно заряженных полиамидных нанофильтрационных мембран. 80 % MgCl_2 задерживалось мембранами при потоке чистой воды $9,4 \text{ л}/(\text{м}^2 \text{ ч}^1 \text{ бар})$. Для значительного улучшения разделительной способности положительно заряженных полиамидных нанофильтрационных мембран на основе ПЭИ в матрицу мембран были введены многослойные углеродные нанотрубки, модифицированные полидофамином [197]. В этом исследовании был достигнут общий поток чистой воды $15,3 \text{ л}/(\text{м}^2 \text{ ч бар})$ и коэффициент задержания 91,5% для MgCl_2 . Полиамидные нанофильтрационные мембранны с положительным зарядом также были получены путем изменения органического растворителя в процессе межфазной полимеризации. Из-за повышенной растворимости пиперазина (ПИП) в н-гексане коэффициент задержания CaCl_2 для мембранны увеличился примерно до 95,1 % при потоке чистой воды $12,7 \text{ л}/(\text{м}^2 \text{ ч бар})$ [198].

Другим успешным способом приготовления положительно заряженных полиамидных нанофильтрационных мембран является модификация поверхности [199]. Например, используя полигидроаминовый) дендример, привитый к поливолоконным мембранным из м-фенилендиамина/тримезоилхлорида, Zhu и др. [200] создали положительно заряженные полиамидные нанофильтрационные мембранны для удаления ионов тяжелых металлов. Было получено, что мембранны

имеют коэффициент задержания до 99 % при потоке чистой воды 3,6 л/(м² ч бар) для большинства двухвалентных катионов.

1.5. Мембранны со смешанной матрицей «полимер/Плюроник Ф127»

Разработка гибридной мембранны путем смещивания двух или более полностью совместимых полимеров в различных соотношениях концентраций стала многообещающим способом улучшения характеристик полимерной мембранны [201,202]. Этот способ модификации позволяет получать мембранны с заданными характеристиками в зависимости от полимерной смеси [203–205].

Одним из наиболее привлекательных полимеров, используемых для создания МСМ, является блок-сополимер полипропиленгликоля и полиэтиленгликоля (Плюроник, Полоксамер, Тетроник) из-за сродства по различным показателям полиэтилена и полипропилена к воде (то есть из-за его амифильной природы). Это приводит к хорошему диспергированию блок-сополимера в различных мембранных матрицах и повышению гидрофильности мембранны [206].

На основе гидрофильно-липофильного баланса и высокой молекулярной массы, Плюроник Ф127 является наиболее распространенным сополимером таких полимеров. Плюроник Ф127 представляет собой неионное поверхностно-активное вещество, симметричный трехблочный сополимер, состоящий из центрального гидрофобного блока полипропиленоксида (ППО), окруженного двумя гидрофильными блоками полиэтиленоксида (ПЭО) (Рисунок 3), что обеспечивает его гидрофильность [207,208]. Плюроник Ф127 получают путем конденсации оксида пропилена и оксида этилена. В холодной воде Плюроник Ф127 более растворим, чем в горячей, из-за повышенной сольватации и водородной связи при более низких температурах [209]. Строение позволяет Плюронику Ф127 взаимодействовать с гидрофобными поверхностями и биологическими мембранными [210]. Сегменты гидрофобного полипропиленоксида (ППО) в составе Плюроника Ф127 обеспечивают сополимеры Плюроника, прочно прикрепленные к полимерной матрице. В противоположность этому, гидрофильные сегменты полиэтиленоксида (ПЭО) Плюроника Ф127 повышают гидрофильность поверхности мембранны.

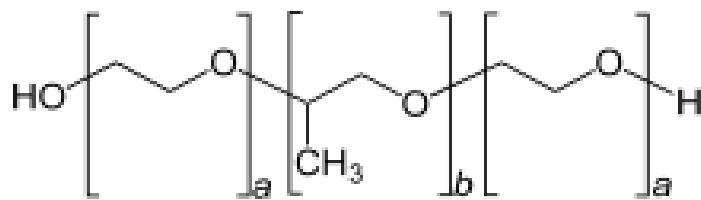


Рисунок 3. Химическая структура Плюроника Ф127 (оксид этилена (а), оксида пропилена (б)).

Плюроник также может быть использован в качестве порообразователя при введении в полимер в достаточном количестве для увеличения пор получаемых мембран и их пористости [135,211]. Например, при увеличении концентрации Плюроника Ф127 с 3,6 до 18 масс. % в полимерной матрице полиэфирсульфона (ПЭС) поры и поток воды мембран увеличиваются, в то время как необратимое закупоривание пор мембраны в результате адсорбции белка значительно снижается [135]. Двойные функции Плюроника в качестве порообразователя и модификатора поверхности делают его перспективным для разработки мембран.

1.5.1. Первапорационные мембранны

Полимерная смесь представляет собой комбинацию по меньшей мере двух полимеров (связанных не ковалентно) для получения нового композиционного материала с улучшенными свойствами. Полимерные смеси могут быть разделены на три группы [212]:

- (1) Гомогенная смесь: это смесь, в которой два (или более) полимера с аналогичными химическими структурами смешиваются на молекулярном уровне для всех соотношений, в результате чего получается одна смесь с температурой стеклования с однофазной структурой;
- (2) Гетерогенная смесь: это смесь, в которой две (или более) составляющих полимера не смешиваются и существуют в отдельных фазах, а также наблюдаются две различные температуры стеклования;
- (3) Совместимая смесь: это смесь, в которой два (или более) компонента проявляют макроскопически гомогенные физические свойства из-за достаточно сильного взаимодействия между компонентами полимеров.

Гомогенные смеси в первую очередь рассматриваются как возможные материалы для приготовления первапорационных мембран. Использование ПЭС-

Плюроник Ф127 мембран для разделения тиофена от н-октана в процессе первапорации является наглядным примером этого типа модификации. Гидрофобные сегменты полипропиленоксида (ППО) в Плюронике Ф127 обеспечивают прочное прикрепление Плюроника Ф127 к полимерной матрице, в то время как гидрофильные сегменты полиэтиленоксида (ПЭО) увеличивают гидрофильность поверхности мембранны.

Несмотря на достаточное количество исследований, в которых Плюроник Ф127 использовался для модификации ультрафильтрационных мембран (пористых), существует лишь несколько исследований, посвященных изучению первапорационных мембран (непористых), модифицированных Плюроником Ф127. Обзор литературы показывает, что только в двух исследованиях Плюроник Ф127 использовался с целью повышения производительности непористых (диффузионных) мембран в процессе первапорации [204,213].

Li и др. модифицировали диффузионные мембранны на основе полиэфирсульфона (ПЭС) [213] путем введения добавки Плюроника Ф127 в формовочный раствор для приготовления первапорационной мембранны. Влияние концентрации Плюроника Ф127 в матрице мембранны на производительность ПЭС-ПЛ Ф127 мембран была исследована в процессе первапорации для разделения тиофена от н-октана в зависимости от разницы их растворимости в воде. Было показано, что мембранны ПЭС-ПЛ Ф127, содержащие 60 масс. % Плюроника Ф127, с толщиной около 200 мкм обеспечивают максимальную удельную производительность ($3,10 \text{ кг}/(\text{м}^2 \text{ ч})$) и фактор разделения (3,50) при первапорации исходной смеси с содержанием серы 500 мг/л при 30°C , по сравнению с удельной производительностью около $0,3 \text{ кг}/(\text{м}^2 \text{ ч})$ и фактором разделения 1 для немодифицированной мембранны из ПЭС. Это связано с тем, что гидрофильные сегменты (ПЭО) в верхнем слое препятствуют проникновению октана через мембрану. Кроме того, более компактная и бездефектная структура немодифицированной мембранны делает её менее проницаемой и менее селективной.

1.5.2. Ультрафильтрационные мембранны

Плюроник Ф127 использовался в различных исследованиях для разработки пористых мембран в качестве порообразователя и гидрофильного модификатора

поверхности полимеров. Такие полимеры, как полисульфон (ПСФ) [214], ацетат целлюлозы (АЦ) [215], полиамидимид (ПАИ) [216], поливинилхлорид (ПВХ) [217,218], полиэтиленимин (ПЭИ) [219], полиэфирсульфон (ПЭС) [135,220–223] и др. были модифицированы Плюроником Ф127, и свойства гибридных мембран на основе этих композитов значительно улучшились (более высокая гидрофильность, антифулинговые свойства, равномерное распределение пор, более высокая селективность и проницаемость).

Как правило, модификация полимерной мембранны Плюроником Ф127 осуществляется путем введения добавки в формовочный раствор [206,215,217,224–230]. Введение Плюроника в формовочный полимерный раствор и создание мембран приводит к увеличению гидрофильности, производительности и повышению устойчивости к загрязнению полимерных пористых мембран на основе полиэфиримида (ПЭИ), полиэфирсульфона (ПЭС), ацетата целлюлозы (АЦ), полисульфона (ПСА), поливинилбутираля, поливинилхлорида (ПВХ), поливинилиденфторида (ПВДФ), полиакрилонитрила (ПАН) [206,215,217,225–228].

Было изучено влияние Плюроника Ф127 на характеристики мембран из ПСФ и сульфированного полиэфиркетона [229]. Было показано, что добавление 5,5 масс. % Плюроника Ф127 в ПСФ мембранию привело к увеличению удельной производительности по воде с $340 \text{ л}/(\text{м}^2\cdot\text{ч})$ до $540 \text{ л}/(\text{м}^2\cdot\text{ч})$ и увеличению степени восстановления потока (FRR) с 55% до 75% [229]. А. Venault и др. отметили, что мембранны ПСФ-Плюроник Ф108, полученные методом инверсии фаз (осаждение с помощью испарения растворителя) (VIPS) [224], отличаются по структуре и эффективности от мембран, полученных методом инверсии фаз (осаждение путем погружения (NIPS)). Но угол смачивания падает ниже 60° , независимо от метода подготовки мембранны и способа добавления Плюроника Ф108 в формовочный раствор.

1.5.3. Нанофильтрационные мембранны

Гидрофобные нанофильтрационные мембранны более подвержены загрязнению из-за повышенной аффинности связывания гидрофобных молекул, таких как кислоты, фураны и моносахарины, в лигноцеллюлозном гидролизате [231], что вызывает закупоривание пор мембранны. Повышение гидрофильности

мембран является эффективной стратегией улучшения характеристик мембран. Поэтому было разработано множество стратегий модификации поверхности для повышения гидрофильтрационных мембран и, следовательно, улучшения ее способности препятствовать загрязнению. Примеры этих методов включают смешивание, аддитивное сшивание, прививку, покрытие, УФ-облучение и функционализацию мембранных [232,233]. Загрязнение нанофильтрационных мембран можно уменьшить, используя полимерную мембрану, модифицированную Плюроником Ф127, который отличается от других сополимеров (ПВП и ПЭГ). Исключительные порообразующие и поверхностно-активные свойства Плюроника Ф127 делают его перспективным для улучшения характеристик нанофильтрационных мембран [211].

Faneer и др. [234] изучали эффект добавления 5 масс.% наночастиц диоксида кремния (SiO_2) и 1,7 масс.% Плюроника Ф127 в ПЭС мембрану при нанофильтрации раствора смешанного ксилита. Согласно результатам исследования, по сравнению с мембранами из чистого ПЭС модификация мембран привела к максимальному потоку ксилита и превосходной устойчивости к загрязнению. Поток увеличился с 24,56 до 59,14 л/($\text{м}^2 \text{ ч}$) для ПЭС/ SiO_2 мембранны при 4 бар. Для мембранны ПЭС/Плюроник Ф127 поток увеличился с 24,56 до 70,3 л/($\text{м}^2 \text{ ч}$). Коэффициенты задержания мембран из чистого ПЭС, ПЭС/Плюроник Ф127 и ПЭС/ SiO_2 составили 87,9 %, 80,6 % и 79,8 %, соответственно.

Были разработаны и изучены нанофильтрационные Плюроник Ф127/полиэфирсульфон (ПЭС) мембранны [235]. Было показано, что добавление Плюроника Ф127 в матрицу мембранны ПЭС значительно снижает усадку мембранны в процессе сушки. Кроме того, все разработанные нанофильтрационные мембранны, приготовленные из Плюроника Ф127/ПЭС, могут полностью блокировать альциановый синий, молекулярная масса которого составляет 1299 г/моль. Кроме того, нанофильтрационная Плюроник Ф127/ПЭС мембрана имеет проницаемость воды 176,2 л/($\text{м}^2 \text{ ч МПа}$) при содержании Плюроник Ф127 2,88 масс.%. Также, нанофильтрационные Плюроник Ф127/ПЭС мембранны продемонстрировали сохранение коэффициента задержания альцианового синего на высоком уровне (более 95,7 %) после длительного погружения в раствор гипохлорита натрия.

Заключение к главе 1

На основании данных, представленных в литературном обзоре можно сделать вывод о том, что модификация Плюроником Ф127 различных полимерных материалов эффективна и актуальна вследствие того, что он может использоваться и как модификатор и как порообразователь для разработки полимерных мембран, приводящий к получению заданной структуры и функционализации поверхности мембран (задания определенного гидрофильно-гидрофобного баланса поверхности). Модификация плюроником известных мембранных материалов на основе поливинилового спирта и полифенилеизофталамида актуальна вследствие улучшения их физико-химических и транспортных характеристик с целью повышения эффективности и производительности мембранных процессов (первапорации, нанофильтрации и ультрафильтрации), которые являются альтернативными и актуальными методами разделения и концентрирования различных анализов в настоящее время.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Используемые реагенты и материалы

Поли-*m*-фениленизофтalamид (ПА, коммерческий образец Фенилон С2, лот. 12/2018, ООО «ЮНИПЛАСТ», г. Владимир, Россия) и поливиниловый спирт (ПВС, $M_w = 141$ кДа, сертификат анализа № 553041-3013, ЗАО «ЛенРеактив», г. Санкт-Петербург, Россия) были использованы в качестве мембранных материалов. Плюроник Ф127 - триблок-сополимер полиэтиленгликоля-полипропиленгликоля-полиэтиленгликоля (ПЭГ-ППГ-ПЭГ) (ПЛ Ф127, $M_w = 12,6$ кДа, отношение ПЭГ к ППГ 70:30, «Sigma-Aldrich», Сент-Луис, Миссури, США) был выбран в качестве модификатора для приготовления мембран, благодаря его амфифильной природе, а также в качестве порообразователя. Лавсан (полиэфирный нетканый материал, ЗАО «ЛенРеактив», г. Санкт-Петербург, Россия) использовали в качестве механической подложки для приготовления пористых ПА мембран (подложек). Коммерческую ультрафильтрационную мембрану из ароматического полисульфонамида (УПМ-20, размер пор 200 Å, «Владипор», г. Владимир, Россия) использовали в качестве пористой подложки для приготовления композиционных мембран с тонким селективным слоем из ПВС. Полиэтиленимин (ПЭИ, $M_w = 25$ кДа, 1,030 г/мл, «Sigma-Aldrich», Сент-Луис, Миссури, США) использовали для нанесения на ультрафильтрационные ПА мембранны для приготовления положительно заряженных нанофильтрационных мембран. Бычий сывороточный альбумин (БСА, $M_w = 68$ кДа, № A2244,0050: фракция альбумина V (рН 5,2), «PanReak AppliXim», г. Москва, Россия) и смазочно-охлаждающая жидкость (СОЖ, Виттол-297, плотность менее 920 кг/м³ при 20 °C, «СЕРВОВИТ», г. Минск, Беларусь) были использованы в качестве загрязнителей в ультрафильтрационных экспериментах для исследования производительности и антифоулинговых свойств пористых ПА мембран. N,N-диметилацетамид (DMA) (в качестве растворителя ПА), LiCl (для стабилизации раствора ПА), малеиновая кислота (МК) (в качестве сшивающего агента), метанол, толуол и изопропанол (ИПС) были приобретены в компании «Вектон» (г. Санкт-Петербург, Россия) и использовались без дополнительной обработки.

2.2. Методика приготовления композитов и мембран на их основе

2.2.1. Поли-м-фениленизофтalamид/Плюроник Ф127 для ультрафильтрации

Ультрафильтрационные пористые мембранны из ПА были приготовлены следующим образом: ПА растворяли в охлажденном ДМА, содержащем ~0,7 масс. % LiCl, с получением 12, 15, 17 и 20 масс. % растворов полимера и оставляли на 4 дня при -5 °C. Пористые мембранны были приготовлены методом инверсии фаз (осаждение путем погружения (NIPS)): раствор ПА наносили на стеклянную пластину (с фиксированным лавсаном в случае подготовки подложки для первапорационных мембранны) и погружали в осадительную ванну с дистиллированной водой при 25 °C, где происходило формирование мембранны. Пористые мембранны (без лавсана) оставляли на 12 ч в дистиллированной воде для полной экстракции ДМА. Введение Плюроника Ф127 в ПА мембранны осуществляли путем добавления 5-20 масс. % Плюроника Ф127 по отношению к массе полимера в формовочные растворы при непрерывном перемешивании в течение 30 мин при комнатной температуре и с последующей обработкой ультразвуком в течение 20 мин. Максимальное содержание Плюроника Ф127 в формовочном растворе составляло 20 масс. %, так как дальнейшее увеличение его концентрации приводило к ухудшению механической прочности мембранны и низкому диспергированию Плюроника Ф127 в матрице мембранны.

2.2.2. Поли-м-фениленизофтalamид/Плюроник Ф127 мембранны для первапорации

Первапорационные диффузионные мембранны из ПА готовили следующим образом: ПА растворяли в охлажденном ДМА, содержащем ~0,7 масс. % LiCl, с получением 8 масс. % раствора полимера и оставляли на 4 дня при -5 °C. Приготовление композитов ПА-ПЛ Ф127 осуществляли путем добавления рассчитанного количества Плюроник Ф127 (5-20 масс. % от массы полимера) в раствор ПА при перемешивании в течение 30 мин при комнатной температуре и последующей обработкой ультразвуком в течение 20 мин. Диффузионные мембранны из ПА и композитов ПА-ПЛ Ф127 были приготовлены путем отлива раствора на

чашки Петри с испарением растворителя в сушильном шкафу при 60 °С в течение 24 ч. Толщина мембранны, измеренная микрометром, составляла 40 ± 10 мкм.

2.2.3. Поливиниловый спирт/Плюроник Ф127 для первапорации

Первапорационные диффузионные мембранны на основе ПВС и ПВС-ПЛ Ф127 композитов толщиной 40 мкм были приготовлены следующим образом: 2 масс. % раствор ПВС, полученный путем растворения ПВС при 90 °С в течение 5 ч в воде с/без 35 масс. % МК (от массы ПВС) и ПЛ Ф127 (1-3 масс. % от массы ПВС), отливали в чашки Петри с последующим испарением растворителя в сушильном шкафу при 40 °С в течение 24 ч. Полученные мембранны на основе ПВС с МК прогревали при 110 °С в течение 120 мин для химической сшивки полимерных цепей. Концентрация Плюроника Ф127 ограничивалась 3 масс. % в матрице мембранны, так как более высокая концентрация модификатора приводила к ухудшению механических свойств мембранны и плохому диспергированию модификатора.

Первапорационные композиционные мембранны с тонким селективным слоем из ПВС и композита ПВС-ПЛ Ф127 были приготовлены путем нанесения 2 масс. % водного раствора ПВС с/без 35 масс. % МК (от массы ПВС) и Плюроника Ф127 (3 масс. % от массы ПВС) на поверхность пористых ультрафильтрационных мембранны (ПА приготовленного с использованием лавсана и УПМ-20), используемых в качестве подложек с последующим испарением растворителя при комнатной температуре в течение 24 часов. Композиционные мембранны, содержащие МК, также подвергали термообработке при 110 °С в течение 120 мин. Толщина тонкого селективного слоя композиционных мембранны была определена методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и составляла $1,5 \pm 0,3$ мкм.

2.2.4. Нанофильтрационные мембранны

Нанофильтрационные мембранны были приготовлены путем нанесения 7 масс. % водного раствора ПЭИ на пористую ультрафильтрационную мембранны ПА, приготовленную, как указано выше в разделе 2.2.1 из 17 масс. % раствора ПА без/с Плюроником Ф127 (10 и 15 масс. % по отношению к массе ПА) с последующим испарением растворителя при комнатной температуре в течение 24 ч.

2.3. Методы исследования

2.3.1. Инфракрасная спектроскопия

ИК спектроскопию использовали, чтобы исследовать взаимодействие полимеров с Плюроником Ф127 и изучить структурные особенности образца. ИК спектры мембран из ПА и ПВС, модифицированных Плюроником Ф127, получали при комнатной температуре (22 °C) на ИК спектрометре Bruker Tensor 27 («Bruker Daltonics», г. Бремен, Германия) в диапазоне 500–4000 см⁻¹ с разрешением 0,5 см⁻¹.

2.3.2. Ядерный магнитный резонанс

ЯМР-спектрометр Bruker Avance III 400 WB («Bruker Daltonics», г. Бремен, Германия) с 4-миллиметровым CP/MAS-зондом и магнитным полем 9,4 Тл использовали для регистрации структурных изменений в мембранах. Для ¹H и ¹³C ЯМР частота Лармора составляла 400,23 и 100,64 МГц, соответственно. Жидкий тетраметилсилан был использован в качестве внешнего эталона для ¹³C ЯМР. Образцы мембран загружали в 4-мм ротор из оксида циркония, который вращался с частотой 12,5 кГц. Спектры ЯМР {¹H}¹³C CP/MAS были записаны с 2048 сканами, временем контакта 10 мс и релаксацией 2 с. Мембранные из ПА и композита ПА-Плюроник Ф127 растворяли в дейтерированном N,N-диметилформамиде для проведения ¹H ЯМР-анализа. Спектры ¹H получали в стандартных 5-мм пробирках. Спектры протонов были получены с использованием задержки релаксации 7 с, угла импульса 90°, 16 сканирований и времени сбора данных 6,5 с. Химические сдвиги в протонных спектрах относили к сигналу N,N-диметилформамида ($\delta = 2,93$ м.д.).

2.3.3. Сканирующая электронная микроскопия

СЭМ-микроскоп Zeiss Merlin («Carl Zeiss SMT», г. Оберхохен, Германия) был использован при ускоряющем напряжении 1 кВ и токе пучка 100 пА для исследования внутренней и поверхностной морфологии разработанных непористых (диффузионных и композиционных) и пористых мембран. Для исследования структуры поперечного скола мембранные погружали на пять минут в жидкий азот, а затем разламывали перпендикулярно поверхности.

2.3.4. Исследование углов смачивания

Для исследования изменения поверхностных свойств разработанных мембран в результате их модификации [236] проводили измерение углов смачивания водой на поверхности непористых мембран (диффузионных и композиционных) методом лежащей капли на приборе Гониометр ЛК-1 (ООО НПК «Открытая наука», г. Красногорск, Россия) с программным обеспечением DropShape (ООО НПК «Открытая наука», г. Красногорск, Россия) для анализа полученных результатов. Перед измерениями мембранны выдерживали в вакуумном шкафу 7 дней при 60 °C для удаления остаточного растворителя.

2.3.5 Атомно-силовая микроскопия

Для исследования топографии поверхности разработанных мембран использовался атомно-силовой микроскоп “NT-MDT” NTegra Maximus («NT-MDT Spectrum Instruments», г. Москва, Россия) в режиме постукивания и со стандартными кремниевыми кантилеверами с жесткостью 15 Нм⁻¹.

2.3.6. Исследование равновесного набухания

Степень равновесного набухания диффузионных мембран из ПА и ПВС и их композитов с Плюроником Ф127 была изучена гравиметрическим методом при 22 °C. Пленки известной массы были погружены в растворители (метанол, толуол) или смесь (разделяемая вода/ИПС смесь) и ежедневно взвешивали до постоянной массы. Мембранны выдерживали 24 часа в сушильном шкафу при 40 °C, после чего определяли их массу для оценки остаточного растворителя в матрице. Высокая степень остаточного растворителя DMA была отмечена в мембранны на основе ПА [237]. Степень равновесного набухания (S) рассчитывали по следующему уравнению:

$$S = S_0 + S_R, \quad (10)$$

где S_R - относительное количество остаточного растворителя, диффундировавшего из полимерной пленки, а S_0 - изменение массы мембранны, погруженной в исходную смесь. S_R и S_0 можно рассчитать по следующему уравнению [237]:

$$S_0 = \left(\frac{m - m_0}{m_p} \right) \cdot 100\%, \quad (11)$$

$$S_R = \left(\frac{m_0 - m_p}{m_p} \right) \cdot 100\%, \quad (12)$$

где m - масса образца после набухания, m_0 - исходная масса сухого образца, m_p - масса образца после эксперимента по набуханию и сушки.

2.3.7. Методика первапорационного эксперимента

Транспортные свойства разработанных непористых (диффузионных и композиционных) мембран из ПВС и ПА исследовали при первапорационном разделении смесей вода/изопропанол и метанол/толуол, соответственно, в стационарном режиме при комнатной температуре (22°C) с использованием лабораторной ячейки с эффективной площадью мембранны $9,61 \text{ см}^2$ при перемешивании и с остаточным давлением под мембраной $<10^{-1} \text{ мм рт.ст.}$ (Рисунок 4). Пермеат собирали и конденсировали в стеклянной ловушке, охлаждаемой жидким азотом. Первапорационные эксперименты повторяли в одинаковых условиях не менее трех раз и усредняли.

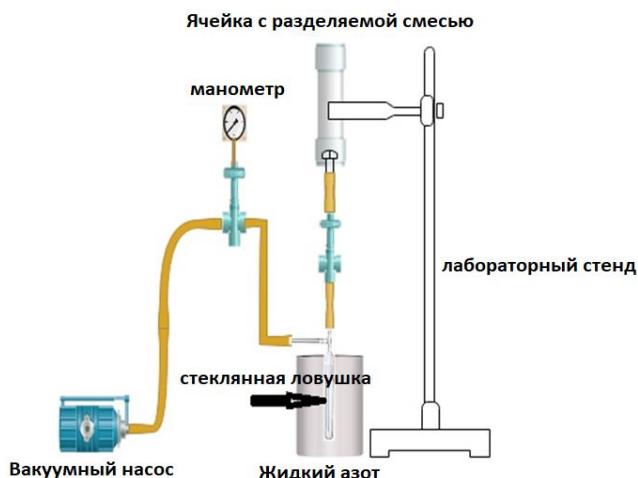


Рисунок 4. Схема первапорационной установки [238].

Производительность метода первапорации была представлена через такие параметры, как удельная производительность (J) и фактор разделения (β), рассчитанные по представленным в разделе 1.2.1 уравнениям (1, 2), содержание компонентов в пермеате и коэффициент концентрирования (K), рассчитанный с использованием уравнения (9) в разделе 1.4.1.

2.3.8. Методика ультрафильтрационного эксперимента

Транспортные свойства пористых мембран на основе ПА были изучены при ультрафильтрации с использованием сконструированной фильтрационной ячейки с перемешиванием с эффективной площадью мембранны 28,26 см² при комнатной температуре (22 °C) и трансмембранным давлении 1 бар (Рисунок 5). Мембранны предварительно кондиционировали в процессе ультрафильтрации путем пропускания дистиллированной воды под давлением 1 бар в течение 1 часа. Характеристики ультрафильтрационных мембран (транспортные и антифоулинговые свойства) определяли по потоку чистой воды (J_w), потоку загрязнителя (J), коэффициенту задержания (R) и степени восстановления потока (FRR), рассчитываемым по уравнениям (3-5), представленным в разделе 1.3.1., и коэффициенту концентрирования (K), рассчитанному с использованием уравнения (9) в разделе 1.4.1. Бычий сывороточный альбумин (БСА) (0,5 масс. % раствора в фосфатном буфере (pH = 7)) и эмульсия смазочно-охлаждающей жидкости (СОЖ, Виттол-297) в воде (5 масс. %) использовали в качестве загрязнителей в процессе ультрафильтрации для оценки антифоулинговых свойств разработанных пористых мембран.



Рисунок 5. Схема фильтрационной установки [238].

2.3.9. Методика нанофильтрационного эксперимента

Транспортные свойства разработанных нанофильтрационных мембран были изучены в процессе нанофильтрации модельного раствора тяжелых металлов (Cu²⁺,

Pb^{2+} , Cd^{2+}) в лабораторной тупиковой ячейке при перемешивании с эффективной площадью мембранны 10^{-3} м^2 с подаваемым на мембрану давлением до 20 атм при комнатной температуре (22°C) (Рисунок 6). Пермеат собирали на протяжении различного времени, чтобы получить минимальный объем 5 мл. Для приготовления исходной смеси для нанофильтрационных экспериментов были выбраны растворимые в воде нитраты ионов тяжелых металлов ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$), которые готовили растворением 50 мг/л каждой соли в воде при постоянном перемешивании.



Рисунок 6. Схема нанофильтрационной установки.

Производительность нанофильтрационных мембран определялась по проницаемости (L), коэффициенту задержания (R) и коэффициенту концентрирования (K) с использованием уравнений (7-9), представленных в разделе 1.4.1.

2.3.10. Газохроматографический анализ

Состав исходной смеси и пермеата были изучены с помощью газовой хроматографии с использованием хроматографа Хроматэк Кристалл 5000.2 («Хроматэк», г. Нижний Новгород, Россия) с детектором по теплопроводности (катарометром) и колонками «Hayesep R» и 15% SE-30 («Хроматэк», г. Нижний Новгород, Россия). В качестве газа-носителя использовался гелий. В процессе анализа хроматограммы снимались 3-5 раз, затем полученные значения усреднялись.

2.3.11. Спектрофотометрический анализ

Содержание БСА и СОЖ в исходной смеси и пермеате анализировали спектрофотометрическим методом с использованием спектрофотометра ПЭ-5400УФ при длине волны 280 и 500 нм, соответственно. Для смазочно-охлаждающей жидкости длина волны 500 нм была выбрана экспериментально путем исследования растворов с различной концентрацией СОЖ при различных длинах волн от 190 до 1000 нм.

2.3.12. Инверсионная вольтамперометрия

Содержание ионов металлов (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}) в исходной смеси, пермеате и концентрате изучали методом инверсионной вольтамперометрии с использованием вольтамперометрического анализатора ТА-4 с хлорсеребряными электродами в качестве вспомогательного и электрода сравнения и ртутным пленочным электродом в качестве рабочего. Одновременно с одной пробой пермеата было проведено не менее 3 параллельных измерений.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Изучение первапорационных мембран из поли-м-фениленизофтalamида, модифицированного Плюроником Ф127

Полифениленизофтalamид (ПА) (Рисунок 7) - хороший мембранный материал благодаря его высокой химической стойкости к значительному числу органических растворителей, хорошей механической и термической стойкости, жесткой структуре, диэлектрическим свойствам, пленкообразующей способности и экономической доступности [239].

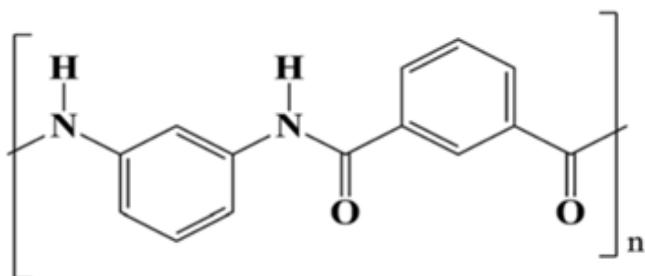


Рисунок 7. Структура поли-м-фениленизофтalamида.

Однако, несмотря на отмеченные выше преимущества ПА, их недостаточно для эффективного разделения жидких смесей в промышленных процессах. Поэтому в данной работе Плюроник Ф127 использовали в качестве модификатора для улучшения транспортных и физико-химических свойств мембран из ПА.

3.1.1. Транспортные характеристики

Разработанные диффузионные мембранны из ПА и композитов ПА-ПЛ Ф127 исследовали при первапорационном разделении азетропной смеси толуол/метанол (28/72 масс. %) при комнатной температуре. Метанол широко используется в нефтяной промышленности и в качестве растворителя в процессе экстракции толуола. Однако, разделение метанола от его смеси с толуолом традиционными методами разделения (экстракция, дистилляция, кристаллизация, адсорбция, и т.д.) затруднено из-за наличия азеотропа с толуолом (72 масс. % метанола, 28 масс. % толуола). Эта проблема может быть легко решена путем первапорационного разделения с использованием ПА мембран, селективных к метанолу. Транспортные свойства, такие как содержание метанола в пермеате, фактор разделения, нормализованная удельная производительность и коэффициент концентрирования

для разработанных мембран из ПА и композитов ПА-ПЛ Ф127 (5-20 масс.%) в процессе первапорационного разделении азеотропной смеси толуол/метанол (28/72 масс. %) представлены на Рисунках 8 и 9.

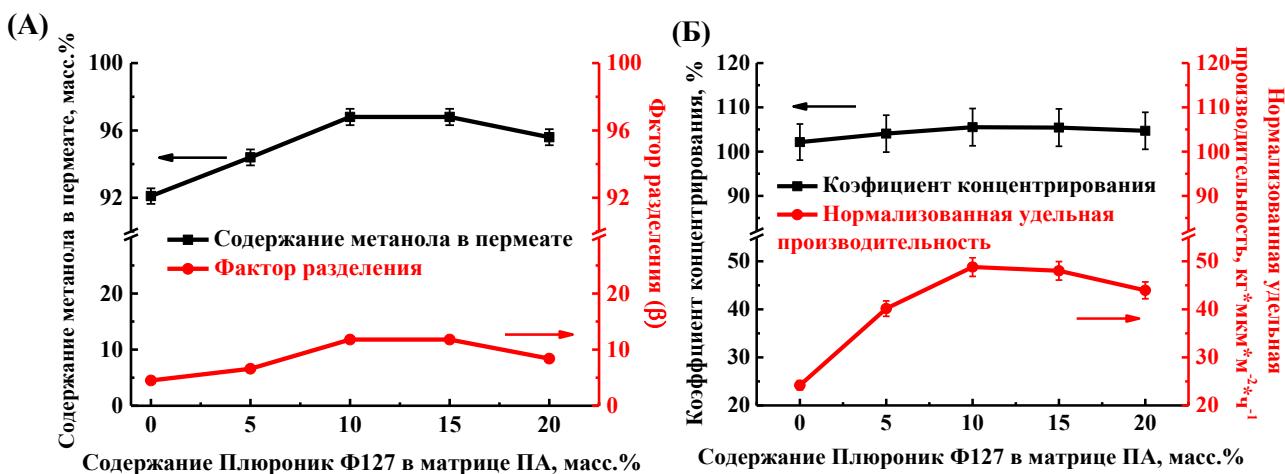


Рисунок 8. Зависимость (А) содержания метанола в пермеате и фактор разделяния (β) и (Б) нормализованной удельной производительности и коэффициента концентрирования от содержания Плюроника Ф127 в матрице ПА в процессе первапорации азеотропной смеси метанол/толуол (72/28 масс. %) [239].

Было получено, что все мембранны высокоселективны к метанолу (более 92 масс.% в пермеате) (Рисунок 8 (А)). Содержание метанола в пермеате увеличилось с 92 до 97 масс. % с увеличением содержания Плюроника Ф127 в матрице мембранны до 15 масс. %. Это может быть связано с образованием водородных связей между Плюроником Ф127 и ПА, что приводит к более плотной упаковке полимерных цепей модифицированных мембран и повышению селективности мембранны к метанолу. На основании данных о концентрации компонентов в пермеате также был рассчитан фактор разделения (β) (Рисунок 8 (А)). Показано, что увеличение содержания Плюроника Ф127 в матрице мембранны до 15 масс. % приводит к увеличению фактора разделения до 11,8, а 20 масс. % Плюроника Ф127 в матрице мембранны привело к незначительному снижению фактора разделения - до 8,4. На Рисунке 8 (Б) представлена зависимость нормализованной удельной производительности и коэффициента концентрирования от содержания Плюроника Ф127 в матрице ПА в процессе первапорации. Нормализованная удельная производительность уменьшилась для мембранны ПА, модифицированных Плюроником Ф127 более 10 масс. %. Это связано с увеличением кристалличности модифицированных мембранны (подтверждено данными ЯМР). Увеличение содержания Плюроника Ф127 в матрице

мембранны до 10 масс. % привело к повышению коэффициента концентрирования до 105,5%, а введение 15 и 20 масс. % Плюроника Ф127 в ПА мембранны привело к его незначительному снижению. Из полученных транспортных данных следует, что мембрана ПА-ПЛ Ф127 (10 масс. %) имеет оптимальные транспортные свойства при первапорационном разделении азеотропной смеси метанол/толуол: нормализованная удельная производительность в 2 раза выше, на 5 масс. % больше содержание метанола в пермеате и на 3,3 % больше коэффициент концентрирования по сравнению с исходной мембраной ПА.

Для оценки стабильности ПА-ПЛ Ф127 (10 масс. %) мембранны было проведено первапорационное разделение азеотропной смеси метанол/толуол в течение 7 дней (Рисунок 9).

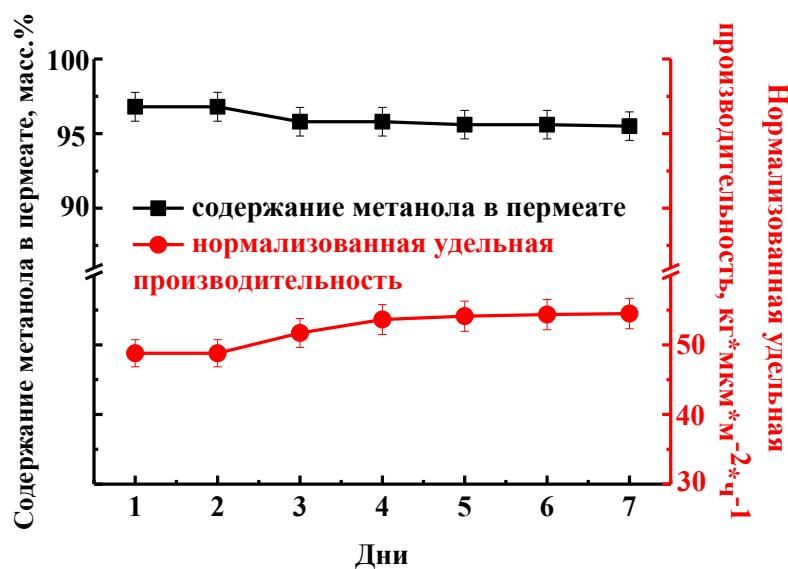


Рисунок 9. Зависимость содержания метанола в пермеате и нормализованной удельной производительности ПА-ПЛ Ф127 (10 масс. %) мембранны от времени первапорационного разделения смеси метанол/толуол (72/28 масс. %) [239].

Было получено, что после длительного проведения процесса первапорации - в течение 7 дней мембрана ПА-ПЛ Ф127 (10 масс. %) оставалась стабильной, было отмечено повышение нормализованной удельной производительности на 11,7 % и небольшое снижение содержания метанола в пермеате (на 1,3 %). Этот эффект можно объяснить набуханием мембранны в разделяемой смеси, что приводит к увеличению свободного объема между полимерными цепями. Однако, следует отметить, что эта модифицированная мембрана продемонстрировала высокий уровень селективности и удельной производительности. Таким образом, введение

небольшого количества (всего 10 масс. %) Плюроника Ф127 в матрицу ПА позволило значительно улучшить транспортные свойства полученных мембран (нормализованную удельную производительность и содержание метанола в пермеате), несмотря на то, что ПА представляет собой полимер с высокой проницаемостью.

3.1.2. Изучение структуры

Исследование структуры методом инфракрасной спектроскопии

ИК-Фурье спектроскопия была использована для изучения природы взаимодействия между ПА и Плюроником Ф127. На Рисунке 10 представлены ИК-спектры порошка Плюроника Ф127 и мембран из ПА и композитов ПА-ПЛ Ф127 (5-20 масс. %).

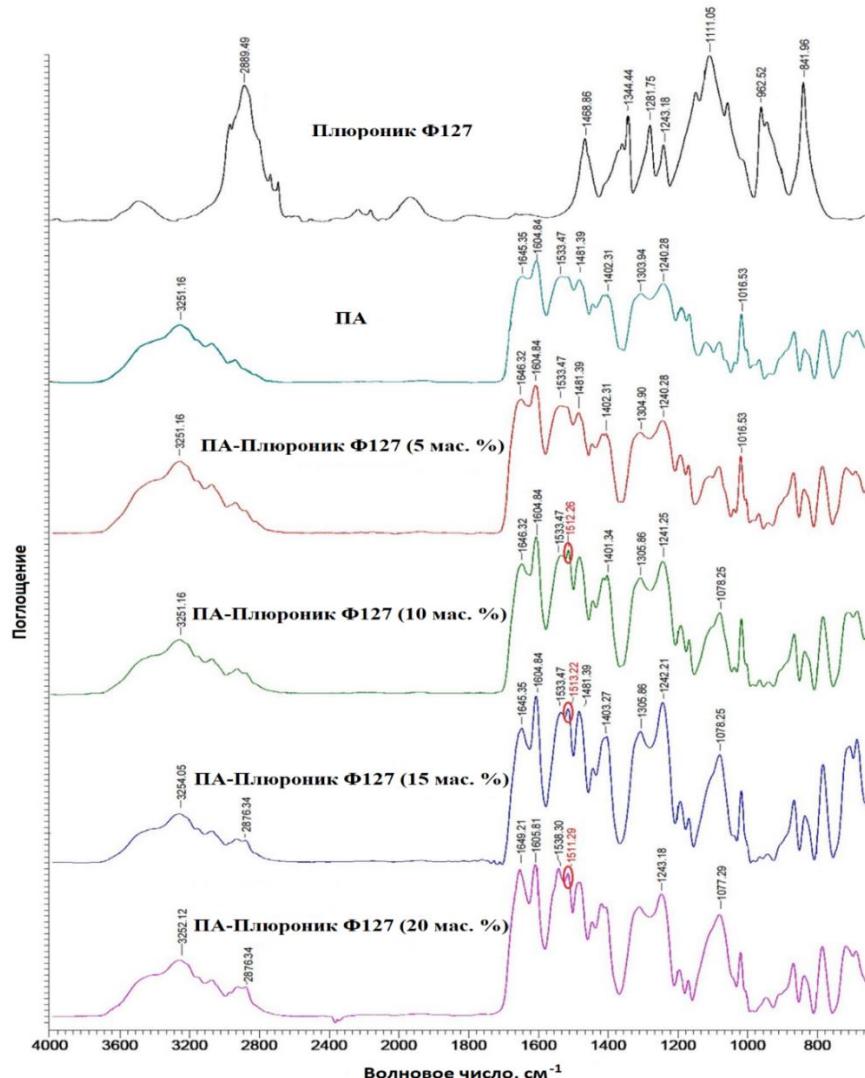


Рисунок 10. ИК-спектры порошка Плюроника Ф127, мембран из ПА и композитов ПА-ПЛ Ф127 (5, 10, 15 и 20 масс. %) [239].

В спектрах мембран ПА и ПА-ФЛ Ф127 обнаружена широкая полоса поглощения в диапазоне 3000-3500 см^{-1} , связанная в основном с валентными колебаниями N-H групп в структуре ПА, которая незначительно меняла контур в зависимости от состава ПА мембранны. Интенсивность полос поглощения при 2900 см^{-1} , соответствующих валентным колебаниям CH-группы в молекуле Плюроника Ф127, возрастает с увеличением концентрации модификатора в матрице мембранны. Широкая полоса в области 1100-1077 см^{-1} предположительно относится к валентным колебаниям C-O групп Плюроника Ф127, поскольку полоса валентных колебаний в области 3200-3300 см^{-1} , соответствующая OH-группам, не изменяется при введении Плюроника Ф127 [240]. Пик при 1645 см^{-1} , соответствующий C=O группам ПА, стал более выраженным после добавления Плюроника Ф127 в полимерную матрицу. Пик при 1604 см^{-1} относится к бензольным кольцам ПА. Частоты пиков при 1480–1240 см^{-1} , относящиеся к деформационным колебаниям связей C-H в ПА, не сдвигаются с ростом концентрации Плюроника Ф127 [240]. Пик при 1533 см^{-1} в основном связан с деформационными колебаниями группы N-H в ПА, при добавлении Плюроника Ф127 этот пик стал более разрешенным. Второй выраженный пик при 1511-1513 см^{-1} появился за счет образования водородной связи между кислородом молекулы Плюроника Ф127 и водородом амидной группы ПА. На основе спектральных данных можно сделать вывод о том, что введение Плюроника Ф127 в матрицу ПА привело к формированию водородной связи, которая может структурировать цепи ПА.

Исследование структуры методом ядерного магнитного резонанса

Кроме того, ЯМР спектроскопия была использована для изучения структуры мембран из ПА и композитов ПА-ПЛ Ф127. Спектры ЯМР ^{13}C CP/MAS порошка Плюроника Ф127 и мембран из ПА и композитов ПА-ПЛ Ф127 представлены на Рисунке 11.

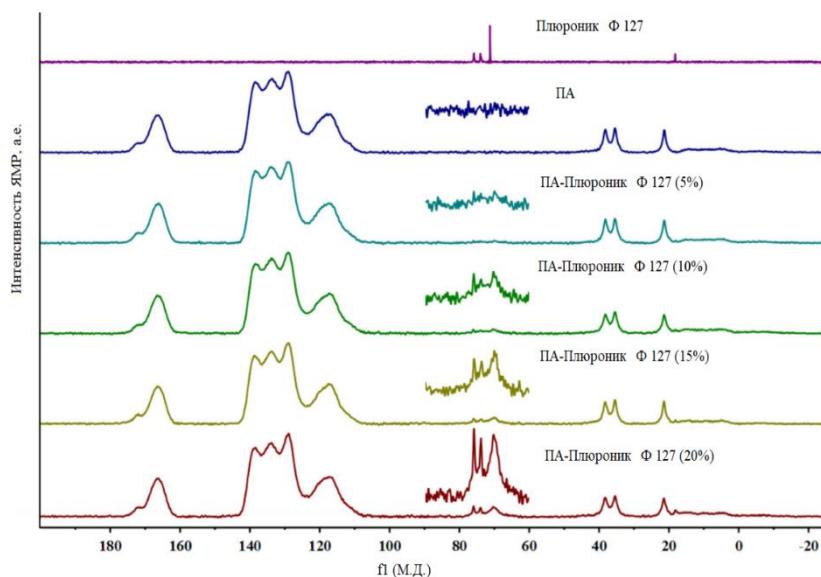


Рисунок 11. Спектры ^{13}C CP/MAS ЯМР для порошка Плюроника Ф127 и мембран из ПА и композитов ПА-ПЛ Ф127 (5-20 масс. %) [239].

Пики в диапазоне 20–40 м.д., 60–90 м.д. и 100–180 м.д. соответствуют ДМА, Плюронику Ф127 и ПА, соответственно. Обнаружено, что интенсивность спектральных линий мембранны ПА в диапазоне 60–80 м.д. увеличивается с увеличением содержания Плюроника Ф127 в матрице мембранны. Линии в диапазоне 100–150 м.д., соответствующие ароматическим атомам углерода, в процессе модификации не изменились. Но обнаружено небольшое изменение линий, расположенных в диапазоне 155–180 м.д. Они соответствуют атомам углерода амидной группы. Две спектральные линии, расположенные в диапазоне 155–180 м.д., можно объяснить наличием в мембранных аморфной и кристаллической фаз [240]. Для изучения количественных изменений этих фаз эти линии были разделены на две составляющие, и было рассчитано их процентное соотношение. На Рисунке 12 представлена зависимость содержания кристаллической фазы от содержания Плюроника Ф127 в ПА мембранных.

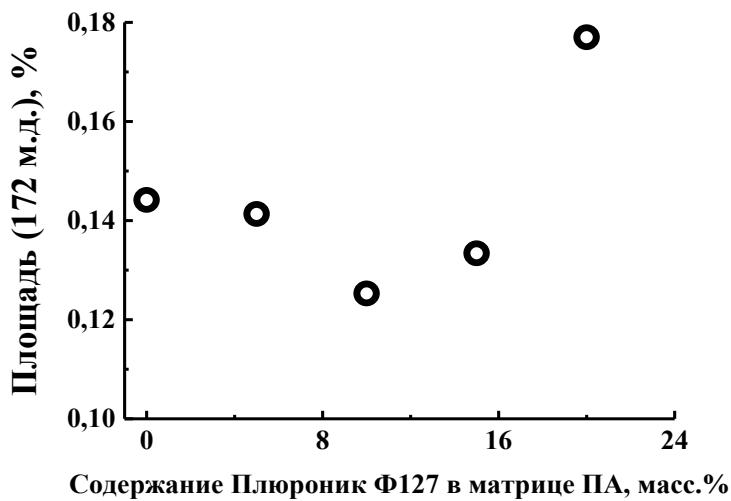


Рисунок 12. Зависимость содержания кристаллической фазы от содержании Плюроника Ф127 в ПА мембране (средняя погрешность $\pm 1\%$) [239].

Было показано, что доля кристаллической фазы падает с увеличением концентрации Плюроника Ф127 в мембране до 10 масс. %, и это можно объяснить влиянием Плюроника Ф127, препятствующего образованию крупных кристаллических фаз [241]. Но доля кристаллической фазы снова начинает увеличиваться при увеличении концентрации Плюроника Ф127 более 10 масс. % за счет увеличения количества сегментов кристаллического полиэтиленоксида в Плюронике Ф127 в матрице мембранны [204]. Исследование соотношения кристаллической и аморфной фаз мембран считается одним из важнейших параметров в процессе первапорации, так как кристаллическая фаза препятствует транспорту небольших молекул через мембрану и, следовательно, снижает ее проницаемость.

Исследование структуры методом сканирующей электронной микроскопии

Внутреннюю морфологию мембран из ПА и композитов ПА-ПЛ Ф127 изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). СЭМ микрофотографии поперечного скола мембран ПА и ПА-ПЛ Ф127 (5-20 масс. %) при различном увеличении представлены на Рисунке 13.

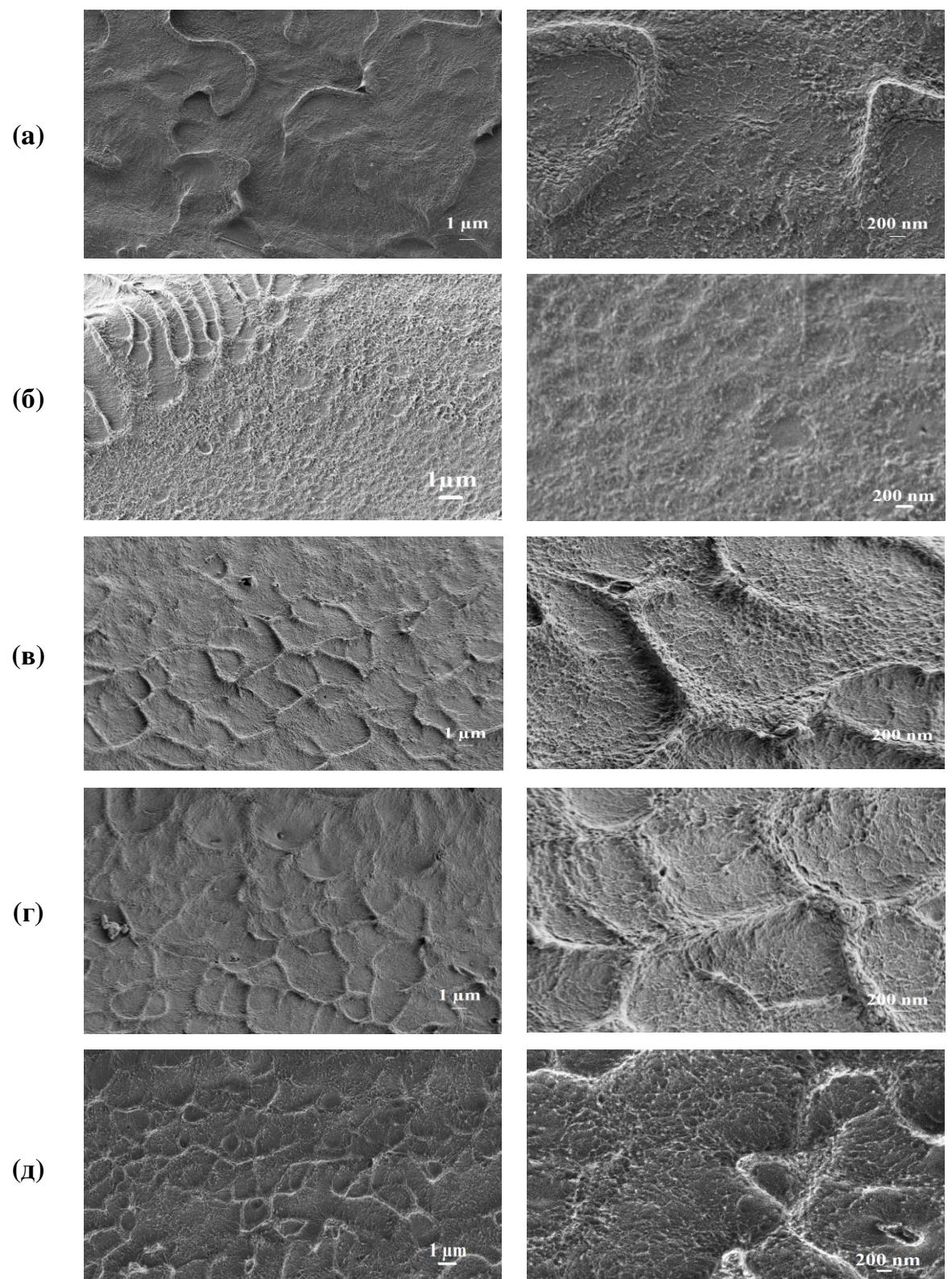


Рисунок 13. СЭМ микрофотографии поперечного скола (а) ПА, (б) ПА-ПЛ Ф127 (5%), (в) ПА-ПЛ Ф127 (10%), (г) ПА-ПЛ Ф127 (15%), и (д) ПА-ПЛ Ф127 (20%) мембран при разном увеличении [239].

На СЭМ микрофотографиях видно, что чистая мембрана из ПА имеет два типа белых линий: окружные белые линии соответствуют пластическим деформациям, а

острые белые линии - хрупким изломам. Однако, добавление Плюроника Ф127 в матрицу ПА увеличивает неоднородность структуры поперечного скола мембранны. Введение 5 масс. % Плюроника Ф127 в мембрану ПА привело к относительному выравниванию структуры поперечного скола (отсутствие закругленных линий) с небольшими равномерно распределенными неоднородностями по сравнению с немодифицированной мембраной (Рисунок 13 (а, б)). Увеличение содержания Плюроника Ф127 до 10, 15 и 20 масс. % в матрице ПА вызвало повторное появление закругленных линий (Рисунок 13 (в, г, д)). Это может быть связано с увеличением пластических деформаций в связи с повышением концентрации Плюроника Ф127 в мемbrane.

3.1.3. Исследование физико-химических свойств

Изучение углов смачивания

Для изучения изменений поверхностных свойств были измерены методом лежащей капли углы смачивания водой на поверхности диффузационных мембран из ПА и композитов ПА-ПЛ Ф127 (Рисунок 14).



Рисунок 14. Зависимость величины угла смачивания водой от содержания Плюроника Ф127 в мемbrane ПА [239].

Было получено, что гидрофильность поверхности ПА мембранны резко возрастает при добавлении Плюроника Ф127: величина угла смачивания водой уменьшается с 56° до 39° при добавлении 20 масс. % Плюроника Ф127, что подтверждает значительное улучшение гидрофильности поверхности модифицированных мембран. Это связано с тем, что Плюроник Ф127 содержит гидрофильные группы полиэтиленгликоля, что приводит к гидрофилизации поверхности мембранны. Структурные изменения, возникающие при добавлении Плюроника Ф127 в матрицу ПА, существенно влияют на физико-химические свойства мембран и характеристики первапорационного разделения.

Изучение степени набухания мембран

Массоперенос в процессе первапорации объясняется механизмом «растворение-диффузия». В соответствии с этим механизмом предпочтительно один из компонентов сорбируется на поверхности мембранны, после чего диффундирует через мембранны, а далее, десорбируется с противоположной стороны мембранны. Поэтому степень набухания диффузионных мембран из ПА и композитов ПА-ПЛ Ф127 (5-20 масс. %) измеряли в метаноле и толуоле гравиметрическим методом для объяснения массопереноса компонентов разделяемой смеси (Таблица 3).

Таблица 3. Степень набухания мембран на основе ПА и композита ПА-ПЛ Ф127 в метаноле [239].

Мембрана	Степень набухания в метаноле, %
ПА	20 ± 3
ПА-ПЛ Ф127 (5%)	26 ± 2
ПА-ПЛ Ф127 (10%)	31 ± 2
ПА-ПЛ Ф127 (15%)	39 ± 1
ПА-ПЛ Ф127 (20%)	43 ± 2

Степень набухания в толуоле для всех изучаемых мембран была менее 3 масс. %. Данные в Таблице 3 демонстрируют, что степень набухания мембран в метаноле увеличивается с 20 % до 43 % с увеличением содержания Плюроника Ф127 до 20 масс. % в мембране. Это означает, что введение Плюроника Ф127 в матрицу ПА увеличивает полярность и гидрофильность поверхности мембранны и увеличивает

сорбцию метанола на ее поверхности. Это связано с амфифильной природой Плюроника Ф127, который содержит гидрофильные (ПЭГ) блоки (остаются на поверхности мембранны) и гидрофобные (ППГ) блоки (фиксируются в мембранный матрице). Эти результаты находятся в согласии с данными по углам смачивания (Рисунок 14). Кроме того, полярность толуола значительно меньше, чем метанола, поэтому толуол намного меньше адсорбируется на поверхности мембранны. Разная сорбция метанола и толуола на поверхности мембранны может значительно повлиять на характеристики мембранны в процессе первапорационного разделения смеси толуол/метанол.

Заключение к разделу 3.1 главы 3

Были разработаны новые первапорационные мембранны из полифенилизофталамида, модифицированного Плюроником Ф127. Было показано, что введение Плюроника Ф127 в матрицу ПА существенно влияет на структуру, физико-химические и транспортные характеристики мембранны. Изменения структуры и физико-химических свойств мембранны из ПА и композитов ПА-ПЛ Ф127 исследовали различными методами: ИК, СЭМ, ЯМР, измерением углов смачивания и степени набухания. Транспортные характеристики разработанных диффузионных мембранны были исследованы в процессе первапорационного разделения азеотропной смеси толуол/метанол (28/72 масс.%). Было установлено, что мембрана из ПА, модифицированная 10 масс. % Плюроника Ф127, обладает оптимальными транспортными свойствами в процессе разделения азеотропной смеси метанол/толуол: нормализованная удельная производительность в 2 раза выше, на 5 масс. % большее содержание метанола в пермеате и на 3,3 % большие коэффициент концентрирования по сравнению с исходной мембранны ПА. Повышение нормализованной удельной производительности обусловлено уменьшением содержания кристаллической фазы и увеличением степени набухания в метаноле, что связано с повышенной гидрофильностью поверхности из-за присутствия на поверхности мембранны блоков полиэтиленгликоля Плюроника Ф127. Данная мембрана ПА-ПЛ Ф127 (10 масс. %) представляется перспективной для использования в промышленных процессах очистки толуола от метанола и разделения других метанолсодержащих органических смесей.

3.2. Изучение ультрафильтрационных мембран из поли-м-фениленизофтalamида, модифицированного Плюроником Ф127

Ультрафильтрационные мембранны из ПА обладают низкой стойкостью к загрязнению (сниженная гидрофильтность приводит к загрязнению в процессе фильтрации). Эффективность пористых мембранны в процессе ультрафильтрации зависит главным образом от размера пор, шероховатости поверхности и гидрофильтно-гидрофобного баланса поверхности мембранны. Поэтому в данной работе для решения этой проблемы и оптимизации характеристик полiamидной мембранны были применены две стратегии: изменение пористости полiamидной мембранны и модификация Плюроником Ф127.

3.2.1. Транспортные характеристики

Пористые ПА мембранны готовили из формовочных растворов с различной концентрацией полимера (12, 15, 17, и 20 масс. %) для изучения влияния на эффективность проведения ультрафильтрации. Проницаемость ПА мембранны и их устойчивость к загрязнениям оценивали в процессе ультрафильтрации чистой воды, раствора бычьего сывороточного альбумина (БСА) с концентрацией 0,5 г/л в фосфатном буфере (рН 7,0-7,2) и реальной технологической жидкости - СОЖ Виттол 297 эмульсии (5 масс. % в воде).

В Таблице 4 представлены транспортные свойства пористых ПА мембранны в процессе ультрафильтрации чистой воды и раствора бычьего сывороточного альбумина.

Таблица 4. Транспортные свойства пористых ПА мембран в процессе ультрафильтрации чистой воды и раствора бычьего сывороточного альбумина [238].

Мембрана	Поток чистой воды (J_w), л/(м ² ч)	Поток БСА (J), л/(м ² ч)	Коэффициент задержания (R), %	Коэффициент концентрирования (K), %	Степень восстановления потока (FRR), %
ПА-12	580	276	33	58	58
ПА-15	392	123	82	102	70
ПА-17	233	76	99	112	76
ПА-20	63	59	99	109	87

Данные в Таблице 4 демонстрируют, что поток чистой воды (J_w) и поток БСА (J) для ПА мембран уменьшаются с увеличением концентрации полимера (с 12 до 20 масс. %) в формовочном растворе, но коэффициент задержания (R) и степень восстановления потока (FRR) увеличиваются. Пористость мембраны оказывает значительное влияние на проницаемость и задержание мембраны [242]: чем выше пористость мембраны, тем выше проницаемость и меньше задержание. Следовательно, увеличение концентрации полимера в формовочном растворе приводит к уменьшению общей пористости (меньший размер пор (макропустот) в мембране и на ее поверхности). Это можно объяснить вязкостью раствора полимера, которая увеличивается с увеличением концентрации полимера и затем приводит к более толстому и плотному поверхностному слою, что ведет к формированию менее проницаемых, но более селективных (с большим коэффициентом задержания) асимметричных пористых мембран [243]. Полимерные цепи начинают взаимодействовать друг с другом при высоких концентрациях раствора полимера, в то время как в разбавленном растворе полимера взаимодействие между полимерными цепями уменьшается [244,245]. Как следствие, размер пор уменьшается с увеличением концентрации раствора полимера. Увеличение значений степени восстановления потока (FRR) для ПА мембран с увеличением концентрации полимера в формовочном растворе может быть связано с

уменьшением размеров пор верхнего селективного слоя мембранны, которые менее восприимчивы к загрязнениям белком и обусловливают повышение устойчивости к загрязнениям в процессе ультрафильтрации. А также, уменьшение шероховатости поверхности мембран ПА (подтверждено данными ACM) способствует меньшему загрязнению поверхности ПА мембран белком БСА и легкому смыванию белков с поверхности мембранны после фильтрации.

На основании транспортных свойств ПА мембрана, приготовленная из формовочного раствора 12 масс. % (ПА-12), имеет наибольшую производительность, а ПА мембрана, приготовленная из 17 масс. % (ПА-17), обладает оптимальными транспортными свойствами: оптимальный баланс между проницаемостью, коэффициентом задержания, устойчивостью к загрязнению (FRR) и наибольшим коэффициентом концентрирования. Поэтому пористые мембранны ПА-12 и ПА-17 были дополнительно модифицированы Плюроником Ф127. Для изучения влияния модификации на ультрафильтрационные характеристики пористых ПА мембран, в ПА-12 и ПА-17 вводили различные концентрации Плюроника Ф127 (5, 10, 15 и 20 масс. % по отношению к массе ПА). Транспортные свойства этих ПА и ПА-ПЛ Ф127 мембран были также исследованы в процессе ультрафильтрации чистой воды и 0,5 масс. % водного раствора БСА в фосфатном буфере (рН = 7,0-7,2) (Таблица 5). Данные для исходных ПА-12 и ПА-17 мембран также были представлены повторно для сравнения с модифицированными мембранными.

Таблица 5. Транспортные свойства пористых мембран ПА (ПА-12 и ПА-17) и ПА-ПЛ Ф127 в процессе ультрафильтрации чистой воды и раствора бычьего сывороточного альбумина.

Мембрана	Поток чистой воды J_w , л/(м ² ч)	Фильтрация БСА			FRR, %
		Поток БСА (J), л/(м ² ч)	R, %	K, %	
ПА-12	580	276	33	58	58
ПА-12-ПЛ Ф127 (5%)	636	328	41	85	67
ПА-12-ПЛ Ф127 (10%)	806	406	39	108	63
ПА-12-ПЛ Ф127 (15%)	910	424	34	102	59
ПА-12-ПЛ Ф127 (20%)	1188	434	32	100	55
ПА-17	233	76	99	112	76
ПА-17-ПЛ Ф127 (5%)	255	149	94	123	95
ПА-17-ПЛ Ф127 (10%)	265	149	92	120	97
ПА-17-ПЛ Ф127 (15%)	344	102	92	110	89
ПА-17-ПЛ Ф127 (20%)	259	102	82	98	85

Данные в Таблице 5 показывают, что коэффициент задержания незначительно улучшился до 41 % для мембранны ПА, модифицированной 5 масс. % Плюроника Ф127 (ПА-12-ПЛ Ф127 (5%)) по сравнению с чистой мембраной ПА-12. Это связано с добавлением 5 масс. % Плюроника Ф127 в формовочный раствор ПА-12, что приводит к уменьшению размера пор поверхностного слоя, но увеличению их количества (подтверждено данными СЭМ). Введение 10, 15 и 20 масс. % Плюроника Ф127 в мембрану ПА-12 приводит к снижению значений коэффициента задержания по сравнению с ПА-12-ПЛ Ф127 (5%) мембраной. Это свидетельствует о том, что размер и количество пор на поверхности модифицированных мембран увеличиваются при дальнейшем увеличении концентрации Плюроника Ф127. И увеличение потока чистой воды и раствора БСА для этих модифицированных мембран по сравнению с мембраной ПА-12 подтверждает данный факт (Таблица 5). Плюроник Ф127 изменяет структуру формовочного раствора за счет взаимодействия его с ПА (образование водородных связей), вызывает изменение вязкости и не

взаимодействует с нерастворителем формовочного раствора. Плюроник Ф127 также склонен к образованию мицелл и действует как порообразователь [206]. Все это приводило к изменению механизма и кинетики инверсии фаз, в результате чего изменялась структура пор в селективном слое мембран.

Для мембран из ПА-17 наблюдались иные тенденции. Данные в Таблице 5 показывают, что поток чистой воды увеличивается с 233 до 344 л/(м² ч), а коэффициент задержания уменьшается с 99 до 92 % с увеличением концентрации Плюроника Ф127 до 15 масс. % в мемbrane ПА-17. Это произошло из-за увеличения количества и размера пор селективного слоя в процессе модификации мембраны ПА-17 (подтверждено данными СЭМ). Дальнейшее увеличение концентрации Плюроника Ф127 в матрице мембраны приводило к увеличению вязкости формовочного раствора ПА и снижению скорости обмена растворитель-нерастворитель (по McKelvey) [246]. Добавление 20 масс. % Плюроника Ф127 в мембрану ПА-17 привело к снижению потока чистой воды до 259 л/(м² ч), что может быть связано с агломерацией Плюроника Ф127 в матрице мембраны и повышением вязкости формовочного раствора при добавлении высокой концентрации модификатора. Модификация Плюроником Ф127 мембранны из ПА-17 привела к значительному увеличению потока БСА: с 76 до 149 л/(м² ч) для ПА-17-ПЛ Ф127 (5%) и ПА-17-ПЛ Ф127 (10 %) и до 102 л/(м² ч) для мембран ПА-17-ПЛ Ф127 (15%) и ПА-17-ПЛ Ф127 (20%), поскольку добавка Плюроника Ф127 способствует образованию пор (макропустот) и увеличению их размера в объеме мембраны.

Было отмечено возрастание коэффициента концентрирования (Таблица 5) при введении Плюроника Ф127 в матрицу ПА (12 и 17 масс.-%), кроме ПА-17-ПЛ Ф127 (20%) мембранны, что связано с увеличение потока БСА при сохранении высоких значений коэффициентов задержания. Наибольшие коэффициенты концентрирования были отмечены для мембран ПА-12-ПЛ Ф127 (10%) и ПА-17-ПЛ Ф127 (5%): 108 и 123%, соответственно.

Значения FRR для разработанных мембран позволяют оценить антифouлинговые свойства мембран и зависят от шероховатости поверхности и размера пор поверхностного слоя мембраны. Мембранны с более крупными порами считаются более подверженными загрязнению из-за попадания молекул загрязняющих веществ в поры и их блокированию. Шероховатость поверхности

является одним из наиболее важных факторов, влияющих на FRR, поскольку более высокая шероховатость увеличивает осаждение и адсорбцию молекул загрязняющих веществ на поверхности мембранны. Значения FRR увеличиваются при добавлении Плюроника Ф127 в формовочный раствор по сравнению с исходными ПА мембранными (Таблица 5), за исключением ПА-12-ПЛ Ф127 (20%) мембранны. Это может быть вызвано следующими причинами: (1) повышением гидрофильности поверхности мембранны в результате введения Плюроника Ф127 с гидрофильными сегментами полиэтиленоксида, что приводит к снижению адсорбции загрязняющих веществ на поверхности мембранны; (2) уменьшением размера поверхностных пор и увеличением их количества, что приводит к уменьшению поступления загрязняющих веществ в поры и их блокировки.

По данным ультрафильтрации воды и раствора БСА (Таблица 5) было показано, что ПА-17-ПЛ Ф127 (10%) мембрана обладает оптимальными транспортными характеристиками и улучшенными атифоулинговыми свойствами.

Разработанная мембрана также была испытана в процессе ультрафильтрации реальной технологической жидкости - СОЖ Виттол 297 эмульсии (5 масс. % в воде). Мембранны ПА-17 и ПА-17-ПЛ Ф127 (15%) также были протестированы для сравнения. Полученные результаты представлены в Таблице 6.

Таблица 6. Транспортные свойства ПА-17 и ПА-ПЛ Ф127 (10 и 15 масс.%) мембранны в процессе ультрафильтрации эмульсии СОЖ Виттол 297.

Мембрана	Поток чистой воды (J_w), л/(м ² ч)	Фильтрация Виттоля 297			FRR, %
		Поток Виттоля 297 (J), л/(м ² ч)	R, %	K, %	
ПА-17	233	9	99,9	101,4	62
ПА-17-ПЛ Ф127 (10%)	265	12	99,9	101,9	67
ПА-17-ПЛ Ф127 (15%)	344	13	99,9	102,0	64

Данные, представленные в Таблице 6, показывают, что поток Виттоля 297 увеличивается с увеличением содержания Плюроника Ф127 в матрице мембранны, сохраняя высокий уровень коэффициентов задержания и концентрирования. Это связано с тем, что Плюроник Ф127 действует как порообразователь и увеличивает размер макропустот и количество поверхностных пор модифицированной мембранны. Кроме того, FRR увеличивается с 62 до 67 при добавлении 10 масс. %

Плюроника Ф127 в мембрану. Это может быть связано с увеличением гидрофильности поверхности в результате введения Плюроника Ф127 с гидрофильными сегментами полиэтиленоксида, что приводит к уменьшению адсорбции загрязняющих веществ на поверхности мембраны. Снижение значения FRR до 64 % для ПА-17-ПЛ Ф127 (15%) мембранны можно объяснить увеличением размера пор на поверхности мембраны с увеличением содержания Плюроника Ф127.

3.2.2. Изучение структуры

Исследование структуры методом сканирующей электронной микроскопии

Внутренняя морфология пористых ПА мембран, приготовленных из формовочных растворов с различной концентрацией ПА (12-20 масс. %), была исследована методом СЭМ (Рисунок 15).

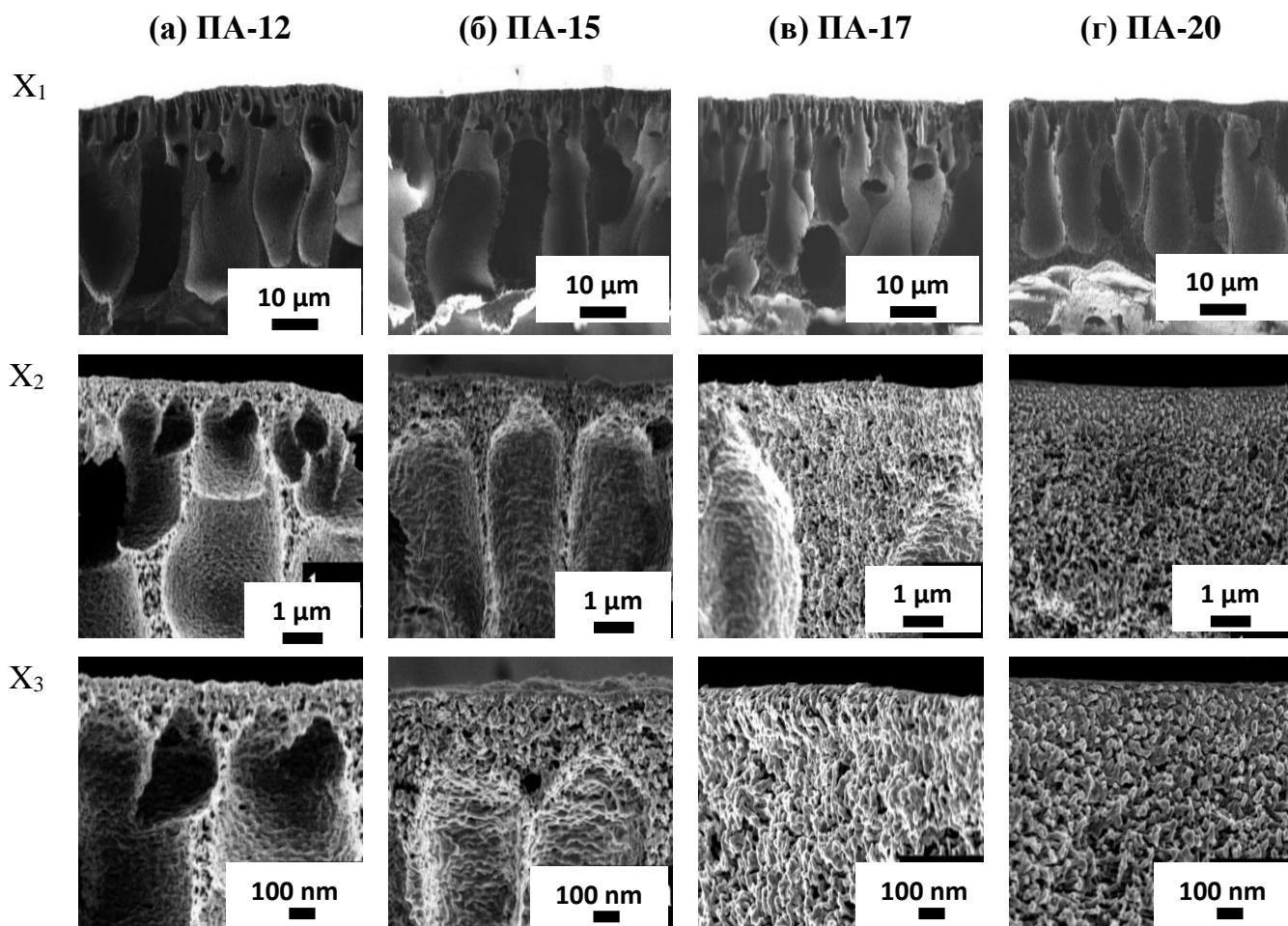
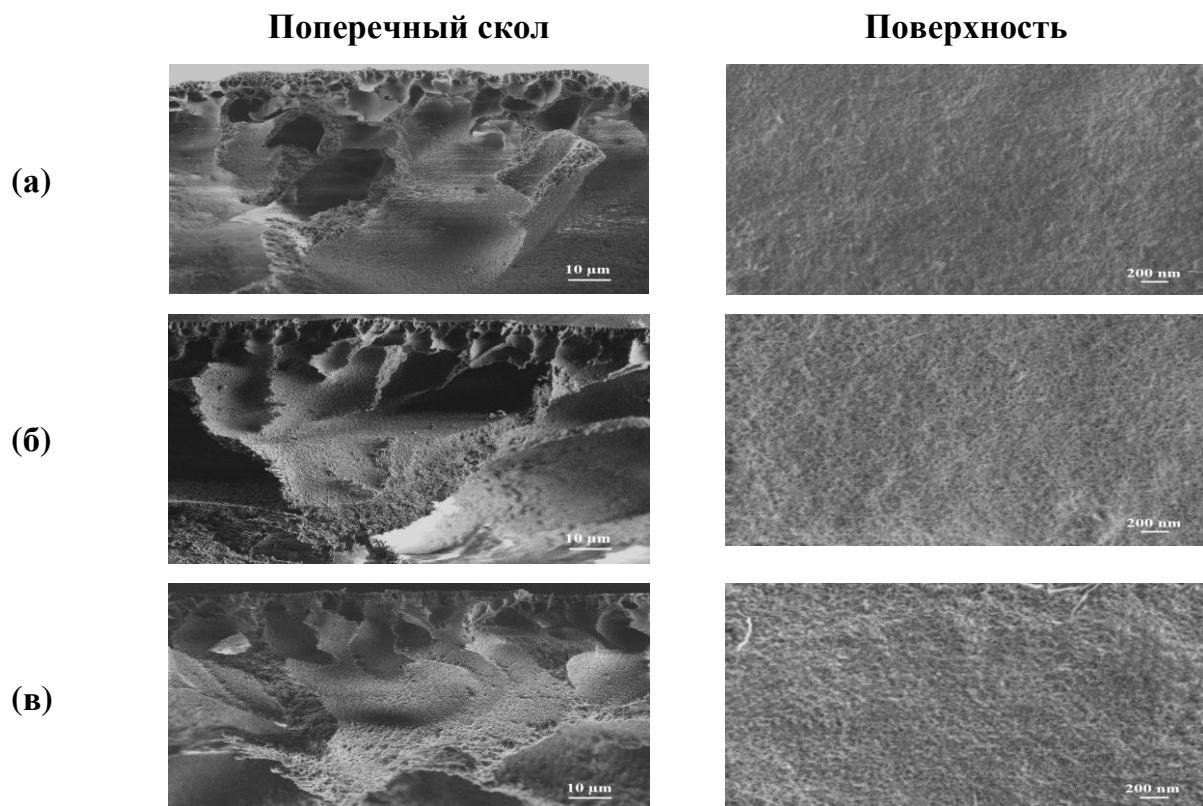


Рисунок 15. СЭМ микрофотографии поперечного скола пористых ПА мембран, приготовленных из формовочных растворов с различной концентрацией ПА: (а) 12 масс. %, (б) 15 масс. %, (в) 17 масс. % и (г) 20 масс. % при различном увеличении ($X_1=1,00$ K, $X_2=25,00$ K и $X_3=50,00$ K) [238].

На Рисунке 15 показано, что количество и размер пор ПА мембран значительно уменьшаются с увеличением концентрации формовочного раствора. Кроме того, верхний слой мембранны стал толще и плотнее. Для понимания механизма порообразования на поверхности мембранны рассматриваются следующие этапы: когда подложка с нанесенным раствором полимера погружается в коагуляционную ванну, содержащую нерастворитель (воду), который проникает в раствор полимера, растворитель формовочного раствора полимера вытекает в коагуляционную ванну [247]. Увеличение концентрации формовочного раствора ПА приводит к повышению вязкости раствора полимера. Последовательно скорость обмена между нерастворителем (водой) и растворителем (ДМА) снижается на протяжении всего процесса инверсии фаз, что приводит к более медленному осаждению ПА и формированию пор меньшего количества и размера [246]. В результате проницаемость мембранны снижается, а коэффициент задержания увеличивается с увеличением концентрации формовочного раствора ПА (Таблица 4).

Поперечный скол и поверхность пористых ПА-12 и ПА-12-ПЛ Ф127 (5-20 масс. %) мембранны были исследованы методом СЭМ и представлены на Рисунке 16.



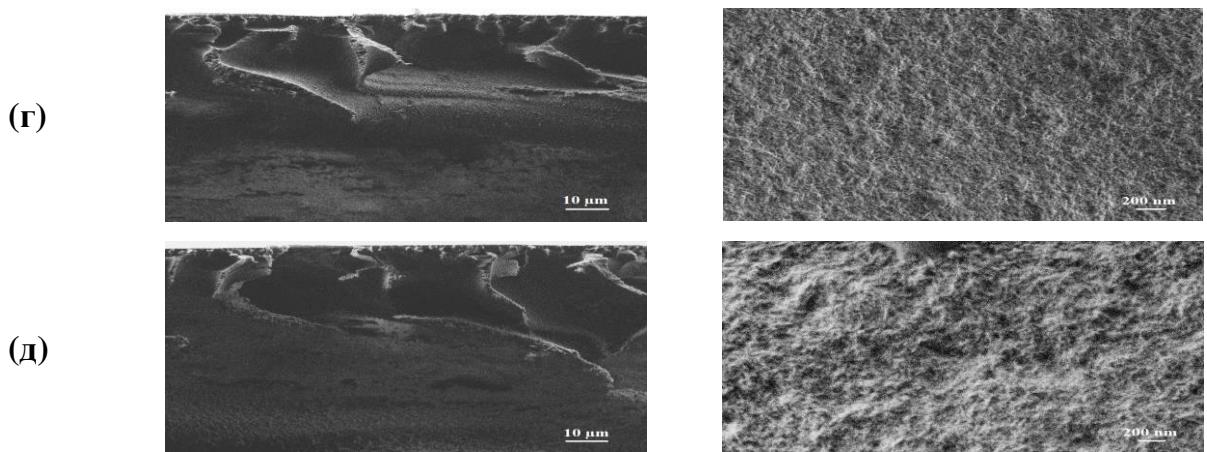
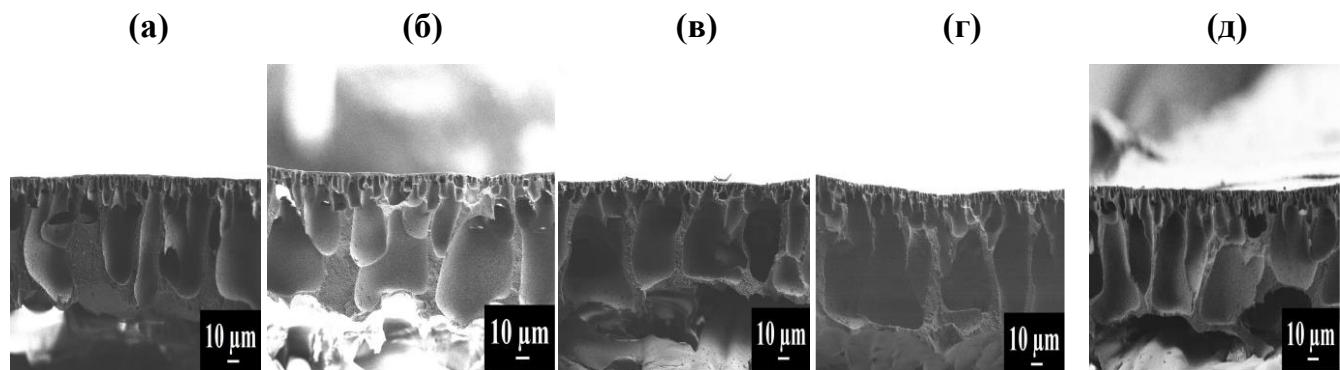


Рисунок 16. СЭМ микрофотографии поперечного скола и поверхности (а) ПА-12, (б) ПА-12-ПЛ Ф127 (5%), (в) ПА-12-ПЛ Ф127 (10%), (г) ПА-12-ПЛ Ф127 (15%) и (д) ПА-12-ПЛ Ф127 (20%) мемран [239].

Добавление 5 масс. % Плюроника Ф127 в ПА-12 мемрану приводило к уменьшению размера пор, но, в то же время, к увеличению количества пор на поверхности селективного слоя мембранны. Введение 10, 15 и 20 масс. % Плюроника Ф127 в ПА-12 мемрану приводило к увеличению размера макропустот и размера поверхностных пор, а также шероховатости поверхности (подтверждено данными ACM). При высокой концентрации Плюроника Ф127 мицеллы в формовочном растворе становятся крупнее, поскольку Плюроник Ф127 агломерируется и вымывается в процессе инверсии фаз, что приводит к увеличению размера пор. Кроме того, вымывание этих крупных агломератов молекул Плюроника Ф127 может быть причиной повышенной шероховатости поверхности мембранны.

СЭМ микрофотографии поперечного скола пористых ПА-17 и ПА-17-ПЛ Ф127 (5-20 масс. %) мембранны показаны на Рисунке 17.



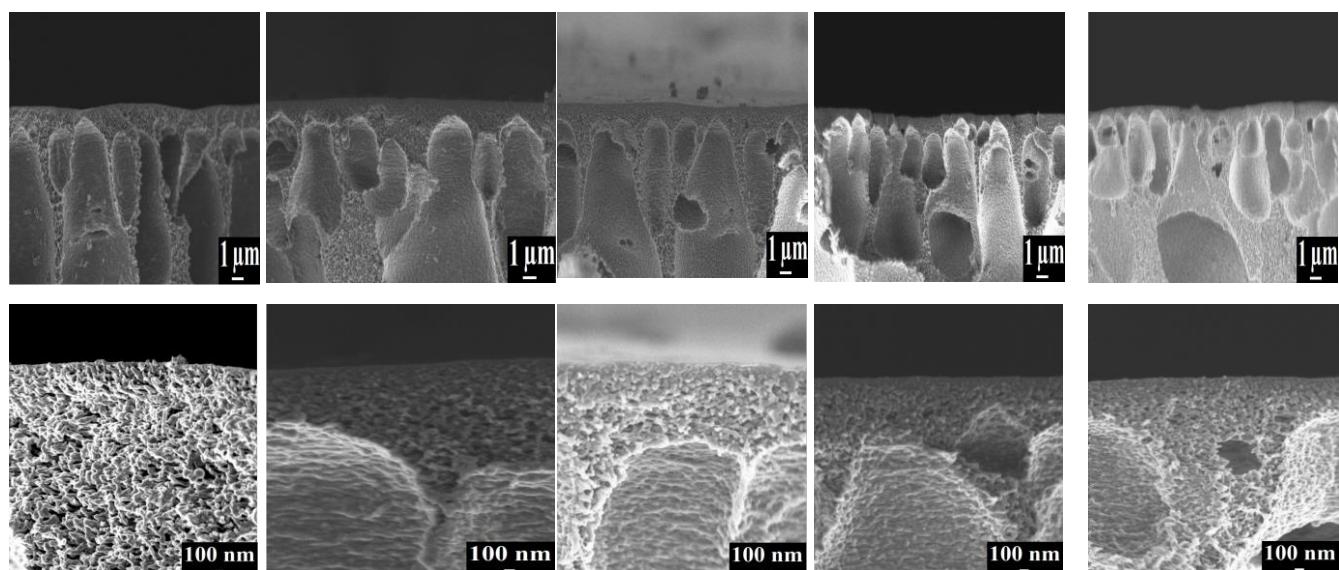


Рисунок 17. СЭМ микрофотографии поперечного скола пористых ПА-17 (А) ПА-17, (Б) ПА-17-ПЛ Ф127 (5%), (В) ПА-17-ПЛ Ф127 (10%), (Г) ПА-17- ПЛ Ф127 (15%) и (Д) ПА-17-ПЛ Ф127 (20%) мембран.

Полученные СЭМ микрофотографии свидетельствуют о том, что увеличение содержания Плюроника Ф127 в 17 масс. % формовочном растворе ПА до 15 масс. % приводит к увеличению размера пор мембранны (макропустот) и количества пор на поверхности мембранны [206]. С другой стороны, добавление 20 масс. % Плюроника Ф127 в мембрану ПА-17 приводит к уменьшению количества пор и увеличению плотности и толщины верхнего селективного слоя. Это связано с повышением вязкости формовочного раствора, что приводит к уменьшению потока мембранны (Таблица 5).

Исследование структуры методом атомно-силовой микроскопии

Топографию поверхности пористых ПА мембран изучали методом АСМ. АСМ изображения с размером сканирования 15x15 мкм ПА мембран, приготовленных из формовочного раствора с различной концентрацией ПА (12, 15, 17 и 20 масс. %), представлены на Рисунке 18.

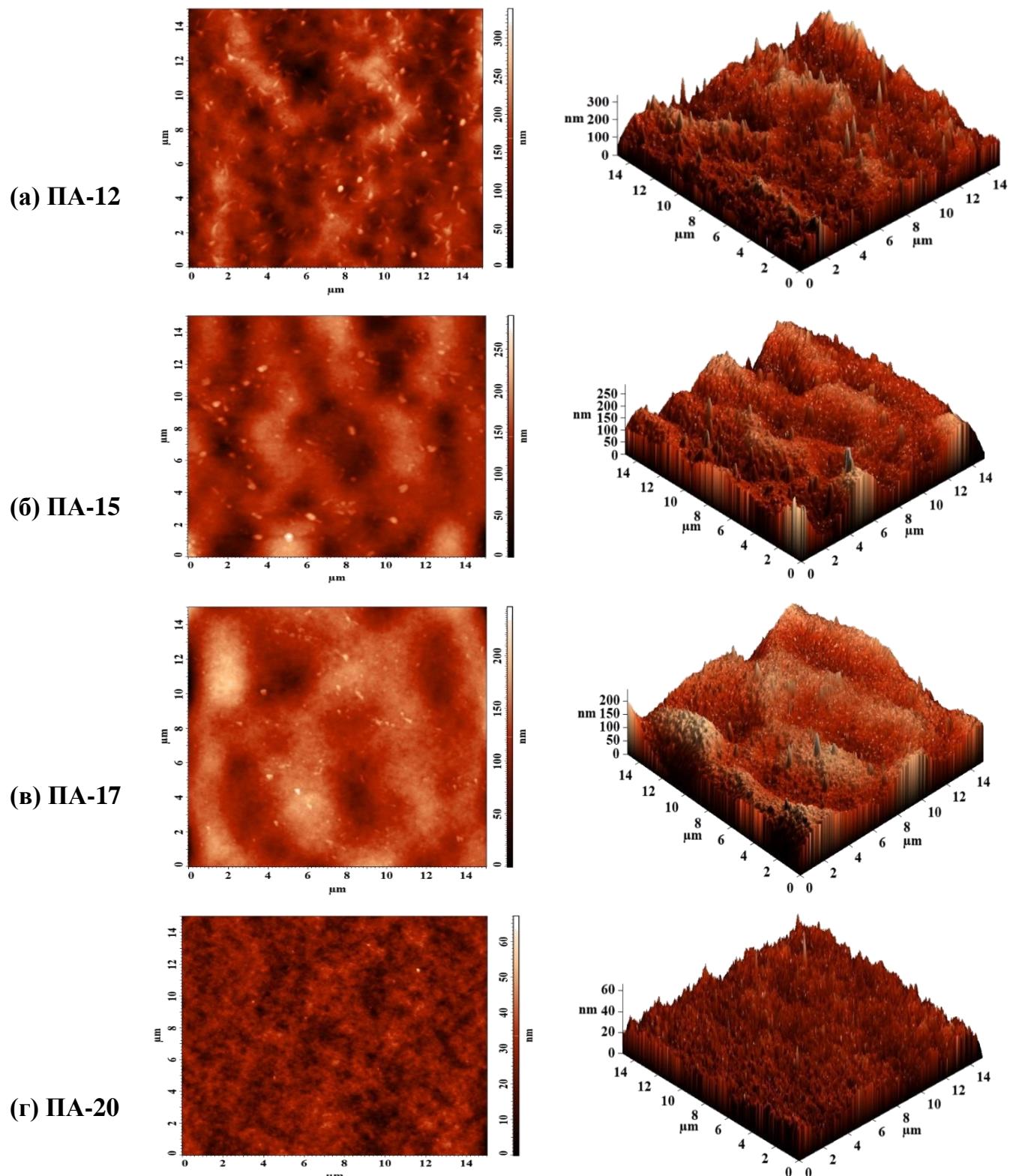


Рисунок 18. ACM изображения с размером сканирования 15x15 мкм пористых мембран ПА, приготовленных из формовочных растворов с различной концентрацией ПА: (а) 12 масс. %, (б) 15 масс. %, (в) 17 масс. % и (г) 20 масс. % [238].

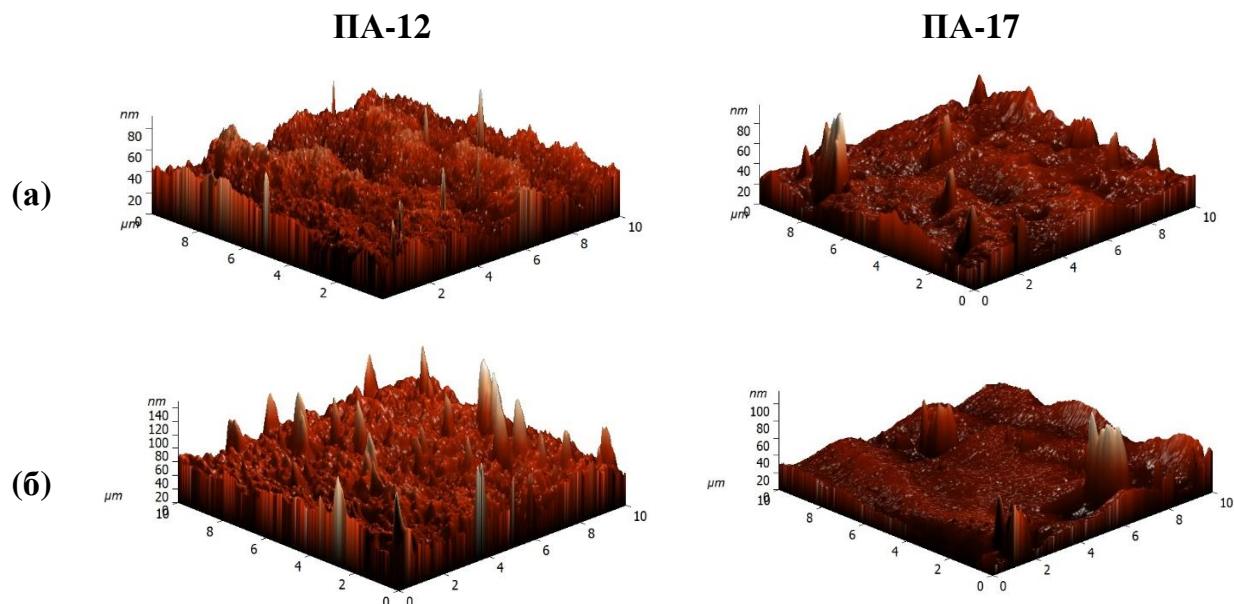
На основе АСМ изображений были рассчитаны параметры поверхности шероховатости ПА мембран в виде среднеквадратичной (Rq) и средней шероховатости (Ra) (Таблица 7).

Таблица 7. Параметры шероховатости поверхности ПА мембран, приготовленных из формовочных растворов с различной концентрацией ПА (12, 15, 17 и 20 масс. %) [238].

Мембрана	Параметры шероховатости поверхности	
	Ra , нм	Rq , нм
ПА-12	30,3	37,9
ПА-15	24,0	30,2
ПА-17	18,7	24,0
ПА-20	4,20	5,30

Параметры шероховатости поверхности (Ra и Rq) уменьшаются с увеличением концентрации ПА в формовочном растворе. Это связано с увеличением вязкости формовочного раствора, что приводит к формированию более плотной структуры мембраны из ПА.

АСМ изображения с размером сканирования 10x10 мкм для пористых мембран, приготовленных из 12 и 17 масс. % формовочных ПА растворов, модифицированных Плюроником Ф127, показаны на Рисунке 19.



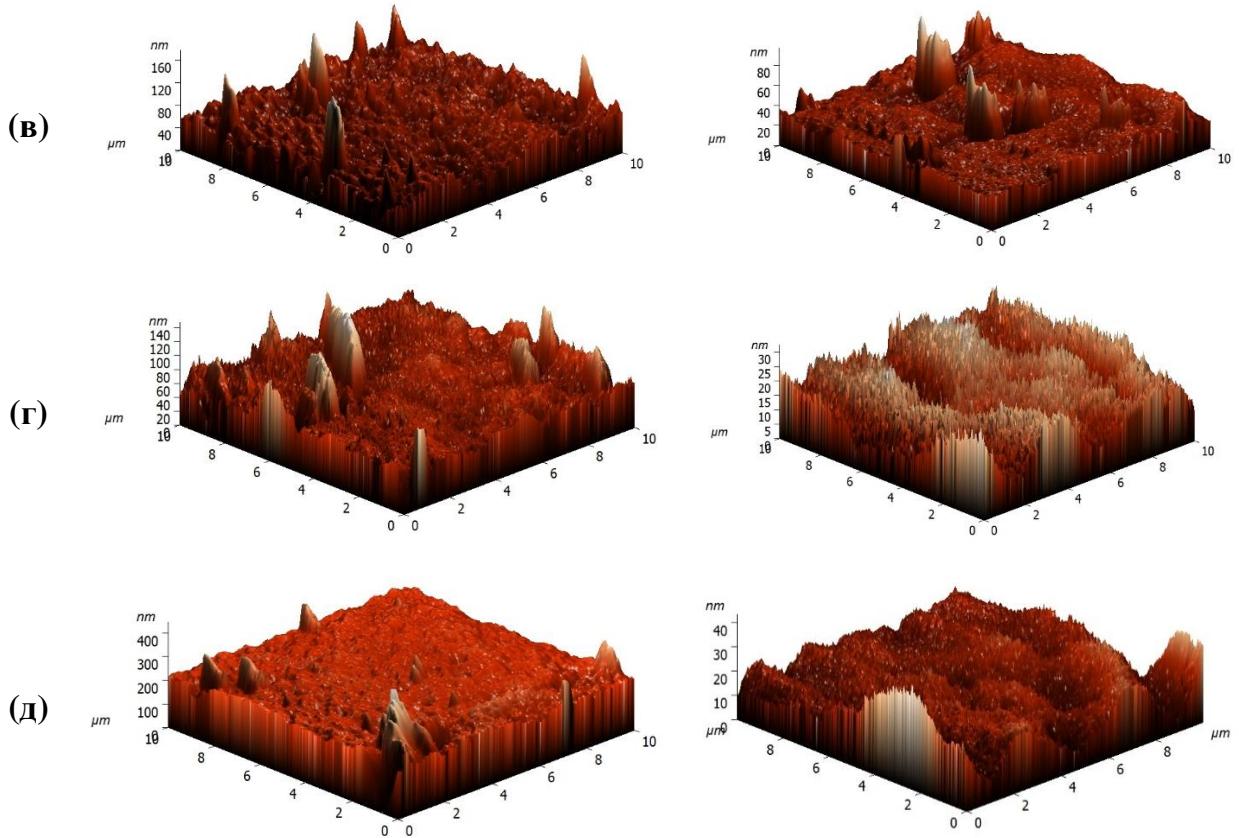


Рисунок 19. ACM изображения с размером сканирования 10x10 мкм пористых мембран, приготовленных из 12 и 17 масс. % формовочных растворов ПА и модифицированных Плюроником Ф127: (а) 0 масс. %, (б) 5 масс. %, (в) 10 масс. %, (г) 15 масс. % и (д) 20 масс. %.

Параметры шероховатости поверхности (R_a и Rq), рассчитанные из ACM изображений пористых мембран, приготовленных из 12 и 17 масс. % формовочных растворов ПА и модифицированных Плюроником Ф127 (5-20 масс. %), представлены в Таблице 8.

Таблица 8. Параметры шероховатости поверхности пористых мембран, приготовленных из 12 и 17 масс. % формовочных растворов ПА и модифицированных Плюроников Ф127 (5-20 масс. %).

Мембрана	Параметры шероховатости поверхности	
	Ra, нм	Rq, нм
ПА-12	7,4	9,4
ПА-12-ПЛ Ф127 (5%)	8,1	11,5
ПА-12-ПЛ Ф127 (10%)	9,4	13,6
ПА-12-ПЛ Ф127 (15%)	10,1	15,3
ПА-12-ПЛ Ф127 (20%)	12,6	23,8
ПА-17	4,6	7,1
ПА-17-ПЛ Ф127 (5%)	4,6	7,1
ПА-17-ПЛ Ф127 (10%)	4,5	7,0
ПА-17-ПЛ Ф127 (15%)	3,6	4,5
ПА-17-ПЛ Ф127 (20%)	3,5	4,5

Модификация Плюроником Ф127 мембран ПА, приготовленных из 12 и 17 масс. % формовочных растворов ПА, по разному влияет на шероховатость поверхности. Для мембранны ПА-12 увеличение содержания Плюроника Ф127 в матрице приводило к увеличению значений Ra и Rq. При этом введение Плюроника Ф127 до 10 масс. % в матрицу мембранны ПА-17 не изменило шероховатость поверхности, а дальнейшее увеличение концентрации Плюроника Ф127 (15 и 20 масс. %) привело к незначительному снижению значений Ra и Rq. Это может быть связано с тем, что повышенная концентрация раствора ПА (17 масс. %) уже приводит к более плотной пористой структуре поверхности мембранны с меньшим размером пор за счет увеличения вязкости формовочного раствора, а добавка Плюроника Ф127 в этой ситуации не оказывает существенного влияния на шероховатость поверхности.

Заключение к разделу 3.2 главы 3

Были разработаны новые ультрафильтрационные мембранны из композита полифениленизофталамид-Плюроник Ф127. Структуру разработанных пористых мембран исследовали методами СЭМ и АСМ. Транспортные свойства мембран оценивали при ультрафильтрации чистой воды, раствора бычьего сывороточного альбумина и эмульсии смазочно-охлаждающей жидкости.

Пористые мембранны готовили из формовочных растворов с различной концентрацией ПА (12-20 масс. %), чтобы определить оптимальные условия приготовления и изучить их влияние на эффективность ультрафильтрации. Данные ультрафильтрации раствора бычьего сывороточного альбумина продемонстрировали, что мембранны ПА и ПА-Плюроник Ф127, приготовленные из 12 масс. % формовочного раствора, обладали наибольшей проницаемостью, тогда как мембранны ПА и ПА-Плюроник Ф127, приготовленные из 17 масс. % формовочного раствора, имели оптимальный баланс между проницаемостью, коэффициентом задержания, степенью восстановления потока и коэффициентом концентрирования. Мембрана ПА, приготовленная из 17 масс. % формовочного раствора и модифицированная 10 масс.% Плюроника Ф127 (ПА-17-ПЛ Ф127 (10%)), обладала оптимальными транспортными характеристиками: в 2 раза увеличенный поток БСА с увеличением на 7,7% коэффициента концентрирования и улучшением степени восстановления потока (97%). Разработанная мембрана также была изучена в процессе ультрафильтрации реальной технологической жидкости - эмульсии СОЖ Виттол 297 (5 масс. % в воде) и продемонстрировала увеличение потока в 1,5 раза при сохранении высоких значений коэффициентов задержания (99,9 %) и концентрирования (101,9 %), а также улучшенную степень восстановления потока (67%). Улучшение транспортных характеристик произошло за счет модификации Плюроником Ф127, что привело к увеличению размера макропустот, количества пор в верхнем селективном мембранным слое, гидрофильности поверхности при сохранении шероховатости поверхности на прежнем уровне.

3.3. Изучение нанофильтрационных мембран с тонким селективным слоем из полиэтиленамина, нанесенного на пористую поли-м-фениленизофтalamид/Плюроник Ф127 мембрану

Мониторинг содержания тяжелых металлов в объектах окружающей среды является важной эколого-аналитической задачей. Применение широко распространенных физико-химических методов не всегда обеспечивает прямое решение этой проблемы из-за малых концентраций определяемых элементов и влияния матрицы образца на результаты. Но проблема концентрирования тяжелых металлов может быть легко решена с помощью нанофильтрации. Для улучшения свойств нанофильтрационных мембран было предпринято несколько попыток сформировать тонкий селективный слой мембран с помощью применения динамического давления [248], ионного наслаждения [249] и использования различных сшивящих агентов, что приводит к лучшей сборке слоев и уменьшению набухания полиэлектролита [250]. Мембранные из ПА широко используются в нанофильтрации благодаря их высокой проницаемости. Однако, поверхность этих мембран заряжена отрицательно из-за большого количества карбоксильных групп, что снижает их эффективность задержания ионов тяжелых металлов. Одним из перспективных подходов для улучшения задержания катионов ПА мембраной является изменение заряда поверхности мембраны. Это может быть легко осуществлено осаждением слоя катионного полиэлектролита на пористую полиамидную мембрану с созданием композиционной мембраны. В данном исследовании разработанные пористые ПА и ПА-Плюроник Ф127 мембранны были усовершенствованы для селективного и эффективного нанофильтрационного концентрирования тяжелых металлов путем нанесения полиэлектролита ПЭИ на поверхность мембраны.

3.3.1. Транспортные характеристики

Нанофильтрацию раствора ионов тяжелых металлов (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+}) в воде исследовали с использованием мембран ПА-17, ПЭИ/ПА-17 и ПЭИ/ПА-17-ПЛ Ф127 (10, 15 масс. %). На Рисунке 20 показаны проницаемость и коэффициент задержания немодифицированной ПА-17 и модифицированных мембран при 20 атм в процессе нанофильтрации растворов ионов тяжелых металлов.

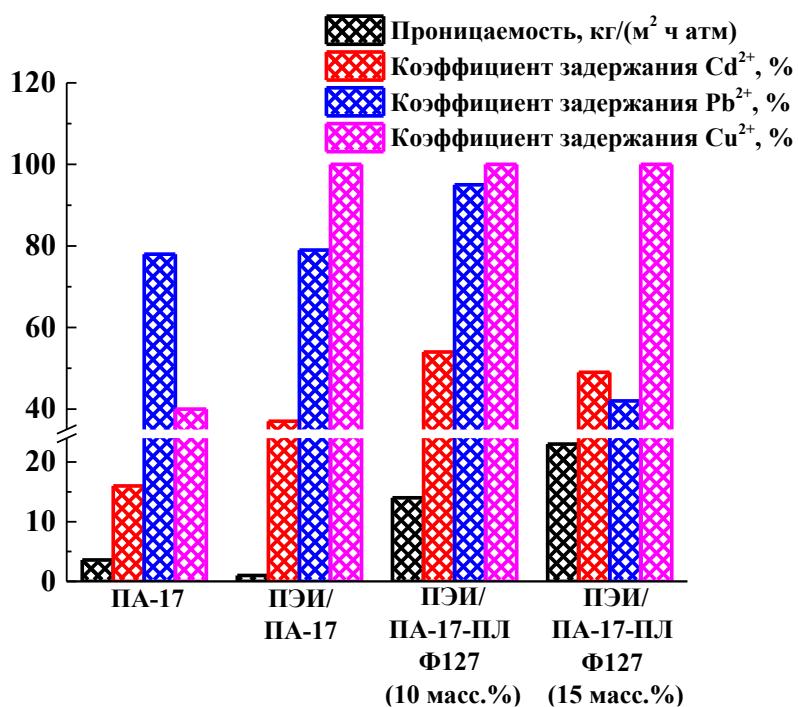


Рисунок 20. Транспортные свойства (проницаемость и коэффициент задержания) немодифицированной ПА-17 и модифицированных ПЭИ мембран в процессе нанофильтрации раствора ионов тяжелых металлов (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+}).

Данные, представленные на Рисунке 20, показывают, что нанесение слоя ПЭИ на мембрану ПА-17 привело к снижению проницаемости в 3,6 раза ($1 \text{ кг}/(\text{м}^2 \text{ ч атм})$), за счет образования плотного (непористого) селективного слоя из ПЭИ на пористой мембране. Это привело к затрудненному массопереносу через мембрану, а также повлияло на пористую структуру ПА-17 мембранны. Добавление 10 и 15 масс. % Плюроника Ф127 в ПА-17 мембрану и нанесение слоя ПЭИ повысили проницаемость до 14 и 23 $\text{кг}/(\text{м}^2 \text{ ч атм})$, соответственно. Это связано с тем, что Плюроник Ф127 действует как порообразующий агент, увеличивая размер и количество пор ПА мембранны [206], способствуя увеличению проницаемости мембранны.

Значения коэффициентов задержания немодифицированной ПА-17 мембранны увеличиваются следующим образом: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. Нанесение ПЭИ на пористые ПА мембранны привело к значительному увеличению (до 100 %) коэффициента задержания Cu^{2+} за счет большей адсорбции ионов Cu^{2+} на высокогидрофильном катионном слое из ПЭИ [251]. Коэффициенты задержания других металлов (Pb^{2+} и Cd^{2+}) для мембран, модифицированных ПЭИ, также увеличиваются по сравнению с исходной ПА-17 мембранный, за исключением $R(\text{Pb}^{2+})$ для мембранны ПЭИ/ПА-17-ПЛ

Ф127 (15%). Однако, они ниже по сравнению с коэффициентом задержания меди. Это можно объяснить эффектом Доннана и стерическими затруднениями. Снижение коэффициентов задержания Pb^{2+} и Cd^{2+} для ПЭИ/ПА-17-ПЛ Ф127 (15%) мембранны по сравнению с ПЭИ/ПА-17-ПЛ Ф127 (10%) мембраной может быть связано с небольшим затеканием ПЭИ в большие поры ПА мембранны.

Задержание ионов тяжелых металлов мембранными и прохождение через них воды при нанофильтрации приводит к концентрированию ионов тяжелых металлов в исходной смеси. Таким образом, возможно снижение пределов обнаружения аналита методом нанофильтрации без использования дополнительных реагентов и операций. На Рисунке 21 показаны коэффициенты концентрирования немодифицированной ПА-17 и модифицированных ПЭИ мембранны при нанофильтрации водного раствора ионов тяжелых металлов (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+}) при 20 атм.

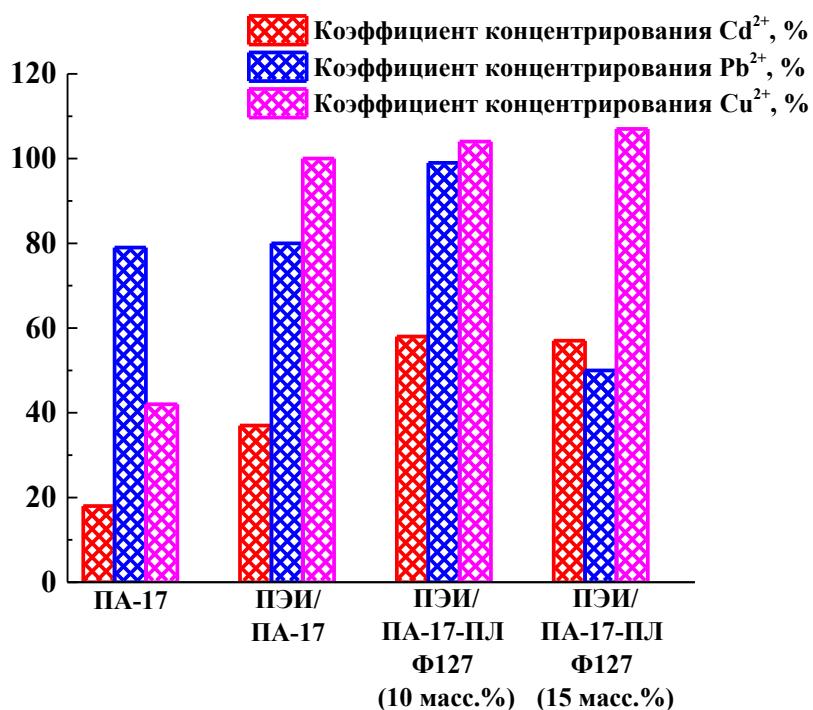


Рисунок 21. Коэффициент концентрирования немодифицированной ПА-17 и мембранны, модифицированных ПЭИ, в процессе нанофильтрации раствора ионов тяжелых металлов (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+}).

Данные, представленные на Рисунке 21, показывают, что мембрана ПА-17 имеет самые низкие коэффициенты концентрирования по сравнению с остальными мембранными. В то время как нанесение слоя ПЭИ и модификация Плюроником Ф127 мембранны ПА-17 привели к их увеличению. Наиболее высокие коэффициенты

концентрирования для ПЭИ/ПА-17 и ПЭИ/ПА-17-ПЛ Ф127 (10 и 15 масс. %) были отмечены для Cu^{2+} (100, 104, 107%, соответственно). Также ПЭИ/ПА-17 и ПЭИ/ПА-17-ПЛ Ф127 (10 масс. %) мембранны имели достаточно высокий коэффициент концентрирования Pb^{2+} (80 и 99%, соответственно). Поэтому разработанные мембранны перспективны для концентрирования ионов Cu^{2+} и Pb^{2+} из смеси ионов тяжелых металлов.

Было показано, что мембрана ПЭИ/ПА-17-ПЛ Ф127 (10 масс. %) обладала наибольшей способностью задерживать ионы тяжелых металлов, сохраняя высокие значения проницаемости в процессе нанофильтрации раствора ионов тяжелых металлов (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+}), в то время как мембрана ПЭИ/ПА-17-ПЛ Ф127 (15 масс. %) обладала наибольшей проницаемостью при незначительном снижении коэффициентов задержания ионов Cd^{2+} и Pb^{2+} . Таким образом, в зависимости от задачи концентрирования можно использовать ту или иную разработанную мембрану для повышения производительности или селективности нанофильтрации ионов тяжелых металлов (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+}).

3.3.2. Изучение структуры

Разработанные нанофильтрационные мембранны, модифицированные ПЭИ, исследовали методами СЭМ и АСМ для оценки изменения структуры мембранны в процессе модификации.

Исследование структуры методом сканирующей электронной микроскопии

СЭМ микрофотографии поперечного скола мембранны ПЭИ/ПА-17, ПЭИ/ПА-17-ПЛ Ф127 (10 масс. %) и ПЭИ/ПА-17-ПЛ Ф127 (15 масс. %) показаны на Рисунке 22.

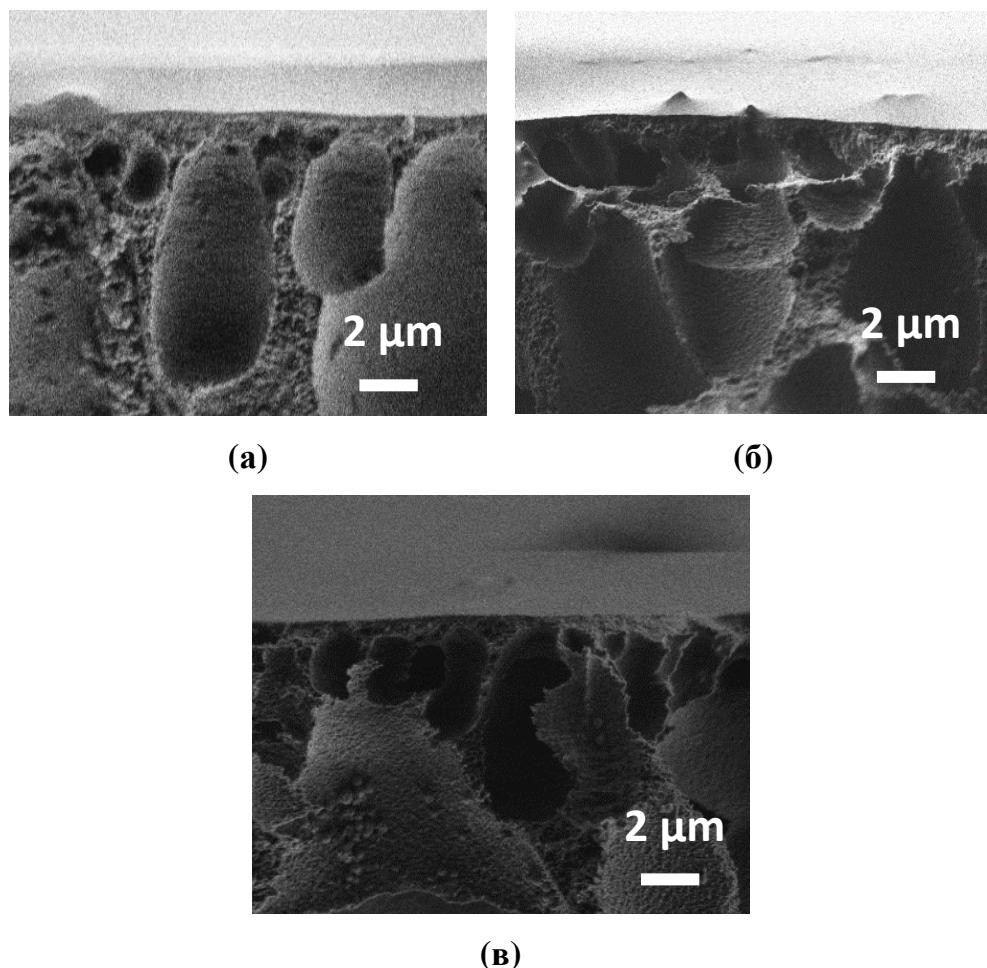


Рисунок 22. СЭМ микрофотографии поперечного скола (а) ПЭИ/ПА-17, (б) ПЭИ/ПА-17-ПЛ Ф127 (10 масс. %) и (в) ПЭИ/ПА-17-ПЛ Ф127 (15 масс. %) мемран.

СЭМ микрофотографии демонстрируют наличие двух областей: (1) пористой мембранны из ПА и (2) тонкого диффузионного селективного слоя из ПЭИ толщиной $1,6 \pm 0,4$ мкм. Также наблюдается сплошная и однородная адгезия диффузионных ПЭИ слоев к поверхности пористой ПА мемbrane. Добавление Плюроника Ф127 (10 и 15 масс. %) в матрицу ПА увеличивало размер макропустот и их количество за счет порообразующего действия модификатора. Эти изменения привели к увеличению проницаемости мембранны, а слой ПЭИ привел к улучшению задержания тяжелых металлов мембранный.

Исследование структуры методом атомно-силовой микроскопии

АСМ изображения ПЭИ/ПА-17, ПЭИ/ПА-17-ПЛ Ф127 (10 масс. %) и ПЭИ/ПА-17-ПЛ Ф127 (15 масс. %) мемран показаны на Рисунке 23.

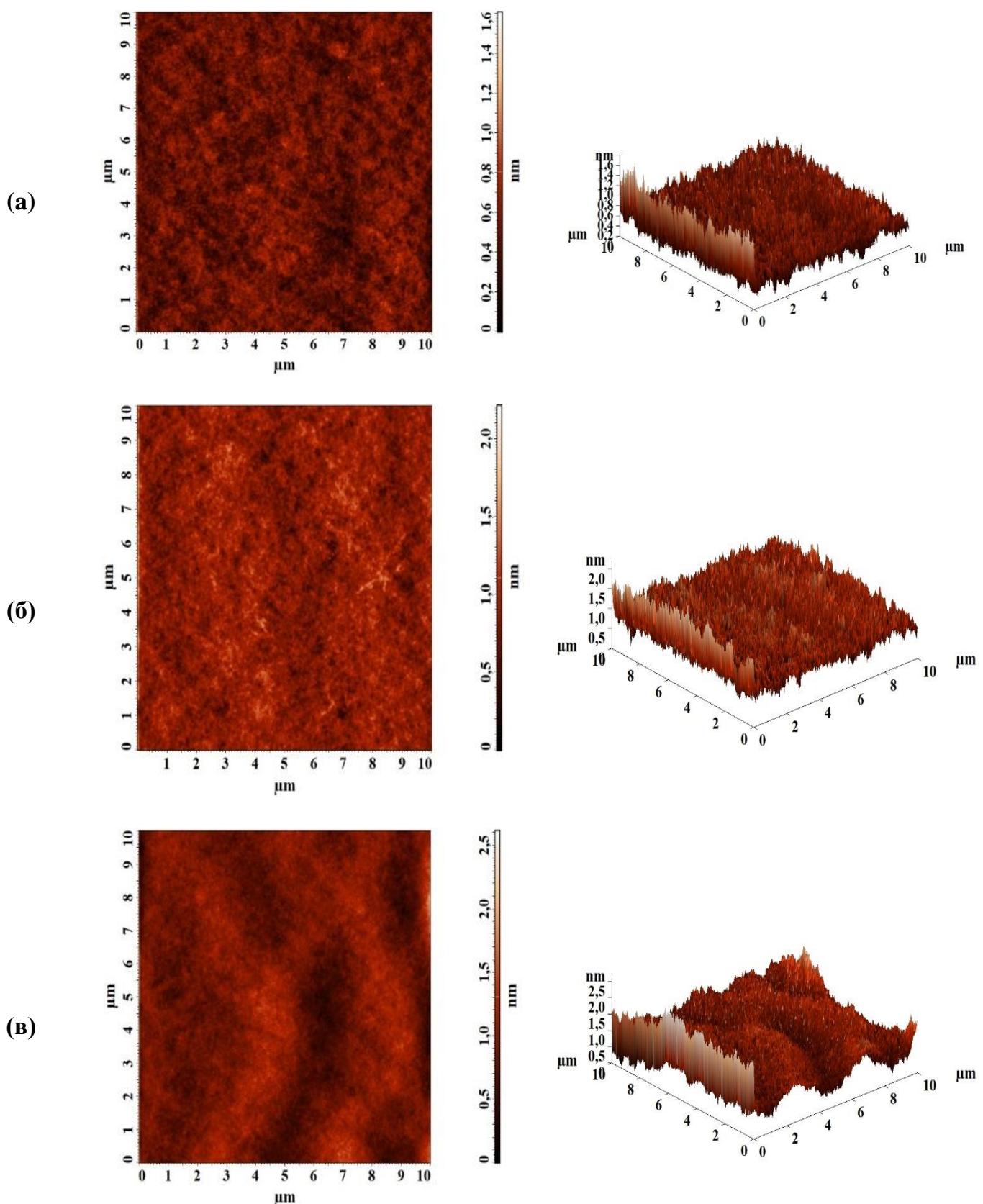


Рисунок 23. АСМ изображения (а) ПЭИ/ПА-17, (б) ПЭИ/ПА-17-ПЛ Φ127 (10 масс. %) и (в) ПЭИ/ПА-17-ПЛ Φ127 (15 масс. %) мемран.

На основе АСМ изображений были рассчитаны параметры поверхностной шероховатости в виде среднеквадратичной (Rq) и средней (Ra) шероховатости мембран, модифицированных ПЭИ (Таблица 9).

Таблица 9. Параметры шероховатости поверхности мембран, модифицированных ПЭИ.

Мембрана	Ra , нм	Rq , нм
ПЭИ/ПА-17	0,10	0,14
ПЭИ/ПА-17-ПЛ Ф127 (10 масс. %)	0,13	0,17
ПЭИ/ПА-17-ПЛ Ф127 (15 масс. %)	0,16	0,22

Рассчитанные параметры шероховатости (Ra и Rq) увеличиваются с увеличением содержания Плюроника Ф127 в пористой ПА мемbrane. Причиной увеличения шероховатости поверхности мембранны может быть агломерация и вымывание молекул Плюроника Ф127, в то время как слой ПЭИ сохранил эту шероховатую структуру поверхности ПА.

Заключение к разделу 3.3 главы 3

Для нанофильтрации ионов тяжелых металлов были разработаны новые композиционные мембранны, состоящие из тонкого диффузионного слоя из ПЭИ, нанесенного на пористые мембранны из ПА, модифицированные Плюроником Ф127 (10 и 15 масс.%). Структуру мембранны изучали методами АСМ и СЭМ. Транспортные свойства мембранны, модифицированных ПЭИ, оценивали в процессе нанофильтрации раствора ионов тяжелых металлов (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+}). Было показано, что нанесение ПЭИ на пористые мембранны из ПА приводит к улучшению коэффициентов концентрирования и коэффициентов задерживания мембранны в процессе нанофильтрации раствора ионов тяжелых металлов (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+}) за счет образования тонкого диффузионного слоя (толщина ~1,6 мкм, подтверждено СЭМ) с большей адсорбией ионов металлов из-за высокой гидрофильности и положительно заряженной природы полиэлектролита. Модификация пористого ПА слоя в композиционных мембранных из ПЭИ привела к улучшению проницаемости за счет увеличения размера и количества пор в процессе модификации, что способствовало облегченному массопереносу компонентов через мембранны.

Мембрана ПЭИ/ПА-17-ПЛ Ф127 (10 масс. %) обладала самыми высокими коэффициентами задержания и концентрирования тяжелых металлов, с соранением высокой проницаемости ($14 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч атм})$), в то время как ПЭИ/ПА-17-ПЛ Ф127 (15 масс. %) мембрана обладала наибольшей проницаемостью ($23 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч атм})$) при незначительном снижении коэффициентов задержания ионов Cd^{2+} и Pb^{2+} . Таким образом, в зависимости от задачи концентрирования перспективно использование той или иной разработанной мембранны для повышения производительности или селективности нанофильтрации ионов тяжелых металлов (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+}).

3.4. Изучение первапорационных мембран из поливинилового спирта, модифицированного Плюроником Ф127

Поливиниловый спирт (ПВС) (Рисунок 24) представляет собой известный синтетический полимер, характеризующийся высокой селективностью по отношению к воде, pH-стабильностью, пленкообразующей способностью, химической и термической стойкостью. Благодаря своим преимуществам этот полимер активно и успешно применяется в качестве мембранных материалов для первапорационной дегидратации.

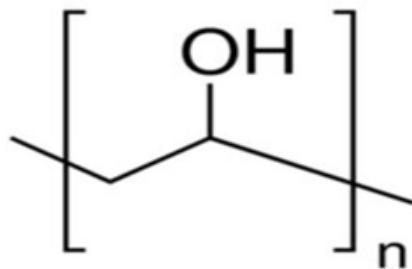


Рисунок 24. Структура поливинилового спирта.

Однако, мембранны на основе ПВС обычно имеют низкую проницаемость и механическую прочность, а также плохую стабильность в водных растворах из-за сильного набухания. В результате эффективность разделения этих мембран значительно снижается, особенно при длительной эксплуатации. Для улучшения транспортных свойств ПВС мембран была проведена их модификация путем введения Плюроника Ф127 и сшиванием малеиновой кислотой (МК). Кроме того, для перспективного промышленного применения были разработаны

композиционные мембранны с тонким селективным слоем из ПВС и его композитов с Плюроником Ф127.

3.4.1. Транспортные характеристики

Транспортные свойства диффузионных ПВС мембран с различным содержанием Плюроника Ф127 (1-3 масс.%) и без/с химической сшивки были изучены в процессе первапорационного разделения азеотропной смеси вода/ИПС (12/88 масс. %) при комнатной температуре (22 °C) (Таблица 10).

Таблица 10. Транспортные свойства несшитых и химически сшитых мембран из ПВС и композитов ПВС-ПЛ Ф127 в процессе первапорации азеотропной смеси вода/ИПС (12/88 масс. %) при 22 °C.

Мембрана	Удельная производительность, кг/(м ² ч)	Содержание воды в пермеате, масс.%	Коэффициент концентрирования, %
ПВС	0,008	99,9	100,08
ПВС-ПЛ Ф127 (1 масс. %)	0,013	99,9	100,13
ПВС-ПЛ Ф127 (2 масс. %)	0,016	99,9	100,15
ПВС-ПЛ Ф127 (3 масс. %)	0,017	99,9	100,16
ПВС-МК	0,007	99,9	100,07
ПВС-МК-ПЛ Ф127 (3 масс. %)	0,015	99,9	100,14

Как видно из представленных данных, удельная производительность несшитых мембран из ПВС увеличивается с увеличением содержания Плюроника Ф127 в матрице мембранны. Плюроник Ф127 увеличивает гидрофильность поверхности мембранны (подтверждено данными по углам смачивания водой и СЭМ) и действует как порообразующий агент (подтверждено данными СЭМ), что приводит к увеличению проницаемости мембранны. Кроме того, все мембранны были селективны по отношению к воде (99,9 масс. %) за счет высокой степени сродства ПВС к воде из-за гидрофильных функциональных ОН-групп [252]. Следует отметить, что мембрана ПВС, содержащая 3 масс. % Плюроника Ф127 (ПВС-ПЛ

Ф127 (3 масс. %)), обладала оптимальными транспортными характеристиками: самая высокая удельная производительность $0,017 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, 99,9 масс. % воды в пермеате и коэффициент концентрирования 100,16%. Увеличение значений коэффициентов концентрирования модифицированных мембран произошло за счет увеличения удельной производительности при сохранении высокой селективности по отношению к воде.

Для улучшения стабильности и перспективного промышленного использования модифицированной мембранны, ПВС-ПЛ Ф127 (3 масс. %) мембрану химически сшивали с помощью МК [253]. Сшивание ПВС мембранны также было выполнено для сравнения транспортных свойств с модифицированной мембраной. Химически сшитые ПВС-МК и ПВС-МК-ПЛ Ф127 (3 масс. %) мембранны также были протестированы при первапорации азеотропной смеси вода/ИПС (12/88 масс. %) при 22°C (Таблица 10). Было показано, что сшивание диффузионных ПВС и ПВС-ПЛ Ф127 (3 масс. %) мембран МК незначительно снижает удельную производительность (с $0,008$ до $0,007 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ и с $0,017$ до $0,015 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$) и коэффициенты концентрирования (с 100,08 до 100,07% и с 100,16 до 100,14%) для мембранны из ПВС и его композита, соответственно. Сшивание ПВС с помощью МК привело к преобразованию обширных водородных связей в поливиниловом спирте в ковалентные связи, что привело к изменению внутренней структуры мембранны (уменьшению свободного объема между полимерными цепями) [100]. В результате химического сшивания мембранны размер и количество полостей в морфологии поперечного скола мембранны были уменьшены (подтверждено данными СЭМ). Кроме того, это привело к увеличению стойкости мембранны к воде (подтверждено данными по углам смачивания). Таким образом, несмотря на небольшое снижение удельной производительности, химически сшитая ПВС-МК-ПЛ Ф127 (3 масс. %) мембрана обладала оптимальными транспортными характеристиками для первапорационного разделения азеотропной смеси вода/ИПС (12/88 масс. %). Однако, для перспективного применения в промышленности необходима разработка композиционной мембранны с тонким селективным слоем из композита ПВС-МК-ПЛ Ф127 (3 масс. %) на пористой подложке.

Разработанные ультрафильтрационные пористые ПА мембранны, приготовленные из формовочных растворов различной концентрации (ПА-12, ПА-

15, ПА-17, и ПА-20) (описанных в разделе 3.2), были использованы в качестве подложки для приготовления композиционных несшитых ПВС мембран для определения оптимальных условий с целью дальнейшего улучшения характеристик разработанных диффузионных мембран. Транспортные свойства композиционных несшитых ПВС мембран, нанесенных на различные подложки ПА, были изучены в процессе первапорации азеотропной смеси вода/ИПС (12/88 масс. %) при 22 °C (Таблица 11).

Таблица 11. Транспортные свойства композиционных ПВС/ПА мембран при первапорационном разделении азеотропной смеси вода/ИПС (12/88 масс. %) при 22 °C.

Мембрана	Удельная производительность, кг/(м ² ч)	Содержание воды в пермеате, масс. %	Коэффициент концентрирования, %
ПВС	0,008	99,9	100,08
ПВС/ПА-12	0,160	91,2	101,41
ПВС/ПА-15	0,083	94,7	100,76
ПВС/ПА-17	0,040	96,9	100,37
ПВС/ПА-20	0,015	97,8	100,14

Данные Таблицы 11 показывают, что применение пористой ПА-12 мембранны в качестве подложки привело к увеличению удельной производительности (0,160 кг/(м² ч)), но снижению селективности (содержание воды в пермеате 91,2 масс. %) и незначительному увеличению коэффициента концентрирования (101,41%). Дальнейшее увеличение концентрации формовочного раствора ПА для пористых подложек приводит к увеличению селективности по отношению к воде, но одновременному снижению удельной производительности мембранны и коэффициентов концентрирования. ПВС мембрана, нанесенная на ПА-17 подложку (ПВС/ПА-17), имеет оптимальные транспортные характеристики: удельная производительность 0,040 кг/(м² ч), 96,9 масс. % воды в пермеате и коэффициент концентрирования 100,37% (Таблица 11). Таким образом, ультрафильтрационная пористая мембрана ПА-17 была выбрана в качестве оптимальной подложки для

приготовления сшитых МК композиционных мембран из ПВС и композита ПВС-ПЛ Ф127.

Для сравнения транспортных характеристик в процессе первапорации была использована в качестве подложки коммерческая пористая мембрана УПМ-20 для разработки композиционных мембран с тонким селективным слоем из ПВС и композита ПВС-ПЛ Ф127. Транспортные свойства сшитых композиционных мембран из ПВС и композита ПВС-ПЛ Ф127 (3 масс. %), нанесенных на подложки ПА-17 и УПМ-20, изучали в процессе первапорационного разделения азеотропной смеси вода/ИПС (12/88 масс. %) при комнатной температуре (22 °C). Данные представлены в Таблице 12. Данные первапорации для диффузионной и несшитой композиционной ПВС мембран на подложках ПА-17 и УПМ-20 также представлены для сравнения с модифицированными мембранами.

Таблица 12. Транспортные свойства несшитых и химически сшитых ПВС и ПВС-ПЛ Ф127 (3 масс. %) мембран, нанесенных на ПА-17 и УПМ-20 подложки, при первапорации азеотропной смеси вода/ИПС (12/88 масс. %) при 22 °C.

Мембрана	Удельная производительность (J), кг/(м ² ч)	Содержание воды в пермеате, масс. %	Коэффициент концентрирования, %
ПВС	0,008	99,9	100,08
ПВС/УПМ-20	0,021	98,7	100,20
ПВС-МК/УПМ-20	0,018	99,9	100,17
ПВС-МК-ПЛ Ф127 (3 масс. %) /УПМ-20	0,032	99,9	100,31
ПВС/ПА-17	0,040	96,9	100,37
ПВС-МК/ПА-17	0,038	97,8	100,36
ПВС-МК-ПЛ Ф127 (3 масс. %) /ПА-17	0,100	98,8	100,96

Данные, представленные в Таблице 12, показали, что использование пористых УПМ-20 и ПА-17 подложек привело к увеличению удельной производительности с 0,008 кг/(м² ч) для немодифицированной диффузионной ПВС

мембранны до 0,021 кг/(м² ч) для композиционной ПВС/УПМ-20 мембранны и до 0,040 кг/(м² ч) для композиционной ПВС/ПА-17 мембранны при сохранении высокой селективности по отношению к воде (98,7 и 96,9 масс. % в пермеате, соответственно). Так же было отмечено увеличение коэффициентов концентрирования до 100,20% для композиционной ПВС/УПМ-20 мембранны и до 100,37% для композиционной ПВС/ПА-17 мембранны. Химическая сшивка с помощью МК для обоих типов композиционных мембран (ПВС/УПМ-20 и ПВС/ПА-17) также приводила к небольшому снижению удельной производительности и коэффициентов концентрирования при увеличении содержания воды в пермеате. Сшитые композиционные мембранны на подложке УПМ-20 (ПВС-МК/УПМ-20 и ПВС-МК-ПЛ Ф127 (3 масс. %)/УПМ-20) демонстрируют меньшую удельную производительность, чем сшитые композиционные мембранны на подложке ПА-17 (ПВС-МК/ПА-17 и ПВС-МК-ПЛ Ф127 (3 масс. %)/ПА-17). С другой стороны, содержание воды в пермеате для мембран, нанесенных на УПМ-20, составило 99,9 масс. %. Для обоих типов мембран на подложках УПМ-20 и ПА-17 введение Плюроника Ф127 в матрицу ПВС приводило к увеличению удельной производительности и коэффициентов концентрирования по сравнению с мембранными из чистого ПВС (Таблица 12), что может быть связано с увеличением гидрофильности поверхности мембранны в процессе модификации. Таким образом, химически сшитая композиционная мембрана из тонкого селективного ПВС-ПЛ Ф127 (3 масс. %) слоя, нанесенного на пористую ПА-17 подложку (ПВС-МК-ПЛ Ф127 (3 масс. %)/ПА-17), имела оптимальные транспортные характеристики в процессе первапорационного разделения азеотропной смеси вода/ИПС (12/88 масс. %) при 22 °C: наибольшую удельную производительность 0,1 кг/(м² ч), 98,8 масс. % воды в пермеате и наибольший коэффициент концентрирования 100,96%.

Стабильность разработанной композиционной ПВС-МК-ПЛ Ф127 (3 масс. %)/ПА-17 мембрана была изучена в процессе первапорационной дегидратации ИПС в широком диапазоне концентраций до 80 масс. % воды (Рисунок 25) и при длительном разделении азеотропной смеси вода/ИПС (12/88 масс. %) (Рисунок 26) для оценки перспективности промышленного применения.

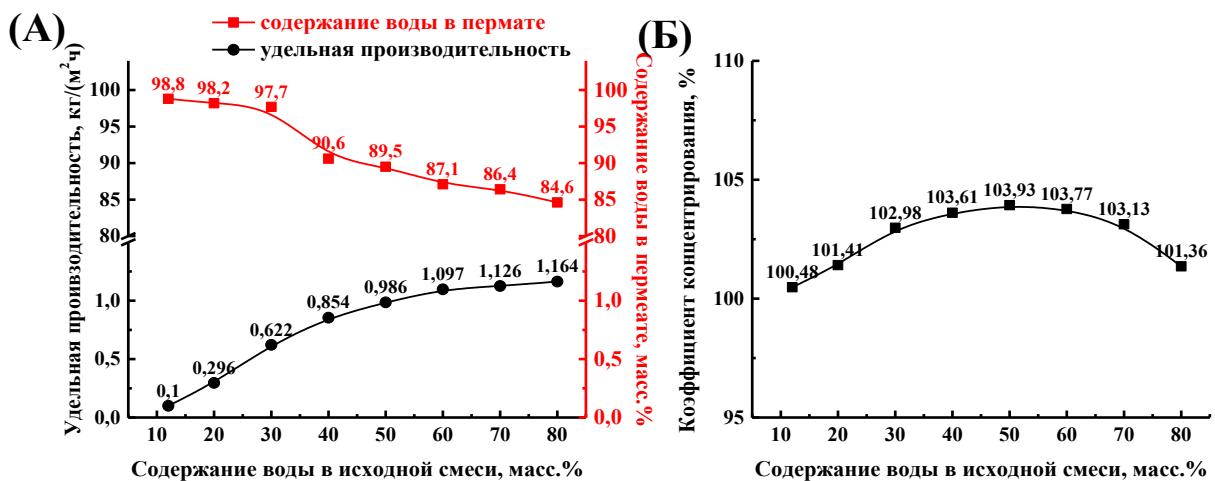


Рисунок 25. Зависимость (А) удельной производительности и содержания воды в пермеате и (Б) коэффициента концентрирования от содержания воды в исходной смеси (12-80 масс. %) в процессе первапорационной дегидратации ИПС с использованием ПВС-МК-ПЛ Ф127 (3 масс. %)/ПА-17 мембранны [238].

На Рисунке 25 показано, что содержание воды в пермеате, удельная производительность и коэффициент концентрирования ПВС-МК-ПЛ Ф127 (3 масс. %)/ПА-17 мембранны зависят от состава исходной смеси. При высоком содержании воды в исходной смеси мембрана набухает, что вызывает увеличение свободного объема между полимерными цепями. Следовательно, удельная производительность мембранны увеличивается с увеличением содержания воды в исходной смеси, но содержание воды в пермеате уменьшается. Тем не менее, мембрана по-прежнему обладает высоким уровнем селективности по отношению к воде (содержание воды в пермеате уменьшилось с 98,8 до 84,6 масс. %) и может применяться для концентрирования изопропанола из его водных растворов (коэффициенты концентрирования более 100,48%).

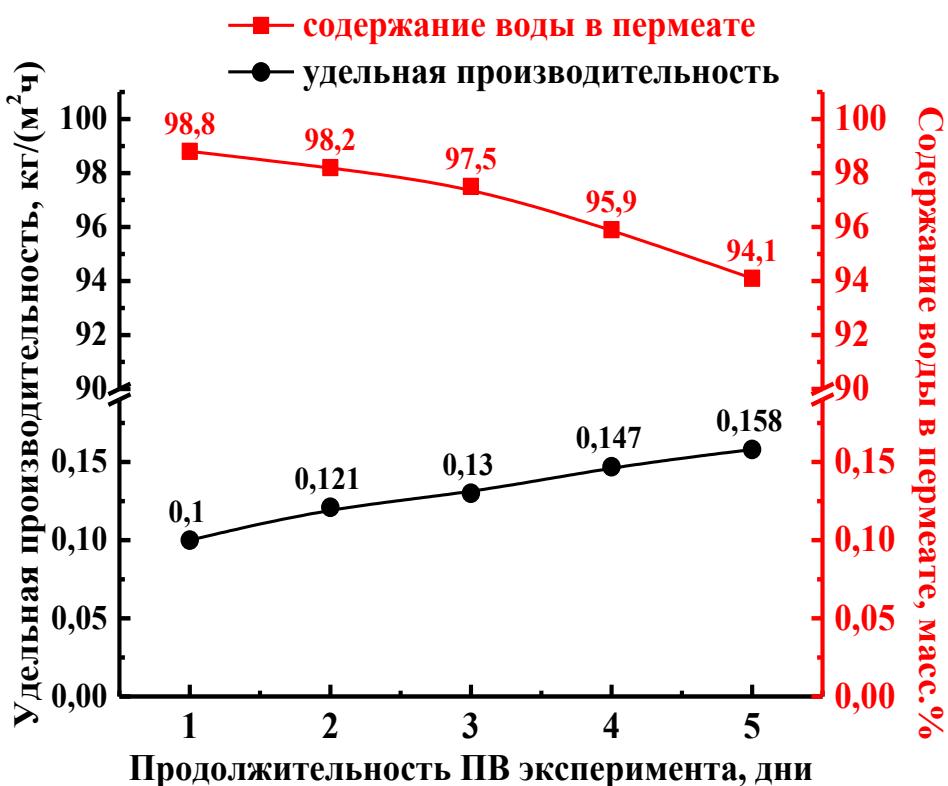


Рисунок 26. Зависимость удельной производительности и содержания воды в пермеате для ПВС-МК-ПЛ Ф127 (3 масс. %)/ПА-17 мембранны от времени процесса первапорационного разделения азеотропной смеси вода/ИПС (12/88 масс. %) (в течение пяти дней) [238].

Удельная производительность разработанной мембранны увеличилась с 0,1 до 0,157 кг/(м² ч), а содержание воды в пермеате уменьшилось с 98,8 до 94,1 масс. % (Рисунок 26). Однако, ПВС-МК-ПЛ Ф127 (3 масс. %)/ПА-17 мембрана стабильна при длительном первапорационном эксперименте (пять дней), а набухание мембранны обуславливает незначительное изменение транспортных свойств.

Сравнение композиционной ПВС-МК-ПЛ Ф127 (3 масс. %)/ПА-17 мембранны с мембранными из ПВС, разработанными в других исследованиях [77,87,95,203,254,255], в процессе первапорационной дегидратации ИПС в условиях, близких к настоящей работе, показало, что композиционная ПВС-МК-ПЛ Ф127 (3 масс. %)/ПА-17 мембрана имела относительно более высокую удельную производительность и фактор разделения в процессе первапорационной дегидратации ИПС (12 и 10 масс. % воды) по сравнению с мембранными, описанными в работах [77,87,255]. Однако, разработанная мембрана демонстрирует более

высокую удельную производительность с более низким фактором разделения при 22 °С по сравнению с хитозан (ХЗ)-ПВС/поливинилиденфторид (ПВДФ) и ПВС/поливинилпирролидон (ПВП)-фосфомолибденовая кислота (ФМК) мембранными [95,254]. А мембрана ПВС-МК-ПЛ Ф127 (3 масс. %)/ПА-17 имеет более высокую удельную производительность и/или фактор разделения по сравнению с мембранными на основе ПВС, описанными в работе [203], при первапорационной дегидратации 80 масс. % ИПС в воде при 22 °С. Таким образом, в данной работе была разработана сплошная композиционная ПВС-МК-ПЛ Ф127 (3 масс. %)/ПА-17 мембрана с улучшенными и стабильными транспортными свойствами для первапорационной дегидратации ИПС.

Механизм «растворение-диффузия» может быть использован для объяснения первапорационного разделения компонентов через непористые мембранны, в которых важную роль играют структура и морфология. Чтобы определить влияние модификации Плюроником Ф127 и химического сшивания с помощью МК, структуру и физико-химические характеристики мембран исследовали с помощью методов ИК спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), измерений углов смачивания и экспериментов по набуханию.

3.4.2. Изучение структуры

Исследование структуры методом инфракрасной спектроскопии

Методом ИК была исследована структура диффузионных мембран из ПВС с/без химической шивки, модифицированных Плюроником Ф127. ИК-спектры порошка Плюроника Ф127 и ПВС, ПВС-ПЛ Ф127 (3 масс. %), ПВС-МК, ПВС-МК-ПЛ Ф127 (3 масс. %) мембран представлены на Рисунке 27.

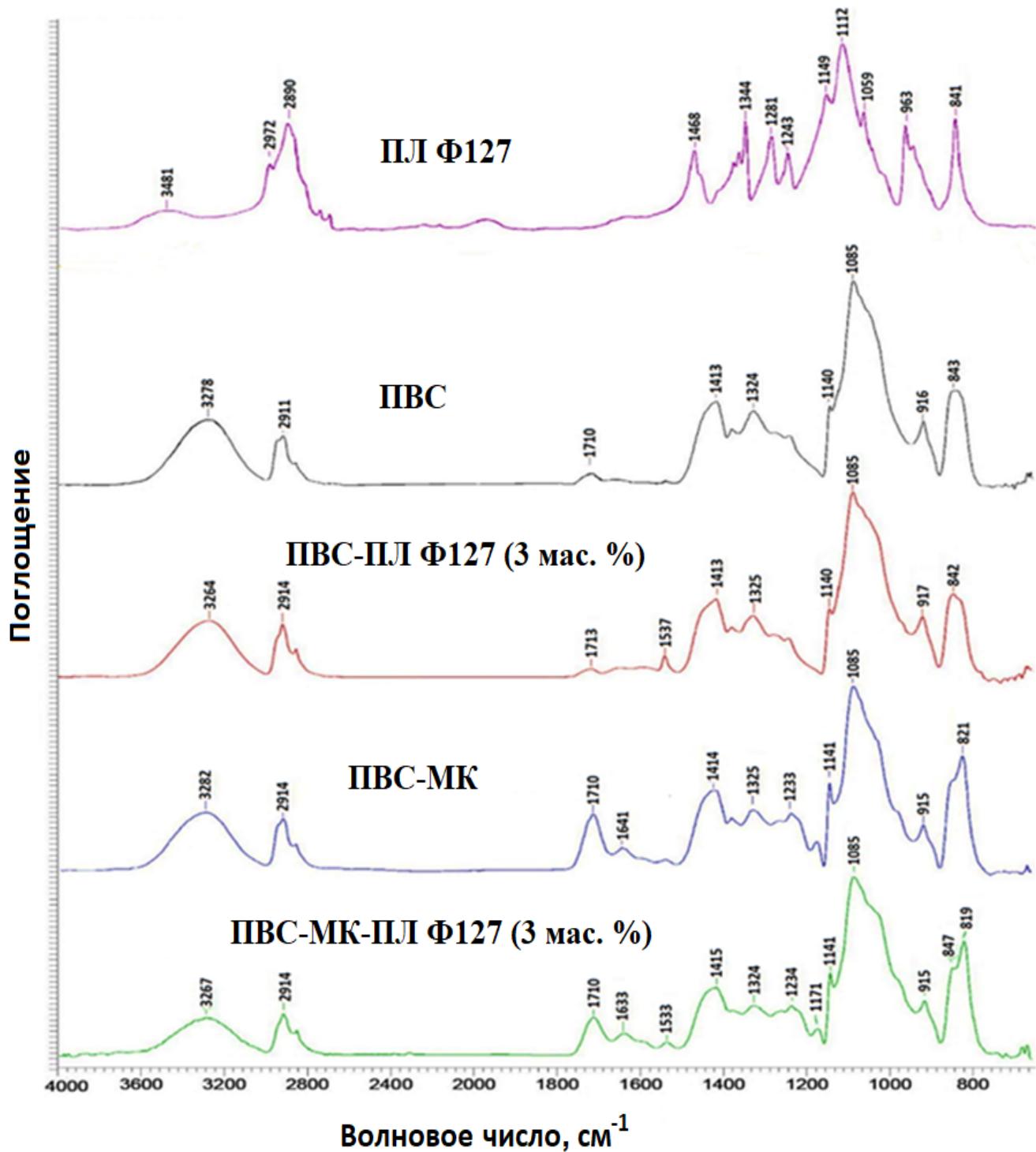


Рисунок 27. ИК спектры порошка Плюроника Ф127 и ПВС, ПВС-ПЛ Ф127 (3 масс. %), ПВС-МК, ПВС-МК-ПЛ Ф127 (3 масс. %) мембран [238].

Для спектра чистого ПВС, широкая полоса при 3278 см^{-1} соответствует валентному колебанию гидроксильной группы (OH), и полоса при 2911 см^{-1} относится к валентному колебанию CH_2 группы [256,257]. Пики при 1710 см^{-1} относятся к валентным колебаниям C=O остаточных ацетатных групп [257–259]. Полоса поглощения при 1413 см^{-1} подтверждает наличие симметричного изгиба

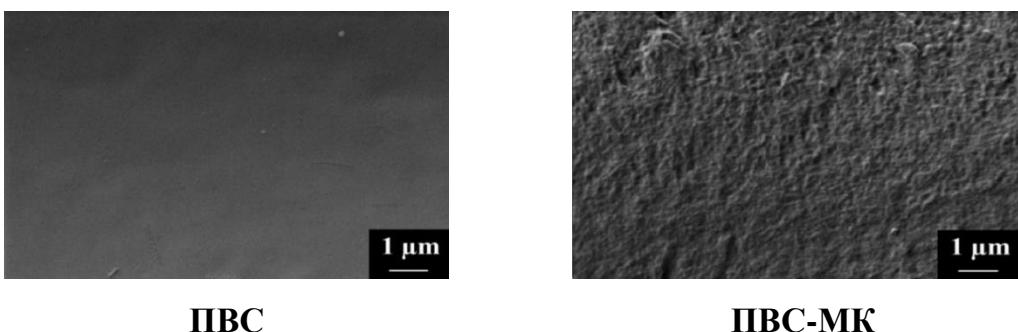
CH_2 . Пик при 1324 см^{-1} относится к CH и OH [257]. Пик при 916 см^{-1} соответствует колебаниям CH_2 , а пик при 843 см^{-1} с умеренным поглощением соответствует колебаниям С-С плоской зигзагообразной углеродной цепи.

Пики при $3278, 2911, 1710, 1324, 916$ и 843 см^{-1} несколько сдвинулись после введения Плюроника Ф127 в матрицу ПВС. Кроме того, увеличилась интенсивность пика при 1537 см^{-1} . Эти незначительные изменения объясняются наложением пиков ПВС и Плюроника Ф127 и низким содержанием модификатора в матрице мембранны.

Для спектра ПВС-МК мембранны наблюдаются изменения пиков в диапазоне $800\text{-}2000 \text{ см}^{-1}$. На присутствие сложноэфирной группы (-CO-O-) указывает присутствие интенсивной полосы валентных колебаний при 1710 см^{-1} [253,260]. ПВС и МК взаимодействуют с образованием ненасыщенного эфира (-CO-CH=CH-), что подтверждается пиком поглощения при 1641 см^{-1} и приводит к сшиванию полимерных цепей [253]. Снижение интенсивности и сдвиг пика при 3282 до 3267 см^{-1} вызвано модификацией ПВС 3 масс. % Плюроника Ф127 и указывает на сшивание полимерных цепей. Мембрана ПВС-МК-ПЛ Ф127 (3 масс. %) также имеет пики при 1710 и 1633 см^{-1} , соответствующие карбонилу сложного эфира и растяжению -CO-CH=CH-, соответственно. ИК спектры подтвердили сшивание мембран ПВС-МК и ПВС-МК-ПЛ Ф127, что значительно повлияло на характеристики мембранны в процессе первапорации.

Исследование структуры методом сканирующей электронной микроскопии

Морфология диффузионных ПВС и ПВС-МК мембранны, модифицированных Плюроником Ф127, была исследована с помощью метода СЭМ. СЭМ микрофотографии поперечного скола представлены на Рисунке 28.



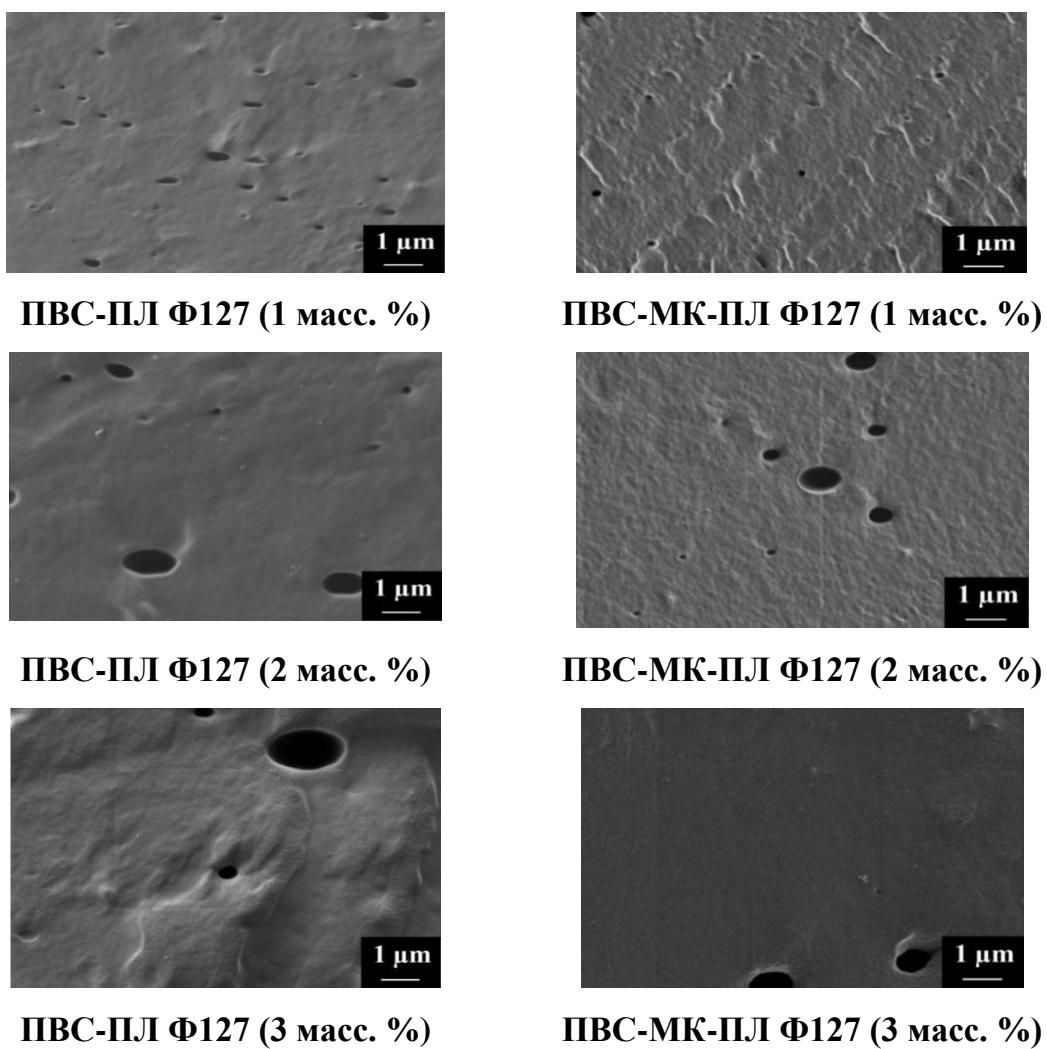


Рисунок 28. СЭМ микрофотографии поперечного скола диффузионных мембран из ПВС с/без химического сшивания с помощью МК, модифицированных различным содержанием Плюроника Ф127 (1, 2, 3 масс. %) [238].

На Рисунке 28 показано, что морфология чистой ПВС мембранны равномерная и однородная. Добавление Плюроника Ф127 (1 масс. %) в матрицу привело к образованию некоторых полостей. С увеличением содержания Плюроника Ф127 в мемbrane количество полостей уменьшалось, но их размер увеличивался. Структура поперечного скола химически сшитой мембранны (ПВС-МК) была шероховатой по сравнению с исходной ПВС мембаной (Рисунок 28). Химическое сшивание мембран из композитов ПВС-ПЛ Ф127 (1, 2, 3 масс. %) с помощью МК привело к уменьшению количества и размеров образующихся полостей. МК действует как сшивающий агент и нивелирует эффект Плюроника Ф127. Это объясняет небольшое снижение удельной производительности сшитых мембран по сравнению с несшитыми мембранами из ПВС (Таблица 10).

3.4.3. Исследование физико-химических свойств

Изучение углов смачивания

Поверхностные свойства мембран были исследованы путем измерения углов смачивания водой для оценки изменений поверхности мембранны за счет добавления Плюроника Ф127 и химической сшивки. Углы смачивания водой для ПВС и ПВС-МК мембран, модифицированных Плюроником Ф127 (1, 2, 3 масс. %), представлены в Таблице 13.

Таблица 13. Угол смачивания водой для ПВС мембран.

Мембрана	Угол смачивания водой, °
ПВС	66
ПВС-ПЛ Ф127 (1 масс. %)	41
ПВС-ПЛ Ф127 (2 масс. %)	32
ПВС-ПЛ Ф127 (3 масс. %)	29
ПВС-МК	68
ПВС-МК-ПЛ Ф127 (1 масс. %)	45
ПВС-МК-ПЛ Ф127 (2 масс. %)	39
ПВС-МК-ПЛ Ф127 (3 масс. %)	35

Угол смачивания водой значительно уменьшался с увеличением содержания Плюроника Ф127 в ПВС и ПВС-МК матрицах. Это указывает на повышение гидрофильности поверхности мембранны за счет добавления Плюроника Ф127. Плюроник Ф127 состоит из блоков гидрофильного полиэтиленгликоля и блоков гидрофобного полипропиленгликоля. Гидрофобные блоки встроены в цепи ПВС и остаются закрепленными в мембранный матрице, в то время как гидрофильные блоки высвобождаются на поверхности мембранны. Поверхность мембранны стала более гидрофильной за счет увеличения количества гидрофильных групп полиэтиленгликоля Плюроника Ф127 на поверхности мембранны. Также следует отметить, что мембранны, сшитые с помощью МК, имели более высокие углы смачивания водой по сравнению с несшитыми мембранными. Это может быть связано с нивелирующим действием МК на Плюроник Ф127, что приводит к снижению гидрофильности поверхности.

Изучение степени набухания мембран

Поскольку сорбция компонентов является первой стадией механизма первапорации «растворение-диффузия», была измерена степень набухания мембран из ПВС и его композитов с Плюроником Ф127 с/без химической сшивки в разделяемой смеси ИПС/вода (88/12 масс. %) (Таблица 14).

Таблица 14. Степень набухания мембран из ПВС в разделяемой азеотропной смеси вода/ИПС (12/88 масс. %).

Мембрана	Степень набухания в вода-ИПС (12/88 масс. %) смеси, %
ПВС	14
ПВС-ПЛ Ф127 (1 масс. %)	15
ПВС-ПЛ Ф127 (2 масс. %)	19
ПВС-ПЛ Ф127 (3 масс. %)	20
ПВС-МК	12
ПВС-МК-ПЛ Ф127 (1 масс. %)	13
ПВС-МК-ПЛ Ф127 (2 масс. %)	15
ПВС-МК-ПЛ Ф127 (3 масс. %)	16

Данные, представленные в Таблице 14, показывают, что добавление Плюроника Ф127 в ПВС и ПВС-МК матрицы приводило к увеличению степени набухания из-за амфи菲尔ной природы Плюроника Ф127 (блоки гидрофобного полипропиленгликоля и гидрофильного полиэтиленгликоля). Степень набухания мембран, сшитых с помощью МК, ниже, чем у несшитых мембран из-за сшивания полимерных цепей, что уменьшает набухание в воде и снижает влияние Плюроника Ф127. Эти данные согласуются с данными по углам смачивания (Таблица 13).

Заключение к разделу 3.4 главы 3

Были разработаны новые диффузионные и композиционные первапорационные мембранны из композита ПВС-Плюроник Ф127 с улучшенными транспортными свойствами. Влияние введения Плюроника Ф127 в матрицу ПВС на структуру, физико-химические свойства и транспортные характеристики изучали методами ИК, СЭМ, измерением углов смачивания, степени набухания, проведением

первапорационного разделения азеотропной смеси вода/ИПС (12/88 масс. %). Модификация ПВС мембранны Плюроником Ф127 привела к формированию более шероховатой внутренней структуры с полостями, гидрофилизации поверхности и повышенной степени набухания в смеси вода/ИПС, что способствовало улучшению транспортных свойств модифицированных мембран. Введение 3 масс. % Плюроника Ф127 в диффузионную ПВС мембрану увеличило удельную производительность до 0,017 кг/(м² ч) и коэффициент концентрирования до 100,16% с содержанием воды в пермеате 99,9 масс. %, а сшивание ПВС-ПЛ Ф127 (3 масс. %) мембранны с помощью МК незначительно снизило удельную производительность до 0,015 кг/(м² ч) и коэффициент концентрирования до 100,14% и повысила стабильность мембранны в водном растворе.

Транспортные характеристики сшитой диффузионной ПВС-МК-ПЛ Ф127 (3 масс. %) мембранны были улучшены за счет создания композиционной мембранны с использованием ультрафильтрационной пористой ПА (описанной в разделе 3.2) и коммерческой УПМ-20 мембранны в качестве подложек. На характеристики композиционных мембранны на ПА подложке влияла пористость ПА мембранны (варьирование концентрации формовочного раствора ПА). Оптимальные транспортные характеристики были получены для сшитой композиционной ПВС-МК-ПЛ Ф127 (3 масс. %) мембранны, нанесенной на ультрафильтрационную ПА (17 масс. %) подложку: удельная производительность 0,1 кг/(м² ч), 98,8 масс. % воды в пермеате, 100,96% коэффициент концентрирования в процессе первапорационной дегидратации изопропанола (12 масс. % воды). Сшитая композиционная ПВС-МК-ПЛ Ф127 (3 масс. %) мембрана на подложке УПМ-20 имела в 3 раза меньшую удельную производительность, чем ПВС-МК-ПЛ Ф127 (3 масс. %)/ПА-17 мембрана.

Для перспективного промышленного применения, стабильность разработанной композиционной ПВС-МК-ПЛ Ф127 (3 масс. %)/ПА-17 мембранны была подтверждена в процессе первапорационной дегидратации ИПС в широком диапазоне концентраций до 80 масс. % воды и при длительном разделении азеотропной смеси вода/ИПС (12/88 масс. %). Сравнение разработанной ПВС-МК-ПЛ Ф127 (3 масс. %)/ПА-17 мембранны с мембранными ПВС, описанными в литературе [77,87,95,203,254,255], при идентичных условиях проведения первапорации показало, что разработанная мембрана имеет более высокую

удельную производительность и/или фактор разделения в процессе первапорационной дегидратации ИПС (12 и 20 масс.% воды) даже при комнатной температуре (22 °C).

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

Предложены способы модификации Плюроником Ф127 полимерных мембран из поли-*m*-фениленизофтalamида и поливинилового спирта различных классов (ультрафильтрационных, нанофильтрационных и первапорационных), что позволило повысить степень разделения и концентрирования тяжелых металлов, бычьего сывороточного альбумина, смазочно-охлаждающей жидкости и органических растворителей, таких как изопропанол и толуол, в мембранных процессах, использующихся в пробоподготовке водных и органических смесей.

1) Установлено, что модификация поли-*m*-фениленизофтalamида Плюроником Ф127 приводит к улучшению транспортных характеристик разработанных первапорационных диффузионных мембран для разделения смеси метанол/толуол. Увеличение удельной производительности и селективности по отношению к метанолу модифицированных мембран было обусловлено изменением структуры (подтверждено образование водородных связей методом ИК) и физико-химических свойств в процессе модификации Плюроником Ф127, а именно, снижением кристаллической фазы (подтверждено данными ЯМР), увеличением шероховатости внутренней структуры мембран (подтверждено данными СЭМ), гидрофильности (подтверждено данными углов смачивания) и степени набухания в метаноле (подтверждено данными по степени набухания). Более значимые изменения характеристик были получены для диффузионной мембраны из поли-*m*-фениленизофтalamида, содержащей 10 масс.% Плюроника Ф127, при первапорационном разделении азеотропной смеси метанол/толуол (72/28 масс. %): нормализованная удельная производительность в 2 раза выше, на 5 масс. % стало больше содержание метанола в пермеате и на 3,3 % возрос коэффициент концентрирования по сравнению с диффузионной мембраной из поли-*m*-фениленизофтalamида.

2) Установлено, что модификация поли-*m*-фениленизофтalamида Плюроником Ф127 приводит к улучшению транспортных характеристик разработанных ультрафильтрационных мембран. Более значимые изменения транспортных характеристик были получены для пористой мембраны, приготовленной из 17 масс.% раствора поли-*m*-фениленизофтalamида, содержащей

10 масс.% Плюроника Ф127, при ультрафильтрации бычьего сывороточного альбумина и смазочно-охлаждающей жидкости:

- поток в 2 раза выше, на 7,7% выше коэффициент концентрирования и на 21% выше степень восстановления потока по сравнению с пористой мембраной из полим-фенилизофталамида в процессе ультрафильтрации раствора бычьего сывороточного альбумина;

- поток в 1,5 раза выше и на 5% выше степень восстановления потока при сохранении высоких значений коэффициента задержания (99,9%) и концентрирования (101,9%) в процессе ультрафильтрации эмульсии смазочно-охлаждающей жидкости по сравнению с пористой мембраной из полим-фенилизофталамида.

Улучшение транспортных характеристик модифицированной мембранны было обусловлено увеличением размера пор (макропустот) и количества пор селективного слоя (подтверждено данными СЭМ), а также увеличением гидрофильности поверхности мембран (подтверждено данными углов смачивания) за счет действия Плюроника Ф127 как порообразователя и его амфи菲尔ной структуры (гидрофобные блоки закреплены в мембранный матрице, а гидрофильные блоки высвобождаются на поверхности мембранны).

3) Установлено, что модификация пористых мембран из полим-фенилизофталамида, модифицированного Плюроником Ф127 (10 и 15 масс.%), путем нанесения тонкого селективного слоя из полиэтиленимина приводит к улучшению проницаемости и коэффициентов задержания при нанофильтрационном концентрировании ионов тяжелых металлов (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+}). Улучшение транспортных характеристик модифицированных мембран было обусловлено действием Плюроника Ф127 как порообразующего агента, который увеличивал размер и количество пор пористой мембранны (подтверждено данными СЭМ), способствуя росту значений проницаемости мембранны, и увеличением адсорбции ионов металлов на высокогидрофильном катионном слое из полиэтиленимина, способствуя увеличению коэффициентов задержания. Значимые изменения транспортных характеристик были получены для композиционных мембран в процессе нанофильтрации раствора ионов тяжелых металлов (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+}):

- для композиционной мембранны с тонким селективным слоем из полиэтиленимина, нанесенным на пористую мембрану из поли-*m*-фениленизофтalamida, модифицированного Плюроником Ф127 (10 масс.%), проницаемость в 4 раза выше с наивысшими коэффициентами задержания ионов тяжелых металлов (54% для Cd²⁺, 95% для Pb²⁺, 100% для Cu²⁺) по сравнению с пористой мембраной из поли-*m*-фениленизофтalamida;

- для композиционной мембранны с тонким селективным слоем из полиэтиленимина, нанесенным на пористую мембрану из поли-*m*-фениленизофтalamida, модифицированного Плюроником Ф127 (15 масс.%), проницаемость в 6 раза выше с увеличенными коэффициентами задержания Cd²⁺ и Cu²⁺ (49% для Cd²⁺, 42% для Pb²⁺, 100% для Cu²⁺) по сравнению с пористой мембраной из поли-*m*-фениленизофтalamida.

Было установлено, что в зависимости от задачи концентрирования можно использовать ту или иную разработанную мембрану для повышения производительности или селективности нанофильтрации ионов тяжелых металлов с целью снижения пределов обнаружения изучаемых анализаторов.

4) Установлено, что модификация поливинилового спирта Плюроником Ф127 приводит к улучшению транспортных характеристик разработанных первапорационных диффузионных и композиционных мембран для дегидратации изопропанола. Для использования мембран в процессе первапорации смеси вода/изопропанол на всем диапазоне концентраций была проведена химическая сшивка мембран путем добавления малеиновой кислоты и прогрева при 110° в течение 120 минут. Улучшение транспортных характеристик модифицированных мембран было обусловлено влиянием Плюроника Ф127 на структуру (подтверждено данными ИК) и физико-химические свойства мембран: добавление модификатора увеличивает гидрофильность поверхности мембран (подтверждено данными по углам смачивания водой), степень набухания в разделяемой смеси (подтверждено данными по степени набухания) и действует как порообразующий агент, приводя к образованию полостей в структуре мембран (подтверждено данными СЭМ), что приводит к увеличению проницаемости мембраны при сохранении высокого уровня селективности. Химическое сшивание малеиновой кислотой модифицированных мембран незначительно нивелирует эффект Плюроника Ф127, приводя к

небольшому снижению удельной производительности сшитых мембран по сравнению с несшитыми мембранными. Более значимые изменения характеристик были получены для композиционной мембраны с сшитым тонким селективным слоем из поливинилового спирта, модифицированного Плюроником Ф127 (3 масс.%), нанесенного на приготовленную пористую подложку из поли-м-фениленизофтalamида, при первапорационном разделении азеотропной смеси вода/изопропанол (12/88 масс. %): удельная производительность возросла в 12,5 раз при сохранении высоких значений коэффициента концентрирования (100,96%) и содержания воды в пермеате (98,8 масс.%) по сравнению с диффузионной несшитой мембраной из поливинилового спирта.

Список литературы

1. Hedin L.E., Illergård K., Elofsson A. An introduction to membrane proteins // *J. Proteome Res.* 2011. Vol. 10, № 8. P. 3324–3331.
2. Baker R.W. Membrane Technology and Applications // *Membrane Technology and Applications*. 2012.
3. Kober P.A. Pervaporation, perstillation and percrystallization // *J. Am. Chem. Soc.* 1917. Vol. 39, № 5. P. 944–948.
4. Song Y. et al. Mass transport mechanisms within pervaporation membranes // *Frontiers of Chemical Science and Engineering*. 2019. Vol. 13, № 3. P. 458–474.
5. Massoudi R., King A.D. Effect of pressure on the surface tension of water. Adsorption of low molecular weight gases on water at 25° // *J. Phys. Chem.* 1974. Vol. 78, № 22. P. 2262–2266.
6. Wolińska-Grabczyk A., Jankowski A. Membranes for vapour permeation: Preparation and characterization // *Pervaporation, Vapour Permeation and Membrane Distillation: Principles and Applications*. 2015. P. 145–175.
7. Feng X., Huang R.Y.M. Liquid Separation by Membrane Pervaporation: A Review // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997. Vol. 36, № 4. P. 1048–1066.
8. Baker R.W., Wijmans J.G., Huang Y. Permeability, permeance and selectivity: A preferred way of reporting pervaporation performance data // *J. Memb. Sci.* Membrane Technology and Research, Inc., 1360 Willow Road, Menlo Park, CA 94025, United States, 2010. Vol. 348, № 1–2. P. 346–352.
9. Hunger K. et al. Investigation of cross-linked and additive containing polymer materials for membranes with improved performance in pervaporation and gas separation // *Membranes (Basel)*. 2012. Vol. 2, № 4. P. 727–763.
10. Huang S.H. et al. Interfacially polymerized thin-film composite polyamide membranes: Effects of annealing processes on pervaporative dehydration of aqueous alcohol solutions // *Sep. Purif. Technol.* 2010. Vol. 72, № 1. P. 40–47.
11. Qiao X. et al. Dehydration of isopropanol and its comparison with dehydration of butanol isomers from thermodynamic and molecular aspects // *J. Memb. Sci.* 2005. Vol. 252, № 1–2. P. 37–49.
12. Mazumder A., Sen D., Bhattacharjee C. Mass Transport through Composite Asymmetric Membranes // *Diffus. Found.* 2019. Vol. 23. P. 151–172.

13. Galiano F. et al. Advances in biopolymer-based membrane preparation and applications // J. Memb. Sci. Elsevier B.V., 2018. Vol. 564, № July. P. 562–586.
14. Bisoi S. et al. Soluble, optically transparent polyamides with a phosphaphenanthrene skeleton: Synthesis, characterization, gas permeation and molecular dynamics simulations // Polym. Chem. 2017. Vol. 8, № 29. P. 4220–4232.
15. Lee J.W. et al. Cellulose/poly-(m-phenylene isophthalamide) porous film as a tissue-engineered skin bioconstruct // Results Phys. 2018. Vol. 9. P. 113–120.
16. Liu Y. et al. High efficient detoxification of mustard gas surrogate based on nanofibrous fabric // J. Hazard. Mater. 2018. Vol. 347. P. 25–30.
17. Xiao K. et al. Nanonet-structured poly(m-phenylene isophthalamide)-polyurethane membranes with enhanced thermostability and wettability for high power lithium ion batteries // RSC Adv. 2015. Vol. 5, № 68. P. 55478–55485.
18. Zhang H. et al. Poly(m-phenylene isophthalamide) separator for improving the heat resistance and power density of lithium-ion batteries // J. Power Sources. 2016. Vol. 329. P. 8–16.
19. Zhang X. et al. Thermal degradation behaviors and fire retardant properties of poly(1,3,4-oxadiazole)s (POD) and poly(m-phenylene isophthalamide) (PMIA) fibers // Fibers Polym. 2017. Vol. 18, № 8. P. 1421–1430.
20. Avagimova N. et al. Mixed Matrix Membranes Based on Polyamide/Montmorillonite for Pervaporation of Methanol–Toluene Mixture // Sep. Sci. Technol. 2013. Vol. 48, № 17. P. 2513–2523.
21. Penkova A. V. et al. Polyamide Membranes Modified by Carbon Nanotubes: Application for Pervaporation // Sep. Sci. Technol. 2009. Vol. 45, № 1. P. 35–41.
22. Avagimova N. V., Toikka A.M., Polotskaya G.A. Nanodiamond-modified polyamide evaporation membranes for separating methanol-methyl acetate mixtures // Pet. Chem. 2015. Vol. 55, № 4. P. 276–282.
23. Penkova A.V., Pientka Z., Polotskaya G.A. MWCNT/poly(phenylene isophtalamide) nanocomposite membranes for pervaporation of organic mixtures // Fullerenes Nanotub. Carbon Nanostructures. 2011. Vol. 19, № 1–2.
24. Penkova A. V. et al. Structure and pervaporation properties of poly(phenylene- Iso-phthalamide) membranes modified by fullerene C₆₀ // Macromol. Mater. Eng. 2009. Vol. 294, № 6–7. P. 432–440.

25. Polotskaya G.A. et al. Polymer membranes modified by fullerene C60 for pervaporation of organic mixtures // Desalin. Water Treat. 2010. Vol. 14, № 1–3.
26. Marquez J.A.D. et al. Application of cosolvent-assisted interfacial polymerization technique to fabricate thin-film composite polyamide pervaporation membranes with PVDF hollow fiber as support // J. Memb. Sci. 2018. Vol. 564. P. 722–731.
27. Ang M.B.M.Y. et al. Ultraviolet-initiated graft polymerization of acrylic acid onto thin-film polyamide surface for improved ethanol dehydration performance of pervaporation membranes // Sep. Purif. Technol. 2020. Vol. 235.
28. Fathizadeh M. et al. Preparation and characterization of thin film nanocomposite membrane for pervaporative dehydration of aqueous alcohol solutions // Desalination. 2013. Vol. 314. P. 20–27.
29. 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. Memb. Sci. 2014. Vol. 458. P. 47–57.
30. Chan W.H. et al. Water-alcohol separation by pervaporation through poly(amide-sulfonamide)s (PASAs) membranes // J. Appl. Polym. Sci. 1997. Vol. 65, № 6. P. 1113–1119.
31. Wang Y.C. et al. Polyamide/SDS-clay hybrid nanocomposite membrane application to water-ethanol mixture pervaporation separation // J. Memb. Sci. 2004. Vol. 239, № 2. P. 219–226.
32. Chao W.C. et al. Correlating the microstructure of novel polyamide thin-film composite membranes with ethanol dehydration performances // Polymer (Guildf). 2013. Vol. 54, № 4. P. 1381–1387.
33. Zuo J., Wang Y., Chung T.S. Novel organic-inorganic thin film composite membranes with separation performance surpassing ceramic membranes for isopropanol dehydration // J. Memb. Sci. 2013. Vol. 433. P. 60–71.
34. Tsai H.A. et al. Preparation of polyamide/polyacrylonitrile composite hollow fiber membrane by synchronous procedure of spinning and interfacial polymerization // J. Memb. Sci. 2018. Vol. 551. P. 261–272.
35. Cheng C. et al. Integrated polyamide thin-film nanofibrous composite membrane regulated by functionalized interlayer for efficient water/isopropanol separation // J. Memb. Sci. 2018. Vol. 553. P. 70–81.

36. Cheng C. et al. Enhanced pervaporation performance of polyamide membrane with synergistic effect of porous nanofibrous support and trace graphene oxide lamellae // *Chem. Eng. Sci.* 2019. Vol. 196. P. 265–276.
37. Liu X.W. et al. High-performance polyamide/ceramic hollow fiber TFC membranes with TiO₂ interlayer for pervaporation dehydration of isopropanol solution // *J. Memb. Sci.* 2019. Vol. 576, № January. P. 26–35.
38. Huang S.H. et al. Study on characterization and pervaporation performance of interfacially polymerized polyamide thin-film composite membranes for dehydrating tetrahydrofuran // *J. Memb. Sci.* Elsevier, 2014. Vol. 470. P. 411–420.
39. Chao W.C. et al. Novel interfacially-polymerized polyamide thin-film composite membranes: Studies on characterization, pervaporation, and positron annihilation spectroscopy // *Polymer (Guildf)*. 2011. Vol. 52, № 11. P. 2414–2421.
40. Xu J., Gao C., Feng X. Thin-film-composite membranes comprising of self-assembled polyelectrolytes for separation of water from ethylene glycol by pervaporation // *J. Memb. Sci.* 2010. Vol. 352, № 1–2. P. 197–204.
41. Zhang Y., Rhim J.W., Feng X. Improving the stability of layer-by-layer self-assembled membranes for dehydration of alcohol and diol // *J. Memb. Sci.* 2013. Vol. 444. P. 22–31.
42. Wu D. et al. Thin film composite membranes comprising of polyamide and polydopamine for dehydration of ethylene glycol by pervaporation // *J. Memb. Sci.* 2015. Vol. 493. P. 622–635.
43. An Q.F. et al. Microstructural characterization and evaluation of pervaporation performance of thin-film composite membranes fabricated through interfacial polymerization on hydrolyzed polyacrylonitrile substrate // *J. Memb. Sci.* 2019. Vol. 583. P. 31–39.
44. Zhang Y. et al. Thin-film composite membranes with modified polyvinylidene fluoride substrate for ethanol dehydration via pervaporation // *Chem. Eng. Sci.* 2014. Vol. 118. P. 173–183.
45. Sun H. et al. Novel thin-film composite pervaporation membrane with controllable crosslinking degree for enhanced water/alcohol separation performance // *Sep. Purif. Technol.* 2020. Vol. 234. P. 116027.
46. Lee Y.M., Nam S.Y., Kim J.H. Pervaporation of water-ethanol through poly(vinyl

- alcohol)/chitosan blend membrane // Polym. Bull. 1992. Vol. 29, № 3–4. P. 423–429.
47. Yamasaki A. et al. Pervaporation of ethanol/water through a poly(vinyl alcohol)/cyclodextrin (PVA/CD) membrane // J. Memb. Sci. 1994. Vol. 89, № 1–2. P. 111–117.
48. Wu L.G., Zhu C.L., Liu M. Study of a new pervaporation membrane Part I. Preparation and characteristics of the new membrane // J. Memb. Sci. 1994. Vol. 90, № 3. P. 199–205.
49. Chiang W. -Y, Hu C. -M. Separation of liquid mixtures by using polymer membranes. I. Water–alcohol separation by pervaporation through PVA-g-MMA/MA membrane // J. Appl. Polym. Sci. 1991. Vol. 43, № 11. P. 2005–2012.
50. Yoshikawa M. et al. Selective separation of water from water–ethanol solution through quaternized poly(4-vinylpyridine-co-acrylonitrile) membranes by pervaporation technique // Journal of Applied Polymer Science. 1987. Vol. 34, № 4. P. 1777–1777.
51. Fu H., Jia L., Xu J. Studies on the sulfonation of poly(phenylene oxide) (PPO) and permeation behavior of gases and water vapor through sulfonated PPO membranes. II. Permeation behavior of gases and water vapor through sulfonated PPO membranes // J. Appl. Polym. Sci. 1994. Vol. 51, № 8. P. 1405–1409.
52. Young M.L., Boo K.O. Pervaporation of water-acetic acid mixture through poly (4-vinylpyridine-co-acrylonitrile) membrane // J. Memb. Sci. 1993. Vol. 85, № 1. P. 13–20.
53. Carretta N., Tricoli V., Picchioni F. Ionomeric membranes based on partially sulfonated poly(styrene): Synthesis, proton conduction and methanol permeation // J. Memb. Sci. 2000. Vol. 166, № 2. P. 189–197.
54. Byun I.S., Kim I.C., Seo J.W. Pervaporation behavior of asymmetric sulfonated polysulfones and sulfonated poly(ether sulfone) membranes // J. Appl. Polym. Sci. 2000. Vol. 76, № 6. P. 787–798.
55. Zhang S., Driol E. Pervaporation Membranes // Sep. Sci. Technol. 1995. Vol. 30, № 1. P. 1–31.
56. Bolto B., Hoang M., Xie Z. A review of membrane selection for the dehydration of aqueous ethanol by pervaporation // Chem. Eng. Process. Process Intensif. 2011.

- Vol. 50, № 3. P. 227–235.
57. Zhao X. et al. Polymer-supported nanocomposites for environmental application: A review // Chem. Eng. J. 2011. Vol. 170, № 2. P. 381–394.
 58. Baker R.W. Membrane Technology in the Chemical Industry: Future Directions // Membrane Technology: in the Chemical Industry, Second, Revised and Extended Edition. 2006. P. 305–335.
 59. Yave W. The improved pervaporation PERVAP membranes // Filtr. Sep. Elsevier Ltd, 2017. Vol. 54, № 3. P. 14–15.
 60. Malekpour A., Mostajeran B., Koohmarch G.A. Pervaporation dehydration of binary and ternary mixtures of acetone, isopropanol and water using polyvinyl alcohol/zeolite membranes // Chem. Eng. Process. Process Intensif. 2017. Vol. 118. P. 47–53.
 61. Chaudhri S.G., Chaudhari J.C., Singh P.S. Fabrication of efficient pervaporation desalination membrane by reinforcement of poly(vinyl alcohol)-silica film on porous polysulfone hollow fiber // J. Appl. Polym. Sci. 2018. Vol. 135, № 3.
 62. Khazaei A. et al. Pervaporation of toluene and iso-octane through poly(vinyl alcohol)/graphene oxide nanoplate mixed matrix membranes: Comparison of crosslinked and noncrosslinked membranes // J. Appl. Polym. Sci. 2018. Vol. 135, № 7.
 63. Xia L.L., Li C.L., Wang Y. In-situ crosslinked PVA/organosilica hybrid membranes for pervaporation separations // J. Memb. Sci. Elsevier, 2016. Vol. 498. P. 263–275.
 64. Xie Z. et al. Effect of heat treatment on pervaporation separation of aqueous salt solution using hybrid PVA/MA/TEOS membrane // Sep. Purif. Technol. 2014. Vol. 127. P. 10–17.
 65. Chen J.H. et al. Dehydration of acetic acid by pervaporation using SPEK-C/PVA blend membranes // J. Memb. Sci. 2008. Vol. 320, № 1–2. P. 416–422.
 66. Bolto B. et al. Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes // Prog. Polym. Sci. 2009. Vol. 34, № 9. P. 969–981.
 67. Alghezawi N. et al. Separation of acetic acid-water mixtures through acrylonitrile grafted poly(vinyl alcohol) membranes by pervaporation // Chem. Eng. Process. Process Intensif. 2005. Vol. 44, № 1. P. 51–58.
 68. Razavi S., Sabetghadam A., Mohammadi T. Dehydration of isopropanol by PVA-

- APTEOS/TEOS nanocomposite membranes // Chem. Eng. Res. Des. Institution of Chemical Engineers, 2011. Vol. 89, № 2. P. 148–155.
69. Wang X. et al. High performance ultrafiltration composite membranes based on poly(vinyl alcohol) hydrogel coating on crosslinked nanofibrous poly(vinyl alcohol) scaffold // J. Memb. Sci. 2006. Vol. 278, № 1–2. P. 261–268.
 70. Chiang W.Y., Lin Y.H. Properties of modified poly(vinyl alcohol) membranes prepared by the grafting of new polyelectrolyte copolymers for water-ethanol mixture separation // J. Appl. Polym. Sci. 2002. Vol. 86, № 11. P. 2854–2859.
 71. Sabourian P., Frounchi M., Dadbin S. Polyvinyl alcohol and polyvinyl alcohol/polyvinyl pyrrolidone biomedical foams crosslinked by gamma irradiation // J. Cell. Plast. 2017. Vol. 53, № 4. P. 359–372.
 72. Hickey A.S., Peppas N.A. Mesh size and diffusive characteristics of semicrystalline poly(vinyl alcohol) membranes prepared by freezing/thawing techniques // J. Memb. Sci. 1995. Vol. 107, № 3. P. 229–237.
 73. Ahmad A.L., Yusuf N.M., Ooi B.S. Preparation and modification of poly (vinyl) alcohol membrane: Effect of crosslinking time towards its morphology // Desalination. 2012. Vol. 287. P. 35–40.
 74. Yeom C.K., Lee K.H. Pervaporation separation of water-acetic acid mixtures through poly(vinyl alcohol) membranes crosslinked with glutaraldehyde // J. Memb. Sci. 1996. Vol. 109, № 2. P. 257–265.
 75. Hyder M.N., Huang R.Y.M., Chen P. Correlation of physicochemical characteristics with pervaporation performance of poly(vinyl alcohol) membranes // J. Memb. Sci. 2006. Vol. 283, № 1–2. P. 281–290.
 76. Praptowidodo V.S. Influence of swelling on water transport through PVA-based membrane. 2005. Vol. 739. P. 207–212.
 77. Burshe M.C. et al. Separation Sorption and permeation of binary water-alcohol systems through PVA membranes crosslinked with multifunctional crosslinking agents. 1997. Vol. 12. P. 145–156.
 78. Xu S. et al. Properties and pervaporation performance of poly(vinyl alcohol) membranes crosslinked with various dianhydrides // J. Appl. Polym. Sci. 2018. Vol. 135, № 17.
 79. Wang L. et al. Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes for separation of dimethyl

- carbonate/methanol mixtures by pervaporation // Chem. Eng. J. 2009. Vol. 146, № 1. P. 71–78.
80. Srinivasa Rao P. et al. Separation of acetic acid/water mixtures by pervaporation through poly (vinyl alcohol)-sodium alginate blend membranes // Sep. Sci. Technol. 2006. Vol. 41, № 5. P. 979–999.
81. Amirilargani M., Sadatnia B. Poly(vinyl alcohol)/zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-8) mixed matrix membranes for pervaporation dehydration of isopropanol // J. Memb. Sci. 2014. Vol. 469. P. 1–10.
82. Teli S.B. et al. Chitosan/Gelatin blend membranes for pervaporation dehydration of 1,4-dioxane // Sep. Sci. Technol. 2009. Vol. 44, № 13. P. 3202–3223.
83. Kong Y. et al. Studies on polyethylene glycol/polyethersulfone composite membranes for FCC gasoline desulphurization by pervaporation // Eur. Polym. J. 2008. Vol. 44, № 10. P. 3335–3343.
84. Adoor S.G. et al. Mixed matrix membranes of sodium alginate and poly(vinyl alcohol) for pervaporation dehydration of isopropanol at different temperatures // Polymer (Guildf). 2007. Vol. 48, № 18. P. 5417–5430.
85. Teli S.B. et al. Mixed matrix membranes of poly(vinyl alcohol) loaded with phosphomolybdic heteropolyacid for the pervaporation separation of water-isopropanol mixtures // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 2007. Vol. 301, № 1–3. P. 55–62.
86. Gao Z., Yue Y., Li W. Application of zeolite-filled pervaporation membrane // Zeolites. 1996. Vol. 16, № 1. P. 70–74.
87. Kurkuri M.D., Toti U.S., Aminabhavi T.M. Syntheses and characterization of blend membranes of sodium alginate and poly(vinyl alcohol) for the pervaporation separation of water + isopropanol mixtures // J. Appl. Polym. Sci. 2002. Vol. 86, № 14. P. 3642–3651.
88. Kurkuri M.D., Aminabhavi T.M. Pervaporation separation of water and dioxane mixtures with sodium alginate-g-polyacrylamide copolymeric membranes // J. Appl. Polym. Sci. 2003. Vol. 89, № 2. P. 300–305.
89. Sabetghadam A., Mohammadi T. PVA-APTEOS/TEOS hybrid Sol-Gel pervaporation membrane for dehydration of ethanol // Compos. Interfaces. 2010. Vol. 17, № 2–3. P. 223–228.

90. Anti-trade-off in dehydration of ethanol by novel PVA/APTEOS hybrid membranes // J. Memb. Sci. Elsevier, 2007. Vol. 287, № 2. P. 237–245.
91. Sabetghadam A., Mohammadi T. Effect of annealing temperature and time on structure and performance of poly(vinyl)alcohol nanocomposite membranes // Polym. Eng. Sci. 2010. Vol. 50, № 12. P. 2392–2399.
92. Kittur A.A. et al. Pervaporation separation of water-isopropanol mixtures using ZSM-5 zeolite incorporated poly(vinyl alcohol) membranes // J. Appl. Polym. Sci. 2003. Vol. 90, № 9. P. 2441–2448.
93. Choi S.Y. et al. Polydopamine-modified halloysite nanotube-incorporated polyvinyl alcohol membrane for pervaporation of water-isopropanol mixture // J. Ind. Eng. Chem. 2022. Vol. 105. P. 158–170.
94. Park H.C. et al. Separation of MTBE—Methanol Mixtures by Pervaporation // Sep. Sci. Technol. 1995. Vol. 30, № 3. P. 419–433.
95. Mali M.G. et al. Pervaporation separation of isopropanol-water mixtures using mixed matrix blend membranes of poly(vinyl alcohol)/poly(vinyl pyrrolidone) loaded with phosphomolybdic acid // J. Appl. Polym. Sci. 2011. Vol. 121, № 2. P. 711–719.
96. Nguyen T.Q. et al. Synthesis of membranes for the dehydration of water-acetic acid mixtures by pervaporation, 1. Polymer material selection // Die Makromol. Chemie. 1987. Vol. 188, № 8. P. 1973–1984.
97. Huang R.Y.M., Rhim J.W. Modification of poly(vinyl alcohol) using maleic acid and its application to the separation of acetic acid-water mixtures by the pervaporation technique // Polym. Int. John Wiley & Sons, Ltd, 1993. Vol. 30, № 1. P. 129–135.
98. Wang X.P. Modified alginate composite membranes for the dehydration of acetic acid // J. Memb. Sci. 2000. Vol. 170, № 1. P. 71–79.
99. Aminabhavi T.M., Naik H.G. Synthesis of graft copolymeric membranes of poly(vinyl alcohol) and polyacrylamide for the pervaporation separation of water/acetic acid mixtures // J. Appl. Polym. Sci. Wiley Periodicals, Inc., 2002. Vol. 83, № 2. P. 244–258.
100. Penkova A. V. et al. Transport properties of cross-linked fullerenol-PVA membranes // Carbon N. Y. 2014. Vol. 76. P. 446–450.

101. Premakshi H.G. et al. Enhancement of pervaporation performance of composite membranes through in situ generation of silver nanoparticles in poly(vinyl alcohol) matrix // *J. Appl. Polym. Sci.* 2015. Vol. 132, № 2.
102. Asvadi F., Raisi A., Aroujalian A. Preparation of multi-layer pervaporation membrane by electro-spraying of nano zeolite X // *Microporous Mesoporous Mater.* 2017. Vol. 251. P. 135–145.
103. Wang J. et al. Graphitic carbon nitride nanosheets embedded in poly(vinyl alcohol) nanocomposite membranes for ethanol dehydration via pervaporation // *Sep. Purif. Technol.* 2017. Vol. 188. P. 24–37.
104. Zhang H., Wang Y. Poly(vinyl alcohol)/ZIF-8-NH₂ mixed matrix membranes for ethanol dehydration via pervaporation // *AIChE J.* 2016. Vol. 62, № 5. P. 1728–1739.
105. Ravindra S. et al. Performance enhancement of the poly (vinyl alcohol) (PVA) by activated natural clay clinoptilolite for pervaporation separation of aqueous–organic mixtures // *Desalin. Water Treat.* 2016. Vol. 57, № 11. P. 4920–4934.
106. Penkova A. V. et al. Novel mixed-matrix membranes based on polyvinyl alcohol modified by carboxyfullerene for pervaporation dehydration // *Sep. Purif. Technol.* Elsevier, 2018. Vol. 204. P. 1–12.
107. Kim K.J. et al. Pervaporation separation of aqueous organic mixtures through sulfated zirconia-poly(vinyl alcohol) membrane // *J. Appl. Polym. Sci.* 2001. Vol. 79, № 8. P. 1450–1455.
108. Peng F. et al. Pervaporation of benzene/cyclohexane mixtures through poly(vinyl alcohol) membranes with and without β-cyclodextrin // *Desalination*. 2006. Vol. 193, № 1–3. P. 182–192.
109. Peng F., Hu C., Jiang Z. Novel ploy(vinyl alcohol)/carbon nanotube hybrid membranes for pervaporation separation of benzene/cyclohexane mixtures // *J. Memb. Sci.* 2007. Vol. 297, № 1–2. P. 236–242.
110. Park C.K. et al. Separation of benzene/cyclohexane by pervaporation through chelate poly(vinyl alcohol)/poly(allyl amine) blend membrane // *Polym. Bull.* 1994. Vol. 33, № 5. P. 591–598.
111. Lu L. et al. Poly(vinyl alcohol)/chitosan blend membranes for pervaporation of benzene/cyclohexane mixtures // *J. Appl. Polym. Sci.* 2006. Vol. 101, № 1. P. 167–

112. Peng F. et al. Organic - Inorganic hybrid membranes with simultaneously enhanced flux and selectivity // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2007. Vol. 46, № 8. P. 2544–2549.
113. Banerjee A., Ray S.K. Synthesis of novel composite membranes by in-situ intercalative emulsion polymerization for separation of aromatic-aliphatic mixtures by pervaporation // J. Memb. Sci. 2020. Vol. 597.
114. Salt Y. et al. Pervaporation separation of ethylacetate-water mixtures through a crosslinked poly(vinylalcohol) membrane // Vacuum. 2005. Vol. 79, № 3–4. P. 215–220.
115. Yuan H.K., Zhou Y., Ren J. Pervaporation dehydration of ethyl acetate aqueous solution using the doubly modified polyvinyl alcohol (PVA) composite membrane // Polym. Bull. 2014. Vol. 71, № 10. P. 2571–2590.
116. Xia S. et al. Dehydration of ethyl acetate-water mixtures using PVA/ceramic composite pervaporation membrane // Sep. Purif. Technol. 2011. Vol. 77, № 1. P. 53–59.
117. Sun H. et al. PVA/SO₄²⁻-AAO difunctional catalytic-pervaporation membranes: Preparation and characterization // Sep. Purif. Technol. 2020. Vol. 241.
118. Lim Y.P., Mohammad A.W. Physicochemical Properties of Mammalian Gelatin in Relation to Membrane Process Requirement // Food Bioprocess Technol. 2011. Vol. 4, № 2. P. 304–311.
119. Daufin G. et al. Recent and emerging applications of membrane processes in the food and dairy industry // Food Bioprod. Process. Trans. Inst. Chem. Eng. Part C. 2001. Vol. 79, № 2. P. 89–102.
120. Jönsson A.S., Trägårdh G. Ultrafiltration applications // Desalination. 1990. Vol. 77, № C. P. 135–179.
121. Lonsdale H.K. The growth of membrane technology // Journal of Membrane Science. 1982. Vol. 10, № 2–3. P. 81–181.
122. Ma X. et al. Enhancing the antifouling property of polyethersulfone ultrafiltration membranes through surface adsorption-crosslinking of poly(vinyl alcohol) // J. Memb. Sci. 2007. Vol. 300, № 1–2. P. 71–78.
123. Le-Clech P., Chen V., Fane T.A.G. Fouling in membrane bioreactors used in

wastewater treatment // Journal of Membrane Science. 2006. Vol. 284, № 1–2. P. 17–53.

124. Petrus H.B. et al. Enzymatic cleaning of ultrafiltration membranes fouled by protein mixture solutions // J. Memb. Sci. 2008. Vol. 325, № 2. P. 783–792.
125. Al-Amoudi A., Lovitt R.W. Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency // Journal of Membrane Science. 2007. Vol. 303, № 1–2. P. 4–28.
126. Su Y.L. et al. Preparation of antifouling ultrafiltration membranes with poly(ethylene glycol)-graft-polyacrylonitrile copolymers // J. Memb. Sci. 2009. Vol. 329, № 1–2. P. 246–252.
127. Taniguchi M., Belfort G. Low protein fouling synthetic membranes by UV-assisted surface grafting modification: Varying monomer type // J. Memb. Sci. 2004. Vol. 231, № 1–2. P. 147–157.
128. Rahimpour A. Preparation and modification of nano-porous polyimide (PI) membranes by UV photo-grafting process: Ultrafiltration and nanofiltration performance // Korean J. Chem. Eng. 2011. Vol. 28, № 1. P. 261–266.
129. Kaeselev B., Pieracci J., Belfort G. Photoinduced grafting of ultrafiltration membranes: Comparison of poly(ether sulfone) and poly(sulfone) // J. Memb. Sci. 2001. Vol. 194, № 2. P. 245–261.
130. Chiang Y.C. et al. Sulfobetaine-grafted poly(vinylidene fluoride) ultrafiltration membranes exhibit excellent antifouling property // J. Memb. Sci. 2009. Vol. 339, № 1–2. P. 151–159.
131. Ju H. et al. Preparation and characterization of crosslinked poly(ethylene glycol) diacrylate hydrogels as fouling-resistant membrane coating materials // J. Memb. Sci. 2009. Vol. 330, № 1–2. P. 180–188.
132. Hatakeyama E.S. et al. New protein-resistant coatings for water filtration membranes based on quaternary ammonium and phosphonium polymers // J. Memb. Sci. 2009. Vol. 330, № 1–2. P. 104–116.
133. Yamagishi H., Crivello J. V., Belfort G. Evaluation of photochemically modified poly (arylsulfone) ultrafiltration membranes // J. Memb. Sci. 1995. Vol. 105, № 3. P. 249–259.
134. Su Y. et al. Modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes with

- phosphorylcholine copolymer can remarkably improve the antifouling and permeation properties // J. Memb. Sci. 2008. Vol. 322, № 1. P. 171–177.
135. Zhao W. et al. Fabrication of antifouling polyethersulfone ultrafiltration membranes using Pluronic F127 as both surface modifier and pore-forming agent // J. Memb. Sci. 2008. Vol. 318, № 1–2. P. 405–412.
 136. Razmjou A., Mansouri J., Chen V. The effects of mechanical and chemical modification of TiO₂ nanoparticles on the surface chemistry, structure and fouling performance of PES ultrafiltration membranes // J. Memb. Sci. 2011. Vol. 378, № 1–2. P. 73–84.
 137. Lee S.Y. et al. Silver nanoparticles immobilized on thin film composite polyamide membrane: characterization, nanofiltration, antifouling properties // Polym. Adv. Technol. John Wiley & Sons, Ltd., 2007. Vol. 18, № 7. P. 562–568.
 138. Van Reis R. et al. High-performance tangential flow filtration using charged membranes // J. Memb. Sci. 1999. Vol. 159, № 1–2. P. 133–142.
 139. Nakao S. et al. Separation of proteins by charged ultrafiltration membranes // Desalination. 1988. Vol. 70, № 1–3. P. 191–205.
 140. Shen J. nan et al. Purification and concentration of collagen by charged ultrafiltration membrane of hydrophilic polyacrylonitrile blend // Sep. Purif. Technol. 2009. Vol. 66, № 2. P. 257–262.
 141. Lin S.Y., Suen S.Y. Protein separation using plate-and-frame modules with ion-exchange membranes // J. Memb. Sci. 2002. Vol. 204, № 1–2. P. 37–51.
 142. Ahmad A.L. et al. Recent development in additives modifications of polyethersulfone membrane for flux enhancement // Chemical Engineering Journal. 2013. Vol. 223. P. 246–267.
 143. Munari S. et al. Preparation of ultrafiltration membranes. State of the art // Desalination. 1990. Vol. 77, № C. P. 85–100.
 144. Reid C.E., Breton E.J. Water and ion flow across cellulosic membranes // J. Appl. Polym. Sci. 1959. Vol. 1, № 2. P. 133–143.
 145. Nunes S.P., Peinemann K.V. Membrane Technology: in the Chemical Industry // Membrane Technology: in the Chemical Industry. 2006. 1–340 p.
 146. Mohanty K., Purkait M.K. Membrane technologies and applications // Membrane Technologies and Applications. 2011. 1–485 p.

147. Lonsdale H.K. Synthetic Polymeric Membranes. A Structural Perspective // *J. Memb. Sci.* 1986. Vol. 26, № 3. P. 341–343.
148. Alspach B. et al. Microfiltration and ultrafiltration membranes for drinking water // *J. / Am. Water Work. Assoc.* 2008. Vol. 100, № 12. P. 84–97.
149. Ghosh A.K., Hoek E.M.V. Impacts of support membrane structure and chemistry on polyamide-polysulfone interfacial composite membranes // *J. Memb. Sci.* 2009. Vol. 336, № 1–2. P. 140–148.
150. Abu Tarboush B.J. et al. Preparation of thin-film-composite polyamide membranes for desalination using novel hydrophilic surface modifying macromolecules // *J. Memb. Sci.* 2008. Vol. 325, № 1. P. 166–175.
151. Nimmanpipug P., Tashiro K., Rangsiman O. Factors governing the three-dimensional hydrogen-bond network structure of poly(m-phenylene isophthalamide) and a series of its model compounds (4): Similarity in local conformation and packing structure between a complicated three-arm model compound and // *J. Phys. Chem. B.* 2006. Vol. 110, № 42. P. 20858–20864.
152. Tang C.Y., Chong T.H., Fane A.G. Colloidal interactions and fouling of NF and RO membranes: A review // *Advances in Colloid and Interface Science.* 2011. Vol. 164, № 1–2. P. 126–143.
153. Nikkola J. et al. Surface modification of thin film composite polyamide membrane using atomic layer deposition method // *J. Memb. Sci.* 2014. Vol. 450. P. 174–180.
154. Wan J.J. et al. Preparation and characterisation of graphene oxide-enhanced poly (m-phenylene isophthalamide) ultrafiltration membrane with excellent alkali resistance // *Polym. Test.* 2021. Vol. 95.
155. Pramila J. et al. Permeation characteristics of tailored poly (m-phenylene isophthalamide) ultrafiltration membranes and probing its efficacy on bovine serum albumin separation // *Polym. Test.* 2018. Vol. 67. P. 218–227.
156. Lin C.E. et al. Poly(m-phenylene isophthalamide) (PMIA): A potential polymer for breaking through the selectivity-permeability trade-off for ultrafiltration membranes // *J. Memb. Sci.* 2016. Vol. 518. P. 72–78.
157. Fane A.G. Membranes for water production and wastewater reuse // *Desalination.* 1996. Vol. 106, № 1–3. P. 1–9.
158. Bera A. et al. Anti-organic fouling and anti-biofouling poly(piperazineamide) thin

- film nanocomposite membranes for low pressure removal of heavy metal ions // J. Hazard. Mater. 2018. Vol. 343. P. 86–97.
159. Mehiguene K. et al. Influence of operating conditions on the retention of copper and cadmium in aqueous solutions by nanofiltration: Experimental results and modelling // Sep. Purif. Technol. 1999. Vol. 15, № 2. P. 181–187.
 160. Bouranene S. et al. Influence of operating conditions on the rejection of cobalt and lead ions in aqueous solutions by a nanofiltration polyamide membrane // J. Memb. Sci. 2008. Vol. 325, № 1. P. 150–157.
 161. Chaudhari L.B., Murthy Z.V.P. Separation of Cd and Ni from multicomponent aqueous solutions by nanofiltration and characterization of membrane using IT model // J. Hazard. Mater. 2010. Vol. 180, № 1–3. P. 309–315.
 162. Murthy Z.V.P., Chaudhari L.B. Separation of binary heavy metals from aqueous solutions by nanofiltration and characterization of the membrane using Spiegler-Kedem model // Chem. Eng. J. 2009. Vol. 150, № 1. P. 181–187.
 163. Murthy Z.V.P., Chaudhari L.B. Application of nanofiltration for the rejection of nickel ions from aqueous solutions and estimation of membrane transport parameters // J. Hazard. Mater. 2008. Vol. 160, № 1. P. 70–77.
 164. Sayed S. et al. Optimum operation conditions of direct capillary nanofiltration for wastewater treatment // Desalination. 2007. Vol. 214, № 1–3. P. 215–226.
 165. Frarès N. Ben, Taha S., Dorange G. Influence of the operating conditions on the elimination of zinc ions by nanofiltration // Desalination. 2005. Vol. 185, № 1–3. P. 245–253.
 166. Mohammad A.W., Othaman R., Hilal N. Potential use of nanofiltration membranes in treatment of industrial wastewater from Ni-P electroless plating // Desalination. 2004. Vol. 168, № 1–3. P. 241–252.
 167. Jakobs D., Baumgarten G. Nanofiltration of nitric acidic solutions from Picture Tube production // Desalination. 2002. Vol. 145, № 1–3. P. 65–68.
 168. Peydayesh M., Mohammadi T., Nikouzad S.K. A positively charged composite loose nanofiltration membrane for water purification from heavy metals // J. Memb. Sci. 2020. Vol. 611.
 169. Bandehali S. et al. New mixed matrix PEI nanofiltration membrane decorated by glycidyl-POSS functionalized graphene oxide nanoplates with enhanced separation

- and antifouling behaviour: Heavy metal ions removal // Sep. Purif. Technol. 2020.
170. Hoang M.T. et al. Fabrication of thin film nanocomposite nanofiltration membrane incorporated with cellulose nanocrystals for removal of Cu(II) and Pb(II) // Chem. Eng. Sci. 2020. Vol. 228.
171. Meuleman E.E.B. et al. EPDM as a selective membrane material in pervaporation // J. Memb. Sci. 2001.
172. Teixeira M.R., Rosa M.J., Nyström M. The role of membrane charge on nanofiltration performance // J. Memb. Sci. 2005. Vol. 265, № 1–2. P. 160–166.
173. Nasir A.M. et al. Adsorptive nanocomposite membranes for heavy metal remediation: Recent progresses and challenges // Chemosphere. 2019. Vol. 232. P. 96–112.
174. Schlesinger R. et al. Evaluation of alkali resistant nanofiltration membranes for the separation of hemicellulose from concentrated alkaline process liquors // Desalination. 2006. Vol. 192, № 1–3. P. 303–314.
175. Qin J. et al. Desalting and recovering naphthalenesulfonic acid from wastewater with concentrated bivalent salt by nanofiltration process // J. Memb. Sci. 2014. Vol. 468. P. 242–249.
176. Lee K.P. et al. PH stable thin film composite polyamine nanofiltration membranes by interfacial polymerisation // J. Memb. Sci. 2015. Vol. 478. P. 75–84.
177. Tajuddin M.H. et al. Incorporation of layered double hydroxide nanofillers in polyamide nanofiltration membrane for high performance of salts rejections // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2019. Vol. 97. P. 1–11.
178. He Y., Zhao D.L., Chung T.S. Na⁺ functionalized carbon quantum dot incorporated thin-film nanocomposite membranes for selenium and arsenic removal // J. Memb. Sci. 2018. Vol. 564. P. 483–491.
179. Xiao F. et al. Thin film nanocomposite membrane containing zeolitic imidazolate framework-8 via interfacial polymerization for highly permeable nanofiltration // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2018. Vol. 83. P. 159–167.
180. De Guzman M.R. et al. Choice of Apposite Dispersing Medium for Silica Nanoparticles Leading to Their Effective Embedment in Nanocomposite Nanofiltration Membranes // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. Vol. 58, № 38. P. 17937–17944.

181. Lee H.S. et al. Polyamide thin-film nanofiltration membranes containing TiO₂ nanoparticles // Desalination. 2008. Vol. 219, № 1–3. P. 48–56.
182. Chiao Y.H. et al. Zwitterion augmented polyamide membrane for improved forward osmosis performance with significant antifouling characteristics // Sep. Purif. Technol. 2019. Vol. 212. P. 316–325.
183. Jin J. et al. Taurine as an additive for improving the fouling resistance of nanofiltration composite membranes // J. Appl. Polym. Sci. 2015. Vol. 132, № 11.
184. Kong C. et al. Controlled synthesis of high performance polyamide membrane with thin dense layer for water desalination // J. Memb. Sci. 2010. Vol. 362, № 1–2. P. 76–80.
185. Ang M.B.M.Y. et al. Improved performance of thin-film nanofiltration membranes fabricated with the intervention of surfactants having different structures for water treatment // Desalination. 2020. Vol. 481.
186. Azarteimour F. et al. Anionic/Non-ionic surfactants in aqueous phase of thin film composite poly (paraphenylene terephthalamide) nanofiltration membranes // J. Membr. Sci. Res. 2017. Vol. 3, № 1. P. 13–21.
187. Mansourpanah Y., Madaeni S.S., Rahimpour A. Fabrication and development of interfacial polymerized thin-film composite nanofiltration membrane using different surfactants in organic phase; study of morphology and performance // J. Memb. Sci. 2009. Vol. 343, № 1–2. P. 219–228.
188. Misdan N. et al. Study on the thin film composite poly(piperazine-amide) nanofiltration membrane: Impacts of physicochemical properties of substrate on interfacial polymerization formation // Desalination. 2014. Vol. 344. P. 198–205.
189. Ang M.B.M.Y. et al. Correlating PSf support physicochemical properties with the formation of piperazine-based polyamide and evaluating the resultant nanofiltration membrane performance // Polymers (Basel). 2017. Vol. 9, № 10.
190. Chiao Y.H. et al. Novel thin-film composite forward osmosis membrane using polyethylenimine and its impact on membrane performance // Sep. Sci. Technol. 2020. Vol. 55, № 3. P. 590–600.
191. Kong X. et al. Polyamide/PVC based composite hollow fiber nanofiltration membranes: Effect of substrate on properties and performance // J. Memb. Sci. 2016. Vol. 505. P. 231–240.

192. Mah K.H. et al. Optimisation of interfacial polymerization factors in thin-film composite (TFC) polyester nanofiltration (NF) membrane for separation of xylose from glucose // Sep. Purif. Technol. 2019. Vol. 209. P. 211–222.
193. Cheng J. et al. A novel polyester composite nanofiltration membrane formed by interfacial polymerization of pentaerythritol (PE) and trimesoyl chloride (TMC) // Appl. Surf. Sci. 2017. Vol. 416. P. 152–159.
194. Borjigin B. et al. Influence of incorporating beta zeolite nanoparticles on water permeability and ion selectivity of polyamide nanofiltration membranes // J. Environ. Sci. (China). 2020. Vol. 98. P. 77–84.
195. Zhang H. et al. Enhanced removal efficiency of heavy metal ions by assembling phytic acid on polyamide nanofiltration membrane // J. Memb. Sci. 2021. Vol. 636. P. 119591.
196. Chiang Y.C. et al. Nanofiltration membranes synthesized from hyperbranched polyethyleneimine // J. Memb. Sci. 2009. Vol. 326, № 1. P. 19–26.
197. Zhao F.Y. et al. High-Flux Positively Charged Nanocomposite Nanofiltration Membranes Filled with Poly(dopamine) Modified Multiwall Carbon Nanotubes // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. Vol. 8, № 10. P. 6693–6700.
198. Wang H., Zhang Q., Zhang S. Positively charged nanofiltration membrane formed by interfacial polymerization of 3,3',5,5'-biphenyl tetraacyl chloride and piperazine on a poly(acrylonitrile) (PAN) support // J. Memb. Sci. 2011. Vol. 378, № 1–2. P. 243–249.
199. Jaeger W., Bohrisch J., Laschewsky A. Synthetic polymers with quaternary nitrogen atoms-Synthesis and structure of the most used type of cationic polyelectrolytes // Progress in Polymer Science (Oxford). 2010. Vol. 35, № 5. P. 511–577.
200. Zhu W.P. et al. Poly(amidoamine) dendrimer (PAMAM) grafted on thin film composite (TFC) nanofiltration (NF) hollow fiber membranes for heavy metal removal // J. Memb. Sci. 2015. Vol. 487. P. 117–126.
201. Zhang Y. et al. Fabrication of a proton exchange membrane via blended sulfonimide functionalized polyamide // J. Mater. Sci. 2014. Vol. 49, № 9. P. 3442–3450.
202. Noel Jacob K. et al. Sulfonated polyethersulfone-based membranes for metal ion removal via a hybrid process // J. Mater. Sci. 2014. Vol. 49, № 1. P. 114–122.
203. Dmitrenko M. et al. Development and characterization of new pervaporation PVA

- membranes for the dehydration using bulk and surface modifications // Polymers (Basel). 2018. Vol. 10, № 6.
204. Semsarzadeh M.A., Ghalei B. Characterization and gas permeability of polyurethane and polyvinyl acetate blend membranes with polyethylene oxide-polypropylene oxide block copolymer // J. Memb. Sci. 2012. Vol. 401–402. P. 97–108.
 205. Chapman P.D. et al. Membranes for the dehydration of solvents by pervaporation // J. Memb. Sci. 2008. Vol. 318, № 1. P. 5–37.
 206. Loh C.H. et al. Fabrication of high performance polyethersulfone UF hollow fiber membranes using amphiphilic Pluronic block copolymers as pore-forming additives // J. Memb. Sci. 2011. Vol. 380, № 1–2. P. 114–123.
 207. MIYAZAKI S. et al. Percutaneous Absorption of Indomethacin from Pluronic F127 Gels in Rats // J. Pharm. Pharmacol. 1995. Vol. 47, № 6. P. 455–457.
 208. Schmolka I.R. Artificial skin I. Preparation and properties of pluronic F-127 gels for treatment of burns // J. Biomed. Mater. Res. 1972. Vol. 6, № 6. P. 571–582.
 209. Gilbert J.C. et al. Drug release from Pluronic F-127 gels // Int. J. Pharm. 1986. Vol. 32, № 2–3. P. 223–228.
 210. Batrakova E. V., Kabanov A. V. Pluronic block copolymers: Evolution of drug delivery concept from inert nanocarriers to biological response modifiers // Journal of Controlled Release. 2008. Vol. 130, № 2. P. 98–106.
 211. Susanto H., Ulbricht M. Characteristics, performance and stability of polyethersulfone ultrafiltration membranes prepared by phase separation method using different macromolecular additives // J. Memb. Sci. 2009. Vol. 327, № 1–2. P. 125–135.
 212. Smitha B. et al. Separation of organic-organic mixtures by pervaporation - A review // J. Memb. Sci. 2004. Vol. 241, № 1. P. 1–21.
 213. Li B. et al. Enhanced desulfurization performance and swelling resistance of asymmetric hydrophilic pervaporation membrane prepared through surface segregation technique // J. Memb. Sci. 2009. Vol. 326, № 2. P. 556–563.
 214. Raslan R., Mohammad A.W. Polysulfone/Pluronic F127 blend ultrafiltration membranes: Preparation and characterizations // J. Appl. Sci. 2010. Vol. 10, № 21. P. 2628–2632.
 215. Lv C. et al. Enhanced permeation performance of cellulose acetate ultrafiltration

- membrane by incorporation of Pluronic F127 // J. Memb. Sci. 2007. Vol. 294, № 1–2. P. 68–74.
216. Saraswathi M.S.A. et al. Separation of bovine serum albumin and humic acid contaminants from aqueous stream using tailored poly (amide imide) ultrafiltration membranes // J. Environ. Chem. Eng. 2018. Vol. 6, № 2. P. 1912–1917.
217. Liu B. et al. Low-cost antifouling PVC ultrafiltration membrane fabrication with Pluronic F 127: Effect of additives on properties and performance // Desalination. 2012. Vol. 307. P. 26–33.
218. Zhang Y. et al. Enhanced permeation and antifouling performance of polyvinyl chloride (PVC) blend Pluronic F127 ultrafiltration membrane by using salt coagulation bath (SCB) // J. Memb. Sci. 2018. Vol. 548. P. 32–41.
219. Li Q. et al. Spray assisted layer-by-layer assembled one-bilayer polyelectrolyte reverse osmosis membranes // J. Memb. Sci. 2018. Vol. 564. P. 501–507.
220. Wang Y.Q. et al. Pluronic polymers and polyethersulfone blend membranes with improved fouling-resistant ability and ultrafiltration performance // J. Memb. Sci. 2006. Vol. 283, № 1–2. P. 440–447.
221. Wang Y. et al. Improved permeation performance of Pluronic F127-polyethersulfone blend ultrafiltration membranes // J. Memb. Sci. 2006. Vol. 282, № 1–2. P. 44–51.
222. Wang Y.Q. et al. Remarkable reduction of irreversible fouling and improvement of the permeation properties of poly(ether sulfone) ultrafiltration membranes by blending with pluronic F127 // Langmuir. 2005. Vol. 21, № 25. P. 11856–11862.
223. Faneer K.A., Rohani R., Mohammad A.W. Influence of pluronic addition on polyethersulfone membrane for xylitol purification // Chem. Eng. Trans. 2017. Vol. 56. P. 1855–1860.
224. Venault A. et al. PEGylation of anti-biofouling polysulfone membranes via liquid- and vapor-induced phase separation processing // J. Memb. Sci. 2012. Vol. 403–404. P. 47–57.
225. Melbiah J.S.B., Nithya D., Mohan D. Surface modification of polyacrylonitrile ultrafiltration membranes using amphiphilic Pluronic F127/CaCO₃ nanoparticles for oil/water emulsion separation // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 2017. Vol. 516. P. 147–160.
226. Loh C.H., Wang R. Effects of additives and coagulant temperature on fabrication of

- high performance PVDF/Pluronic F127 blend hollow fiber membranes via nonsolvent induced phase separation // Chinese J. Chem. Eng. 2012. Vol. 20, № 1. P. 71–79.
227. Kanagaraj P. et al. Removal of BSA and HA Contaminants from Aqueous Solution Using Amphiphilic Triblock Copolymer Modified Poly(ether imide) UF Membrane and Their Fouling Behaviors // Ind. Eng. Chem. Res. 2015. Vol. 54, № 46. P. 11628–11634.
228. Qiu Y. et al. Effects of F127 on properties of PVB/F127 blend hollow fiber membrane via thermally induced phase separation // Chinese J. Chem. Eng. 2010. Vol. 18, № 2. P. 207–216.
229. Teli S.B. et al. Effects of amphiphilic pluronic F127 on the performance of PS/SPEEK blend ultrafiltration membrane: Characterization and antifouling study // J. Water Process Eng. 2017. Vol. 18. P. 176–184.
230. Venault A. et al. Formation mechanisms of low-biofouling PVDF/F127 membranes prepared by VIPS process // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2016. Vol. 62. P. 297–306.
231. Sueb M.S.M. et al. High-performance removal of acids and furans from wheat straw pretreatment liquid by diananofiltration // Sep. Sci. Technol. 2017. Vol. 52, № 11. P. 1901–1912.
232. Hoffmann C. et al. Surface modification of polysulfone membranes applied for a membrane reactor with immobilized alcohol dehydrogenase // Mater. Today Commun. 2018. Vol. 14. P. 160–168.
233. Ayyavoo J. et al. Protection of polymeric membranes with antifouling surfacing via surface modifications // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2016. Vol. 506. P. 190–201.
234. Faneer K.A., Rohani R., Mohammad A.W. Influence of pluronic addition on polyethersulfone membrane for xylitol recovery from biomass fermentation solution // J. Clean. Prod. 2018. Vol. 171. P. 995–1005.
235. Zhang Y. et al. A feasible post-treatment of drying and rewetting for preparation of high-flux pluronic F127/polyethersulfone nanofiltration membranes // Ind. Eng. Chem. Res. 2011. Vol. 50, № 8. P. 4678–4685.
236. Gribanova E.V., Larionov M.I. APPLICATION OF CONTACT ANGLE DEPENDENCE ON PH FOR ESTIMATION OF ACID-BASE PROPERTIES OF

OXIDE SURFACES // ВЕСТНИК САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО УНИВЕРСИТЕТА. СЕРИЯ 4. ФИЗИКА. ХИМИЯ. 2014. Vol. 1, № 59. P. 401–407.

237. Penkova A. V. et al. Effect of Residual Solvent on Physicochemical Properties of Poly(Phenylene Isophthalamide) Membrane // Dry. Technol. 2011. Vol. 29, № 6. P. 633–641.
238. Dmitrenko M. et al. Development of Novel Membranes Based on Polyvinyl Alcohol Modified by Pluronic F127 for Pervaporation Dehydration of Isopropanol // Sustainability. 2022. Vol. 14, № 6. P. 3561.
239. Dmitrenko M.E. et al. The development and study of novel membrane materials based on polyphenylene isophthalamide - Pluronic F127 composite // Mater. Des. 2019. Vol. 165.
240. Kuptsov A.K., Zhizhin G.N. Fourier Raman and Fourier IR Spectra of Polymers // A Handb. (Fizmatlit, 2001). 2001.
241. Mirhosseini M.M., Haddadi-Asl V., Zargarian S.S. Fabrication and characterization of hydrophilic poly(ϵ -caprolactone)/pluronic P123 electrospun fibers // J. Appl. Polym. Sci. 2016. Vol. 133, № 17.
242. Liu R. et al. Investigation of the porosity distribution, permeability, and mechanical performance of pervious concretes // Processes. 2018. Vol. 6, № 7. P. 78.
243. Elahi S.H., Escobar I.C. Investigation of the effects of thickness and presence of pore formers on tailor-made ultrafiltration polysulfone membranes // ACS Symposium Series. 2011. Vol. 1078. P. 271–283.
244. Cukier R.I. Diffusion of Brownian Spheres in Semidilute Polymer Solutions // Macromolecules. 1984. Vol. 17, № 2. P. 252–255.
245. Nieman G.C., Robinson G.W. Rapid triplet excitation migration in organic crystals // The Journal of Chemical Physics. 1962. Vol. 37, № 9. 2150–2151 p.
246. McKelvey S.A., Koros W.J. Phase separation, vitrification, and the manifestation of macrovoids in polymeric asymmetric membranes // J. Memb. Sci. 1996. Vol. 112, № 1. P. 29–39.
247. Young T.H., Chen L.W. Pore formation mechanism of membranes from phase inversion process // Desalination. 1995. Vol. 103, № 3. P. 233–247.
248. Liu Y. et al. Preparation of layer-by-layer nanofiltration membranes by dynamic

- deposition and crosslinking // Membranes (Basel). 2019.
249. Saeki D. et al. Stabilization of layer-by-layer assembled nanofiltration membranes by crosslinking via amide bond formation and siloxane bond formation // J. Memb. Sci. 2013.
250. Liu C., Shi L., Wang R. Crosslinked layer-by-layer polyelectrolyte nanofiltration hollow fiber membrane for low-pressure water softening with the presence of SO₄²⁻ in feed water // J. Memb. Sci. 2015.
251. Wang J. et al. Evaluation of a novel polyamide-polyethylenimine nanofiltration membrane for wastewater treatment: Removal of Cu²⁺ ions // Chem. Eng. J. 2020. Vol. 392. P. 123769.
252. Schildknecht C.E. Polyvinyl alcohol, properties and applications, C. A. Finch, Wiley, New York, 1973. 622 pp. \$37.50 // J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 1974. Vol. 12, № 2. P. 105–106.
253. Gohil J.M., Bhattacharya A., Ray P. Studies On The Crosslinking Of Poly (Vinyl Alcohol) // J. Polym. Res. Springer Netherlands, 2006. Vol. 13, № 2. P. 161–169.
254. Wang J. et al. Preparation and characterization of chitosan-poly (vinyl alcohol)/ polyvinylidene fluoride hollow fiber composite membranes for pervaporation dehydration of isopropanol. 2015. Vol. 32, № 7. P. 1369–1376.
255. Rao K.S.V.K. et al. Blend membranes of chitosan and poly(vinyl alcohol) in pervaporation dehydration of isopropanol and tetrahydrofuran // J. Appl. Polym. Sci. 2007. Vol. 103, № 3. P. 1918–1926.
256. Abdelrazek E.M., El Damrawi G., Al-Shahawy A. Some studies on calcium phosphate embedded in polyvinyl alcohol matrix before and after γ -irradiation // Phys. B Condens. Matter. 2010. Vol. 405, № 3. P. 808–816.
257. Omkaram I., Sreekanth Chakradhar R.P., Lakshmana Rao J. EPR, optical, infrared and Raman studies of VO₂⁺ ions in polyvinylalcohol films // Phys. B Condens. Matter. 2007. Vol. 388, № 1–2. P. 318–325.
258. Pirzada T. et al. Hybrid silica-PVA nanofibers via sol-gel electrospinning // Langmuir. 2012. Vol. 28, № 13. P. 5834–5844.
259. Abdelghany A.M., Abdelrazek E.M., Tarabiah A.E. Modeling and Physical Properties of Lead Sulphide/Polyvinyl Alcohol Nano-Composite // Quantum Matter. 2016. Vol. 5, № 2. P. 257–262.

260. Xie Z. et al. Sol-gel derived poly(vinyl alcohol)/maleic acid/silica hybrid membrane for desalination by pervaporation // J. Memb. Sci. 2011. Vol. 383, № 1–2. P. 96–103.

SAINT-PETERSBURG STATE UNIVERSITY

As a manuscript

ATTA Ramadan Ragab Abdelraouf Mostafa

**Optimization of membrane processes by creating novel polymeric membranes
modified with Pluronic F127**

Specialization: 1.4.2. Analytical chemistry

**Dissertation is submitted for
the degree of candidate of chemical sciences**
Translation from Russian

Scientific supervisor:
Dr. Sci.
Penkova Anastasia Vladimirovna

Saint-Petersburg
2022

CONTENTS

INTRODUCTION	144
CHAPTER 1. LITERATURE REVIEW	150
 1.1. Separation and concentration methods in analytical chemistry	150
 1.2. Pervaporation as a method for separation and concentration of liquid mixtures	151
 1.2.1. Membranes for pervaporation	153
 1.2.2. Pervaporation membranes based on poly-m-phenylene isophthalamide	154
 1.2.3. Pervaporation membranes based on polyvinyl alcohol	162
 1.3. Ultrafiltration as a method for separation and concentration of liquid mixtures	172
 1.3.1. Membrane for ultrafiltration	176
 1.3.2. Ultrafiltration membranes based on poly-m-phenylene isophthalamide.....	177
 1.4. Nanofiltration as a method for separation and concentration of liquid mixtures	178
 1.4.1. Membrane for nanofiltration	180
 1.4.2. Nanofiltration membranes based on poly-m-phenylene isophthalamide.....	181
 1.5. Mixed matrix membranes "polymer/Pluronic F127".....	182
 1.5.1. Pervaporation membranes	183
 1.5.2. Ultrafiltration membranes.....	184
 1.5.3. Nanofiltration membranes.....	185
 CHAPTER 2. EXPERIMENTAL	187
 2.1. Used reagents and materials.....	187
 2.2. Method of preparation of composites and membranes based on them.....	187
 2.2.1. Poly-m-phenylene isophthalamide/Pluronic F127 for ultrafiltration.....	187
 2.2.2. Poly-m-phenylene isophthalamide/Pluronic F127 for pervaporation	188
 2.2.3. Polyvinyl alcohol/Pluronic F127 for pervaporation	188

2.2.3. Nanofiltration membranes.....	189
2.3. Research methods	189
2.3.1. Fourier-transform infrared spectroscopy	189
2.3.2. Nuclear magnetic resonance.....	189
2.3.3. Scanning electron microscopy	190
2.3.4. Investigation of contact angles	190
2.3.5. Atomic force microscopy	190
2.3.6. Study of equilibrium membrane swelling	191
2.3.7. Pervaporation experiment	191
2.3.8. Ultrafiltration experiment	192
2.3.9. Nanofiltration experiment	193
2.3.10. Gas chromatography analysis	194
2.3.11. Spectrophotometric analysis.....	194
2.3.12. Stripping voltammetry	194
CHAPTER 3. RESULTS AND DISCUSSION	195
3.1. Study of pervaporation membranes based on poly-m-phenylene isophthalamide modified with Pluronic F127	195
3.1.1. Transport characteristics.....	195
3.1.2. Study of structure	198
3.1.3. Investigation of physicochemical properties	203
3.2. Study of ultrafiltration membranes from poly-m-phenylene isophthalamide modified with Pluronic F127	205
3.2.1. Transport characteristics.....	206
3.2.2. Study of structure	211
3.3. Study of nanofiltration membranes with a thin selective layer based on polyethyleneimine deposited on a porous poly-m-phenylene isophthalamide/Pluronic F127 membrane	219

3.3.1. Transport characteristics.....	220
3.3.2. Study of structure	223
3.4. Study of pervaporation membranes based on polyvinyl alcohol modified with Pluronic F127	226
3.4.1. Transport characteristics.....	227
3.4.2 Study of structure	233
3.4.3. Investigation of physicochemical properties.....	237
PRIMARY CONCLUSIONS	241
REFERENCES	244

INTRODUCTION

Depending on the physicochemical properties of the components of the mixture separated, the separation can be carried out using various conventional methods of separation and concentrating, for example, extraction, distillation, precipitation, coprecipitation, chromatographic, electrochemical methods, etc. Recently, membrane processes achieved profound development for the separation and concentration of liquid and gas mixtures. Their rapid development is related to their advantages compared to conventional separation techniques: low power consumption, environmental friendliness (no requirement for the addition of an intermediate reagent), simplicity to manage and automatize, and compact equipment.

In the dissertation work three membrane processes, pervaporation, nanofiltration, and ultrafiltration are presented. These three differ in both driving force and structure of the membrane material used (non-porous membranes for pervaporation and nanofiltration; porous for ultrafiltration). It allows to estimate/study in detail the contribution of membrane modification on the transport properties of membranes with various structures, as well as to solve a wide range of separation tasks.

Effective separation of mixtures in a membrane process requires the development of membrane materials with tailored transport characteristics. The creation of mixed matrix membranes (MMM) is one of the most widely used methods for improving the properties of polymeric membrane materials. Modification of polymers of different nature with Pluronic F127 (a block copolymer of polyethylene glycol and polypropylene glycol) is one of the promising ways to improve the properties of polymeric membrane materials, due to Pluronic F127's amphiphilic nature and optimal hydrophilic-hydrophobic balance.

The relevance of the work is determined by the requirement to develop novel polymeric membranes containing Pluronic F127 with improved transport properties to optimize analytical methods of sample preparation for concentrating heavy metals, proteins, organic solvents, and other analytes.

The development degree of the research topic. The creation of mixed matrix membranes (MMM) is a promising direction for obtaining membranes with tailored characteristics in connection with the advantages of combining two different components (polymer and modifier). In recent years, Pluronic F127 has generated considerable interest

for its application as a membrane modifier and pore former. Pluronic F127 is considered a promising modifier for the production of high-performance membranes since its addition to the membrane matrix increases the hydrophilicity of the membrane surface, which provides improved antifouling properties (resistance to pollution) of ultrafiltration and nanofiltration membranes, and also leads to an increase in the permeation flux of pervaporation membranes. Hydrophobic fragments in the structure of Pluronic F127 contribute to its strong fixation in the polymer matrix. Hydrophilic fragments endow the membrane surface with a high degree of hydrophilicity. Due to the combination of hydrophilic and hydrophobic fragments in the structure of Pluronic F127, it exhibits the properties of a hydrophilic nonionic surfactant and is water-soluble. According to the literature review, the use of Pluronic F127 as an additive for polymeric membranes leads to significant changes in their mechanical, physicochemical, and transport characteristics. Thus, effective separation of mixtures requires the development of novel membranes containing Pluronic F127 with tailored transport characteristics.

This study was supported by the Russian Foundation for Basic Research, grant No. 17-58-04067 "Novel membrane materials for dehydration and water treatment" (2017-2019).

The aim of the dissertation work was the development of novel polymeric membranes modified with Pluronic F127, which can significantly increase the degree of separation and concentration of analytes (heavy metals, bovine serum albumin, coolant lubricant, and organic solvents such as isopropanol and toluene) in the pervaporation, nanofiltration, and ultrafiltration.

Research objectives

- To develop the approaches for the modification of known membrane materials (poly-m-phenylene isophthalamide and polyvinyl alcohol) with Pluronic F127.
- To prepare non-porous (dense and/or supported membranes) and porous (ultrafiltration) membranes from the developed composites.
- To investigate the structural and physicochemical characteristics of the resulting composites and membranes based on them.
- To study the transport characteristics of the developed mixed matrix pervaporation dense and supported membranes in the separation of industrially significant binary mixtures; to determine the optimal composition and structure of the membranes.

- To study the transport characteristics of the developed mixed matrix nanofiltration supported membranes in the concentration of heavy metals, to determine the optimal composition and structure of the membranes.
- To study the transport characteristics of the developed mixed matrix ultrafiltration membranes in the concentration of bovine serum albumin solution and coolant lubricant emulsion, to determine the optimal composition and structure of the membranes.
- To find the rejection and concentration coefficients of the indicated analytes when using the developed membranes.

Scientific novelty of the research

- For the first time, dense, supported, and ultrafiltration membranes based on composites "poly-m-phenylene isophthalamide-Pluronic F127" and "polyvinyl alcohol-Pluronic F127" were developed, which have improved transport properties in the pervaporation, nanofiltration, and ultrafiltration.
- For the first time, the effect of the addition of Pluronic F127 into poly-m-phenylene isophthalamide and polyvinyl alcohol on the structure of membranes, as well as on their physicochemical and transport characteristics, was established.
- For the first time, optimal compositions were proposed for polymer/Pluronic F127 composites, providing the most efficient separation of analyte mixtures.
- For the first time, rejection and concentration coefficients for developed membranes were measured with heavy metals, bovine serum albumin, coolant lubricant and organic solvents such as isopropanol and toluene as examples.

The practical significance of the work

- A novel pervaporation membrane based on poly-m-phenylene isophthalamide/Pluronic F127(10%) composite with improved permeation flux and selectivity to methanol for the separation of an azeotropic methanol/toluene mixture (72/28 wt. %) was developed.
- A novel ultrafiltration membrane based on poly-m-phenylene isophthalamide/Pluronic F127(10%) composite with improved permeation flux and antifouling properties for ultrafiltration of bovine serum albumin solution and coolant lubricant emulsion was developed.

- A novel pervaporation supported membrane with a thin selective layer made of polyvinyl alcohol/Pluronic F127(3%) composite, cross-linked with maleic acid and deposited onto a porous poly-m-phenylene isophthalamide substrate, with a high permeation flux in the isopropanol dehydration was developed.
- Novel nanofiltration supported membranes with a thin selective layer made of polyethyleneimine deposited onto a developed porous membrane based on poly-m-phenylene isophthalamide/Pluronic F127 (10%, 15%) composite with improved characteristics in the concentrating heavy metals from water were developed.

Research methods

To study the properties of the developed composites and membranes based on them, the following research methods were used: scanning electron microscopy, atomic force microscopy, infrared spectroscopy, solid-state nuclear magnetic resonance, gas chromatography, stripping voltammetry, immersion method for measuring equilibrium swelling, sessile drop method for measuring contact angles, pervaporation, nanofiltration, and ultrafiltration.

Statements to be defended

A set of methods for optimizing the concentration processes of various analytes (organic solvents, heavy metals, bovine serum albumin solution, and coolant lubricant emulsion) using pervaporation, nanofiltration, and ultrafiltration methods by improving the transport characteristics of membranes based on poly-m-phenylene isophthalamide and polyvinyl alcohol, namely:

- *Increase in performance of dense pervaporation membranes due to their modification by Pluronic F127, namely:*
 - Modification of poly-m-phenylene isophthalamide membranes with 10 wt.% Pluronic F127 leads to a two times increase in the normalized permeation flux, 5 wt. % increase in methanol content in the permeate and a 3.3 % increase in the concentration coefficient compared to the pristine poly-m-phenylene isophthalamide membrane in the pervaporation separation of the methanol/toluene azeotropic mixture.
 - Modification of cross-linked with maleic acid polyvinyl alcohol membranes with Pluronic F127 (3 wt.%) leads to 2 times increase in permeation flux, maintaining high water content in the permeate (99.9 wt.%) and a concentration

coefficient (100.1%) compared to the pristine polyvinyl alcohol membrane in the pervaporation separation of the isopropanol/water azeotropic mixture.

- *Increasing the performance of ultrafiltration membranes due to their modification by Pluronic F127, namely:*

- Modification of poly-m-phenylene isophthalamide membranes with 10 wt. % Pluronic F127 improves transport characteristics compared to the pristine poly-m-phenylene isophthalamide membrane in ultrafiltration of bovine serum albumin solution and coolant lubricant emulsion:
 - 2 times increased permeation flux, 7.7 % enhanced concentration coefficient, and improved flux recovery ratio (97%) in ultrafiltration of bovine serum albumin solution;
 - 1.5 times increased permeation flux, maintaining high values of the rejection coefficient (99.9%) and concentration coefficient (101.9%) and improved the flux recovery ratio (67%) in ultrafiltration of the coolant lubricant emulsion.
- *Increasing the performance of membranes by creating supported membranes with selective layers, namely:*
- Modification of cross-linked with maleic acid polyvinyl alcohol selective layer by Pluronic F127 (3 wt.%), deposited on the prepared porous substrate based on poly-m-phenylene isophthalamide, leads to 12.5 times increase in permeation flux compared to the dense polyvinyl alcohol membrane in the pervaporation separation of isopropanol/water azeotropic mixture.
- The casting of a thin selective layer from polyethyleneimine on the developed porous poly-m-phenylene isophthalamide membrane modified with Pluronic F127 (10 and 15 wt.%) improves the transport characteristics of the membrane (permeability, rejection coefficient, and/or concentration coefficient) compared to the porous poly-m-phenylene isophthalamide membrane in nanofiltration concentration of heavy metals from water.

Work approbation

The results of this work were reported at:

- 14th International Saint Petersburg Conference of Young Scientists “MODERN PROBLEMS OF POLYMER SCIENCE”, 12-14th November 2018, St. Petersburg: Zolotarev A.A., Penkova A.V., Atta R., Plisko T.V. “Development of novel

pervaporation and ultrafiltration membranes based on poly(phenylene isophthalamide) modified by Pluronic F-127".

- XI International Conference on Chemistry for Young Scientists "Mendeleev 2019", 9-13th September 2019, St. Petersburg: Atta R.R., Penkova A.V., Dmitrenko M.E., Zolotarev A.A. "Improvement of the transport properties of ultrafiltration and pervaporation membrane based on polyvinyl alcohol by Pluronic F127 modification".
- 15th International Saint Petersburg Conference of Young Scientists "MODERN PROBLEMS OF POLYMER SCIENCE", 28-31st October 2019, St. Petersburg: Atta R.R., Penkova A.V., Zolotarev A.A., Dmitrenko M.E. "Study of the influence of Pluronic F127 introduction to porous and dense polyphenyleneisophthalamide membrane on membranes structure and performance".
- 15th International Saint Petersburg Conference of Young Scientists "MODERN PROBLEMS OF POLYMER SCIENCE", 28-31st October 2019, St. Petersburg: Atta R.R., Penkova A.V., Dmitrenko M.E., Zolotarev A.A. "Polyphenylene isophthalamide pervaporation ultrafiltration membranes modified by Pluronic F127".

Publications

1. Dmitrenko M.E., Penkova A.V., Atta R.R., Zolotarev A.A., Plisko T.V., Mazur A.S., Solovyev N.D., Ermakov S.S. The development and study of novel membrane materials based on polyphenylene isophthalamide-Pluronic F127 composite. *Materials & Design*, 2019, V. 165, 107596, doi: 10.1016/j.matdes.2019.107596.
2. Dmitrenko M.E., Atta R.R., Zolotarev A.A., Kuzminova, A.I., Ermakov S.S., Penkova A.V. Development of novel membranes based on polyvinyl alcohol modified by Pluronic F127 for pervaporation dehydration of isopropanol. *Sustainability*, 2022, V. 14 (6), 3561, doi: 10.3390/su14063561.

The author's personal contribution consisted in carrying out a part of the swelling experiments, a part of the pervaporation experiments, and a part of the ultrafiltration experiments under the guidance and close supervision, as well as partial participation in the interpretation and generalization of the obtained results, preparation of the reports and publications.

The work was carried out at the Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Saint-Petersburg State University" (Institute of Chemistry, Department of Analytical Chemistry).

CHAPTER 1. LITERATURE REVIEW

1.1. Separation and concentration methods in analytical chemistry

In analytical chemistry (analytical separation), the separation of mixtures can be achieved by various methods (sorption, precipitation and co-precipitation, chromatography, extraction, electrochemical methods, distillation, crystallization, flotation and membrane separation methods).

Membrane separation processes have found application in various fields of science and technology, in particular analytical chemistry, due to their advantages over traditional separation methods. Membrane processes consume less energy, are easier to operate, more cost effective and have a high preconcentration level with good selectivity. Separation of the components occurs through a semi-permeable membrane by different mechanisms depending on the type of membrane material (porous, non-porous).

The membrane is a selective barrier material that can be made from a synthetic or natural material. To perform effective separation, the membrane must meet the following criteria: the membrane must have a sufficiently large surface area, high selectivity with respect to certain components, and high mechanical strength. The membrane must also have reproducible transport characteristics and be cost-effective using in production.

Classification of the membranes

Membranes are classified according to several criteria.

- According to the nature of origin, membranes are divided into biological (natural) and synthetic membranes.
- According to morphology (or structure), membranes are divided into:
 - Porous membranes: it is a semi-permeable material containing defined pores ranging in diameter from 2 nm to 20 mm [1]. The separation using a porous membrane primarily depends on the pore size of the selective membrane layer and the size of the molecules to be separated [2]. The efficiency of porous membranes depends on such parameters as crystallinity of the polymeric membrane material, pore size and structure, surface roughness, surface charge, and hydrophilic-hydrophobic balance of the membrane surface. Typically, the model used to describe mass transfer through a porous membrane is a hydrodynamic model. The separation of the various components occurs

based on the size of the pores of the membrane: larger molecules are retained, those that are smaller pass through.

- Dense (non-porous) membranes: these are membranes with a dense structure without visible pores, the mass transfer of low molecular weight components is carried out due to the free volume between the polymer chains. Dense membranes are mainly used to separate components that are similar in size but differ in chemical properties. The generally accepted model describing the mass transfer of a liquid or gas through a dense membrane is the "solubility-diffusion" model, in which the sorption (dissolution) of the component in the membrane material first, then its diffusion and desorption from the reverse side of the membrane occur.

- According to the symmetry factor, membrane structures can be divided into two types:
- The symmetric membrane has a uniform structure and composition throughout the cross-section. Such membranes are also referred to as homogeneous membranes.
- The asymmetrical membrane consists of a thin selective layer supported by a microporous layer that acts as a mechanical support. Selective surface layer responsible for separation and permeation of penetrants through the membrane [1].

Different organic (polymers) or inorganic (ceramics, metals) substances can be used as materials for the preparation of membranes. Inorganic materials generally have higher thermal, mechanical and chemical stability than polymeric materials. However, their main disadvantages are high cost, rigidity, low structure reproducibility and brittleness.

In the dissertation work, three membrane processes were chosen as separation and concentration methods: ultrafiltration, nanofiltration and pervaporation.

1.2. Pervaporation as a method for separation and concentration of liquid mixtures

The pervaporation is one of the most modern technologies for the separation of low molecular weight substances. It is not a new concept, and the origins of pervaporation are ancient. Kober (1917) [3] first mentioned the term pervaporation in his work reporting on the selective permeation of water from aqueous solutions of albumin and toluene through collodion (cellulose nitrate) films. Farber in 1935 confirmed the relevance of pervaporation for concentration and separation. Heisler et al. (1956) presented the first pervaporation separation of water/ethanol mixtures using a cellulose membrane. Binning et al. (1958, 1961, 1962) explained and demonstrated the concepts of pervaporation. Despite numerous

studies and patents, the permeation flux of the membranes was too low to be economically viable. In the early 1980s, significant progress was achieved, when Gesellschaft für Trenntechnik (GFT) Co. constructed a supported membrane consisting of a thin layer from cross-linked polyvinyl alcohol (PVA) deposited onto porous polyacrylonitrile (PAN) substrate. Then the pervaporation was used to dehydrate ethanol in industry. Since this, significant efforts have been made to expand the scope of research into the separation of many liquid mixtures and various membranes.

Pervaporation is a method for separating liquid mixtures by selective evaporation of low molecular weight components through a non-porous membrane [4]. The mass transport in the pervaporation follows according to the “solubility-diffusion” mechanism as noted earlier. Lonsdale, Merten, and Riley [5] first published the “solubility-diffusion” model and applied it to describe an extensive range of systems with considerable success. The following stages can explain the “solubility-diffusion” mechanism through the membrane:

1. **Sorption** of the component of the feed onto the membrane surface;
2. **Diffusion** of the sorbed component through the membrane;
3. **Desorption** (evaporation) of the component at the membrane backside.

The pervaporation is typically used to separate different liquid mixtures [6]: azeotropic and isomeric mixtures [7], close-boiling or thermally unstable substances.

This method among various types of membrane processes is one of the most promising methods for the separation of liquid mixtures of low molecular weight substances. This is due to the fact that pervaporation has the following advantages over other technologies: low cost of production, environmental friendliness, energy efficiency, ease of preparation and organization of the separation process, high selectivity and no need to add other reagents.

The following types of pervaporation are distinguished:

✓ Hydrophilic pervaporation

Isolation of water from a water-organic mixture

Applications: dehydration of multicomponent mixtures, destruction of azeotropes in mixtures.

✓ Hydrophobic pervaporation

The organic compound is isolated from a water-organic mixture

Applications: removal of organic traces from ground and drinking water, separation of compounds from fermentation broth in biotechnology, removal of alcohol from beer and wine, wastewater treatment, removal of aromatic compounds in food technology.

✓ Organic-organic pervaporation

An organic compound is isolated from a mixture of organic substances

Applications: separation of benzene from cyclohexane, separation of methanol from methyl-tert-butyl ether, separation of ethanol from ethyl-tert-butyl ether and etc.

The performance of the pervaporation can be assessed using the following parameters: the permeation flux (J), and the separation factor (β).

The permeation flux (J) in the pervaporation can be calculated by the following equation [8]:

$$J = \frac{m}{A \cdot t}, \quad (1)$$

where m is a mass of permeate (kg), A is the membrane effective surface area (m^2), t is a time of permeate collection (h).

Separation factor (β) is defined as the concentration ratio of components in the permeate and feed [8], as shown in the following equation:

$$\beta = \frac{y_A / y_B}{x_A / x_B}, \quad (2)$$

where (y_A, y_B) and (x_A, x_B) are the mass fractions of components A and B in the permeate and feed, respectively. Component A is the more permeable component.

1.2.1. Membranes for pervaporation

The efficiency of the pervaporation, as well as other membrane processes, depends on the correctly selected membrane material.

Polymeric membranes are commonly used in membrane processes due to the ability to form various shapes, the selection of a specific polymer for a specific task, and commercial availability. The main disadvantages of using polymeric membranes in membrane processes are their low permeability or low selectivity and, in some cases, poor chemical and/or thermal stability. However, the advantages of polymer membranes are more significant than their disadvantages.

Inorganic membranes exhibit high selectivity or high permeability. According to these indicators, they, as a rule, can exceed polymer membranes by several times, and also have chemical resistance and thermal stability. However, the production and application processes for inorganic membranes are more complex than for polymer membranes. In this connection, inorganic membranes have low reproducibility of their properties, poor mechanical stability, and high cost due to complex production steps [9–12].

Mixed matrix membranes (MMM), which are obtained by dispersing inorganic/organic fillers in a polymer matrix, provide an optimal balance between the performance and selectivity of membranes, combining the advantages of the used components. The procedure for preparing MMM is close to that for polymeric membranes. However, compatibility and adhesion of fillers/polymers and uniform dispersion of fillers are important aspects in the preparation of MMM.

1.2.2. Pervaporation membranes based on poly-m-phenylene isophthalamide

Rigid chain structure, high thermal stability, high chemical resistance to organic solvents, good film-forming, economic availability of aromatic polyamides make them attractive for use as membrane materials [13,14].

Polyphenylene isophthalamide (PA) is one of the most commonly applied aromatic polyamides in various application areas such as in bio-construction [15], creation of air filters [16], lithium-ion batteries [17,18], and fire retardant [19]. Also, PA is a promising membrane material for pervaporation [20,21]. There are few studies of the investigation of polyphenylene isophthalamide material for preparing dense (non-porous) membranes for pervaporation [22–24]. The improvement of pervaporation properties of polyphenylene isophthalamide was achieved by the addition of detonation nanodiamond (ND) particles [22] and carbon particles (fullerene (C_{60}) and multi-walled carbon nanotube (MWCNT)) [23–25]. Avagimova et al. [20] prepared dense polyphenylene isophthalamide/montmorillonite (1, 3, and 5 wt. %) composite membranes. The influence of the filler montmorillonite (MMT) on the change in the structure of membranes, sorption characteristics, and transport properties was studied during the pervaporation separation of a methanol/toluene mixture (70/30 wt. %). The addition of MMT into the PA matrix led to loosening of the structure and an increase in the free volume of the polymer film. PA/MMT membranes showed higher permeation flux and separation factor than unmodified PA

membranes. It was found that the improvement of physicochemical and transport properties occurred by adding up to 3 wt. % MMT into PA matrix: permeation flux of 112 g/(m² h) and 99.2 wt. % methanol in the permeate during the pervaporation separation of a methanol/toluene mixture (70/30 wt.%). PA/MMT (5 wt. %) membrane has worse selectivity than pure PA membrane.

Penkova A.V. et al. [21] obtained dense polyphenylene isophthalamide membranes containing 2 and 5 wt. % carbon nanotubes (CNT) to evaluate the pervaporative separation of methanol (MeOH) and methyl tert-butyl ether (MTBE) mixture. All membranes showed high selectivity towards methanol. The highest permeability and selectivity with respect to methanol was obtained for a PA membrane containing 2 wt. % CNTs compared to PA membranes and membranes containing 5 wt. % CNT.

Avagimova N.V. et al. [22] modified dense membranes from polyphenylene isophthalamide (PA) with nanodiamond (ND) particles (1, 3, and 5 wt %). The transport properties of membranes were studied in the separation of methanol/methyl acetate (18/82 wt. %) mixture. It was found that the introduction of ND particles into the PA matrix improved the transport characteristics of the membranes: the highest permeation flux and separation factor were achieved for a membrane containing 3 wt. % nanodiamond (permeation flux of 220 g/(m² h), 74 wt. % methanol in permeate and 13 separation factor). The transport characteristics worsened at a higher content of ND in the membrane (PA-5 wt.% ND), due to the formation of defects in the polymer matrix.

In the work [23], the dense membranes based on PA-MWCNT Taunit® composite were developed and analyzed in the pervaporation separation of the azeotropic methanol/methyl-tert-butyl ether (MTBE) (14.3/85.7 wt. %) mixture. The best separation factor (≈ 112.5) was obtained for the PA-MWCNT (2 wt. %) membrane. The membranes with 5 and 10 wt. % MWCNT were less selective (≈ 62.5 and ≈ 40 , respectively) than those of the pure PA membrane. This can be due to two reasons: the occurrence of defects in the polymer matrix, as well as an increase in methanol sorption, leading to a decrease in selective properties because of an increase in the number of transport channels.

Dense membranes based on PA-C₆₀ composites, containing up to 10 wt. % fullerene, were developed in [24]. The interaction between PA and C₆₀ molecules in composites was analyzed by Raman spectroscopy. It was also shown that the introduction of fullerene led to a decrease in intrinsic viscosity and an increase in the glass transition

temperature, which was due to the more compact structure of polymer chains after modification. Dense membranes based on pure PA and its composites, containing 2, 5, and 10 wt. % C₆₀, were studied during the pervaporation separation of a methanol/cyclohexane mixture (37.2/62.8 wt. %). It was found that the optimal concentration of fullerene in the membrane was 5 wt. % due to the fact that a large concentration caused inhomogeneity and defectiveness of the membrane structure because of the agglomeration of carbon nanoparticles in the membrane matrix, which led to a deterioration in transport characteristics.

In the work [25] novel dense membranes based on polyphenylene isophthalamide (PA) were developed by incorporating C₆₀ into the membrane matrix and tested during the pervaporation separation of a methanol/cyclohexane mixture (37.2/62.8 wt. %). It was found that the introduction of C₆₀ molecules into the PA matrix (up to 5 wt. %) led to an increase in the efficiency of the pervaporation separation of a methanol/cyclohexane mixture: to increase the permeability and selectivity of fullerene-containing membranes.

Based on the literature review, Table 1 presents the transport characteristics of the developed pervaporation PA membranes when separating of binary mixtures.

Table 1. Transport characteristics of polymeric membranes based on PA during the separation of binary mixtures in the pervaporation.

Membrane	Feed composition, (wt. %)	Temp., °C	Permeate composition, wt. %	Permeation flux (J), kg/(m ² h)	Ref.
PA/montmorillonite (3%)	Methanol-toluene (70:30)	50	Methanol, 99.2	0.112	[20]
PA/polyvinylidene difluoride (PVDF) (hollow fiber)	Tertbutanol-water (90:10)	25	Water, 99.9	0.437	[26]
Poly(acrylic acid) (PAA)-PA/ polyacrylonitrile (PAN)	Ethanol-water (90:10)	25	Water, 99.5	0.830	[27]
PA/modified polyacrylonitrile (mPAN)	Ethanol-water (90:10)	25	Water, 62.5	2.425	[28]
PA + nano-NaX zeolite/modified polyacrylonitrile (mPAN)	Ethanol-water (90:10)	25	Water, 77	0.450	
PA cross-linked by toluene 2,4- diisocyanate (TDI)	Ethanol-water (85:15)	50	Water, 95.9	2.000	[29]
Polyamide-sulfonamide	Ethanol-water (90:10)	20	Water, 99.5	0.008	[30]
PA	Ethanol-water	25	Water, 57.5	0.045	[31]

PA/clay	Ethanol-water (90:10)			
PA	Ethanol-water (90:10)	25	Water, 74	0.38
PA (from triethylenetetramine (TETA) and trimesoyl chloride (TMC))/mPAN	Isopropanol (IPA)-water (70:30)	25	Water, 98.4	1.739
PA (from TETA-TMC)/mPAN	tetrafluoropropanol - water (70:30)	25	Water, 99.7	1.521
PA (from hyperbranched polyethyleneimine (HPEI)-TMC)/Torlon® (hollow fiber membrane)	IPA-water (85:15)	50	Water, 97.3	1.903
PA (HPEI-TMC)/Torlon® (hollow fiber membrane with post methanol treatment)	IPA-water (85:15)	50	Water, 99.1	1.280
PA (from HPEI- Hyperbranched 3-glycidyloxypropyltrimethoxy-	IPA-water (85:15)	50	Water, 98	3.500
				[33]

silane (HGOTMS)-TMC)/Torlon® hollow fiber membrane				
PA/PAN (hollow fibers)	IPA-water (90:10)	25	Water, 96.6	0.419 [34]
PA/ethylenediamine modified graphene oxide (eGO)/PAN	IPA-water (90:10)	70	Water, 99.5	4.150 [35]
PA-graphene oxide (GO)/PAN	IPA-water (90:10)	70	Water, 99.4	6.593 [36]
PA-TiO ₂ /ceramic hollow fiber (CHF)	IPA-water (90:10)	60	Water, 99.9	6.440 [37]
PA (from 1,3-diaminopropane (DAPE)-TMC)/PAN	THF-water (90:10)	25	Water, 99.9	1.100
PA (from 1,3-cyclohexanediamine (CHDA)-TMC)/PAN	THF-water (90:10)	25	Water, 69.9	1.800 [38]
PA (from m-phenylenediamine (MPDA)-TMC)/PAN	THF-water (90:10)	25	Water, 83.1	1.400
PA (from TETA-5-nitrobenzene-1,3-diyl dichloride (NTAC))/mPAN	Ethanol-water (90:10)	25	Water, 98.2	0.537 [39]

PA (from TETA-5-tert-butylbenzene-1,3-diyl dichloride (TBAC))/mPAN	Ethanol-water (90:10)	25	Water, 97.1	0.452	
PA-polyelectrolytes	Ethylene glycol-water (97:3)	40	Water, 91.4	0.400	[40]
PA-polyelectrolytes	Ethylene glycol-water (90:10)	22	Water, 97.9	0.0120	[41]
Polyethersulfone (PES)-polydopamine (PD)/PA/PD	Ethylene glycol-water (80.8:19.2)	38	Water, 97.9	0.429	
Polyethersulfone (PES)-polydopamine (PD)/PA/PD	Ethylene glycol-water (90.5:9.5)	38	Water, 95.8	0.250	[42]
Polyethersulfone (PES)-polydopamine (PD)/PA/PD	Ethylene glycol-water (97.6:2.4)	38	Water, 90.5	0.081	
PA (from hyaluronic acid (HA)-succinyl chloride (SCC))/mPAN	Ethanol-water (90:10)	25	Water, 95.3	0.561	[43]
PA (from 1,3-diamino-2-propanol (DAPL-SCC))/mPAN	Ethanol-water (90:10)	25	Water, 97.3	0.524	

PA (from HA-trans-5-norbornene-2,3-dicarbonyl chloride (tNBDC))/mPAN	Ethanol-water (90:10)	25	Water, 90.2	0.601	
DAPL-tNBDC (PA)/mPAN	Ethanol-water (90:10)	25	Water, 94.4	0.537	[43]
PA/PVDF (hollow fiber membrane)	Ethanol-water (85:15)	50	Water, 85.3	1.288	[44]
tris(2-aminoethyl) amine (TAEA)-TDI (PA)/hydrolyzed PAN (HPAN)	Ethanol-water (95:5)	80	Water, 97.8	1.284	[45]
PEI-TMC (PA)/HPAN	Ethanol-water (95:5)	80	Water, 90.9	1.289	[45]

It was found that the developed PA membranes were used not only for organic pervaporation, but also for the dehydration of various solvents (for example, ethanol, isopropanol, ethylene glycol, tetrahydrofuran, etc.). It has also been demonstrated that PA membranes are being actively developed in various forms: flat (dense and supported) and hollow fiber. It should be noted that thin-film composite PA membranes prepared by interfacial polymerization have the highest values of permeation flux due to the formation of a thinner selective PA layer on a porous substrate.

1.2.3. Pervaporation membranes based on polyvinyl alcohol

For the first time, hydrophilic polymers such as polyacrylic acid (PAA), chitosan and polyvinyl alcohol (PVA) were used to obtain pervaporation membranes [46–49]. However, membranes made from such polymers have been found to swell excessively during pervaporation dehydration. Cross-linking and blending of polymers are used to reduce the degree of swelling [50–54]. However, these approaches tend to result in performance decrease due to a reduction in membrane free volume.

Polyvinyl alcohol (PVA) is one of the most common water-soluble vinyl polymers obtained by partial or complete hydrolysis of polyvinyl acetate. This hydrophilic polymer is widely used as a membrane material due to its high water selectivity [7,55], good film-forming ability [56,57], and economic availability. PVA is already actively used for the production of various industrial membranes [58]. However, PVA membranes generally have low mechanical strength, low permeability and poor stability in aqueous solutions due to its swelling. As a result, the separation efficiency is greatly reduced, and poor long-term stability occurs. Improving the properties of PVA membranes remains an urgent task [59–62].

To solve this problem, various methods for modifying PVA membranes were used [63–67]. Modification of PVA membranes with various chemical reagents is possible due to the presence of a large number of hydroxyl groups ($-\text{OH}$) in the polymer chain. Among these methods cross-linking is a convenient and efficient method that can be carried out by chemical cross-linking [68–70], irradiation [71], freezing [72], etc. With the help of chemical cross-linking, using different concentrations of the cross-linking agent and cross-linking times, it is possible to change the physicochemical properties of membranes and, accordingly, the efficiency of their separation [73]. Cross-linking of polymer chains

significantly increases the stability of PVA membranes in water and organic solvents and has a significant effect on various polymer properties, such as elasticity, tensile strength, solubility, diffusion coefficient of low molecular weight components, etc. Cross-linking of polymeric membranes with a reagent results in a networked and more compact membrane structure, causing limited movement (less mobility) of the polymer chains, less free volume, and less swelling. Due to the increase in the rigidity of polymer chains, the solubility of the membrane in the liquid mixture and the diffusion coefficient of low molecular weight substances decrease, leading to a decrease in permeability, but, at the same time, to an increase in selectivity. The cross-linkers widely used to improve the performance of polyvinyl alcohol membranes are glutaraldehyde [74–76], citric acid and maleic acid [77].

Membranes from PVA cross-linked with different content of glutaraldehyde (GA) were prepared for pervaporation separation of an acetic acid/water mixture [74]. It was found that both permeation flux and separation factor reduced considerably when GA content increased until 10 vol. %. The best separation characteristics were demonstrated by a membrane cross-linked with 5 vol. % GA: separation factor of 120-420 and permeation flux of 29-263 g/(m² h) in pervaporation 70-90 wt. % acetic acid/water mixture at 35-50 °C. 4,4'-oxydiphthalic anhydride (ODPA), 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BTDA), and pyromellitic dianhydride (PMDA) were used for the cross-linking of PVA membranes for ethanol dehydration by pervaporation [78]. Due to the increased fractional free volume and decreased hydrophilicity caused by cross-linking of PVA, all cross-linked membranes exhibited more significant permeation fluxes but lower separation factors compared to the pristine PVA membrane. The increase of PMDA content from 0.01 to 0.04 mol/(kg PVA) led to an increase in the permeation flux from 120.2 to 190.8 g/(m² h), but the separation factor decreased from 306 to 58 in pervaporation separation of a water/ethanol mixture (85/15 wt.%) at 40 °C.

Luying Wang et al. [79] prepared PVA/PAA membranes cross-linked with glutaraldehyde for the pervaporation separation of methanol (MeOH) from dimethyl carbonate (DMC). It was found that the membranes had good selectivity (the content of MeOH in the permeate was more than 98.6 wt. %), but a reduced permeation flux in the separation of mixtures, containing 40–70 wt. % MeOH, at 50–70 °C. A further increase in the concentration of GA for membrane cross-linking led to an increase in the separation

factor and permeation flux. The GA cross-linked PVA membrane with a cross-linking factor = 6 demonstrated a separation factor of 37 and a permeation flux of 248 g/(m² h) in the separation of a MeOH/water mixture (50/50 wt. %) at 70°C.

PVA/sodium alginate (SA) dense membranes were prepared for the pervaporation separation of acetic acid/water mixtures [80]. It was shown that the membrane had a high separation factor of 21.5 and a permeation water flux of 0.049 kg/(m² h) during dehydration of 90 wt. % acetic acid.

Creating a mixed matrix membrane (MMM), where an inorganic/organic phase is added to the polymer matrix, would be promising strategy to enhance membrane efficiency [81]. Currently, there are many works devoted to the preparation of nanocomposite membranes [80,82]. A blend of inorganic materials and organic polymers at the nanoscale has the following advantages: good moldability, lightweight, high strength, flexibility, and chemical and thermal stability [83]. In this context, various inorganic fillers, such as silica, zeolites, carbon molecular sieves (CMS), TiO₂ and graphite have been incorporated into PVA membranes to create mixed matrix membranes to improve its transport performance. However, there are still some problems associated with the dispersion of modifiers and their effect on mass transfer. The addition of modifiers into the polymer matrix, as a rule, leads to the following changes:

- Water selectivity is improved, but permeation flux for some PVA MMM drops dramatically [84,85];
- Permeation flux is improved for some PVA MMM, but there is still low water selectivity [86–88];
- Permeation flux and selectivity are improved for PVA MMM, but membranes still lack water selectivity [68,89–91].

Mixed matrix pervaporation PVA/ZIF-8 membranes were prepared for the pervaporation separation of isopropanol (IPA)/water (90/10 wt. %) [81]. It was found that the separation factor decreased from 163 to 132 with an increase in permeation flux from 135 to 868 g/(m² h), when the ZIF-8 content was increased from 0 to 5 wt. %.

Mixed matrix pervaporation PVA/ZSM-5 membranes were also prepared for the pervaporation separation of isopropanol/water [92]. It was shown that the membrane with 6 wt. % zeolite had a maximum separation factor of 216 and permeation flux of 32 kg/(m² h) in the separation of the feed containing 10 wt. % water at 30 °C. The increase in the

selectivity of the membrane with respect to water was explained by a decrease in free volume caused by an increase in the content of zeolite in the membrane.

A PVA/polyvinyl amine (PVA-PVAm) membrane with polydopamine (PDA)/halloysite nanotubes (HNTs) incorporation was developed for the pervaporation dehydration of isopropanol [93]. It was found that using various PDA/HNT concentrations in the membranes, the permeation flux rose from 0.19 to 0.39 kg/(m² h), and the separation factor reduced from 479 to 63 in the separation of IPA/water (80/20 wt. %) mixture at 40 °C. The membrane with the inclusion of 5 wt. % PDA/GNT showed the best transport characteristics: the permeation flux of IPA and water increased from 0.063 to 1.44 g/(m² h) and from 0.062 to 0.13 kg/(m² h), respectively, with an increase in temperature from 40 to 70 °C in pervaporation of IPA/water (85/15 wt. %) mixture.

In Table 2, the transport characteristics of polymeric membranes based on PVA during the pervaporation separation of binary mixtures are presented.

Table 2. Transport characteristics of PVA polymeric membranes in the separation of binary mixtures in the process of pervaporation.

Membrane	Feed composition, (wt. %)	Temp., °C	Separation factor, (β)	Permeation flux (J), kg/(m ² h)	Ref.
PVA/polyacrylic acid (PAA)	MTBE-MeOH (80:20)	35	MeOH, 45	0.610	[94]
PVA-glutaraldehyde	dimethyl carbonate- MeOH (50:50)	70	MeOH, 37	0.248	[79]
PVA/poly(N-vinyl-2-pyrrolidone (PVP)/Phosphomolybdic acid	IPA-water (90/10)	30	Water, 29991	0.036	[95]
PVA-Silicalite-1	IPA-water (90/10)	30	Water, 2241	0.069	[84]
PVA/ZIF-8	IPA-water (90:10)	30	Water, 132	0.868	[81]
PVA with 100% hydroxyl content	Acetic Acid-Water (90:10)	25	Water, 7.00	0.05	[96]
PVA/polyethyleneimine (PEI)	Acetic Acid-Water (90:10)	25	Water, 1.80	1.40	
PVA/polyacrylic acid (PAA)	Acetic Acid-Water	25	Water, 6.60	0.30	

PVA/poly(hydroxycarboxylic) acid (PHC)	(90:10) Acetic Acid-Water (90:10)	25	Water, 5.00	0.25	
PVA/poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP)	Acetic Acid-Water (90:10)	25	Water, 2.40	0.80	
PVA cross-linked with maleic acid	Acetic Acid-Water (87:13)	25	Water, 6.22	0.35	[97]
PVA cross-linked with glutaraldehyde (GA) (5 vol. %)	Acetic Acid-Water (90:10)	35	Water, 263	0.10	[74]
Sodium alginate (SA)/PAN cross-linked with PVA	Acetic Acid-Water (90:10)	50	Water, 18.0	0.094	[98]
PVA-g-poly(acrylamide) (PAAm) (48% of PAAm)	Acetic Acid-Water (90:10)	25	Water, 8.53	0.008	
PVA-g-poly(acrylamide) (PAAm) (93% of PAAm)	Acetic Acid-Water (90:10)	25	Water, 5.36	0.042	[99]
PVA	Acetic Acid-Water (80:20)	35	Water, 6.71	0.056	
PVA-g-acrylonitrile (AN) (52%)	Acetic Acid-Water (90:10)	30	Water, 14.6	0.090	[67]
PVA/SA	Acetic Acid-Water	33	Water, 21.5	0.049	[80]

PVA/fullerenol	Ethanol-Water (96:4)	22	Water, ∞	0.022	[100]
PVA/ γ -aminopropyltriethoxysilane (APTEOS)	Ethanol-Water (95:5)	50	Water, 537	0.036	[90]
PVA/Ag	Ethanol-Water (95:5)	30	Water, 1600	\approx 0.05	[101]
PVA/fullerenol/maleic acid	Ethanol-Water (96:4)	22	Water, 2158	0.140	[100]
PVA/Zeolite X/polyethersulfone (PES)	Ethanol-Water (90:10)	30	Water, 178	0.374	[102]
PVA/Graphitic carbon nitride (g-C ₃ N ₄)	Ethanol-Water (90:10)	40	Water, 18	\approx 3	[103]
PVA/Phenyl-triethoxysilane (PTES)	Ethanol-Water (85:15)	40	Water, 1026	0.145	[63]
PVA/ZIF-8-NH ₂ /3-aminopropyl-triethoxysilane (APTES)	Ethanol-Water (85:15)	50	Water, 148	0.158	[104]
PVA/ZIF-8-NH ₂	Ethanol-Water (85:15)	50	Water, 119	0.185	[104]

PVA/Fullerenol	Ethanol-Water (70:30)	22	Water, 2333331	0.042	[100]
PVA/Fullerenol/maleic acid	Ethanol-Water (70:30)	22	Water, 31	0.454	[100]
PVA/Ag	Ethanol-Water (75:25)	30	Water, 100	≈ 0.22	[101]
PVA/Clay10	Ethanol-Water (70:30)	30	Water, 483	0.228	[105]
PVA-carboxyfullerene (CF) (3.5%)-p-toluenesulfonic acid (TSA)	Ethanol-Water (70:30)	35	Water, 775	0.050	
PVA-carboxyfullerene (CF) (3.5%)-p-toluenesulfonic acid (TSA)	Ethanol-Water (70:30)	22	Water, 775	0.046	[106]
PVA-carboxyfullerene (CF) (3.5%)-p-toluenesulfonic acid (TSA)	Ethanol-Water (70:30)	35	Water, 775	0.127	
PVA/ γ - aminopropyltriethoxysilane (APTEOS)	Ethanol-Water (70:30)	50	Water, 45	≈ 0.6	[90]

PVA/Sulphated zirconia	Ethanol-Water (70:30)	50	Water, 61	1.036	[107]
β -cyclodextrin (CD)/PVA/GA	Benzene-cyclohexane (50:50)	50	Benzene, 27	0.0309	[108]
β -CD-CNT/PVA	Benzene-cyclohexane (50:50)	60	Benzene, 41.2	0.061	[109]
PVA/poly(allylamine)	Benzene-cyclohexane (50:50)	25	Benzene, 26.4	0.12288	[110]
PVA/Chitosan (1:1)	Benzene-cyclohexane (50:50)	50	Benzene, 49.9	0.05141	[111]
PVA/graphite (6 wt.%)	Benzene-cyclohexane (50:50)	50	Benzene, 91.6	0.0913	[112]
PVA+5:1 poly(acrylonitrile -co-acrylic acid) coated(1:1)	Benzene-cyclohexane (10:90)	30	Benzene, 170	0.09625	[113]
Sodium montmorillonite clay (NaMMT) 8 wt. %	Benzene-cyclohexane (50:50)	30	Benzene, 137.16	0.16856	
PVA crosslinked by tartaric acid (TAC)	Ethyl acetate-water (97.5:2.5)	50	Water, 4000	0.054	[114]

PVA-tetraethoxysilane (TEOS)-perfluorosulfonic acid (PFSA)/PAN	Ethyl acetate-water (98:2)	40	Water, 2218	0.348	[115]
PVA/ceramic	Ethyl acetate-water (94.9:5.1)	60	Water, 633	1.019	[116]
PVA/anodic aluminum oxide (AAO)	Ethyl acetate-water (98:2)	50	Water, 7778	3.137	[117]

It was found that PVA membranes are not only actively used for the dehydration of various solvents (alcohols, esters, acetic acid, etc.), but also for organic pervaporation to separate mixtures such as benzene-cyclohexane, MTBE-MeOH, dimethyl carbonate-MeOH. Also, it is worth noting that PVA MMM modified with various fillers (for example, carbon nanoparticles, zeolites, ceramics, etc.) demonstrate improved pervaporation separation performance due to a combination of membrane component properties.

1.3. Ultrafiltration as a method for separation and concentration of liquid mixtures

Ultrafiltration is used to purify solutions from pollutants, which are typically with high molecular weight, because small particles and components (relatively less than the molecular weight cut-off (MWCO)) pass through the membrane. The most commonly used ultrafiltration membranes have a nominal MWCO ranging from 3 to 100 kDa, depending on the compounds to be concentrated (separated).

The application of ultrafiltration compared to other conventional concentration and separation processes (thermal processes, chromatography, filtration, decantation, centrifugation, etc.) is more attractive for the industry due to the following three key benefits [118,119]:

1. The improvement of food quality. This is due to the safety and variety of food products that can be obtained using this technology. Consumer demands for quality food are satisfied. This technology includes the development of new food products and intermediate products by isolating (obtaining) fractions and their initial products.
2. Competitiveness and economy. The preparation of consumed foods using the ultrafiltration process helps to simplify the technological process (the reduction of some processing steps), improve manufacturing processes (the removal of unwanted additives such as food contaminants that have a harmful effect on product quality), maximize the appeal of the final product in texture and consistency and increase its shelf life. In addition, due to the moderate temperature of the process, thermally unstable products and taste qualities are not destroyed, which leads to an improvement in the quality of products. And also, ultrafiltration processes are simple, easy to implement, and modular systems in nature (which are compact yet have great flexibility with good automation).

3. Environmental friendliness. The ultrafiltration removes unwanted components, such as for clarification of wines, fruit juices, beer, etc., improving product quality, which has a positive effect on human health and the environment.

There are two operation modes of ultrafiltration , which are applied in different areas:

Dead-end filtration: the direction of the liquid flow (feed) is perpendicular to the surface of the membrane, to obtain a permeate (Figure 1). But in this mode of ultrafiltration the retentate accumulates on the membrane surface, reducing the filtration capacity due to pore-clogging. Thus, periodic cleaning of the membrane is required. Dead-end mode is simple in design, but not in industrial operation. This mode is widely used in scientific laboratories.

Cross-flow filtration: the direction of liquid flow (feed) is parallel to the membrane surface (Figure 1), retentate is removed from the same side of the membrane, while the permeate stream is collected from the other side of the membrane. This reduces the fouling of the membrane surface or accumulating solids on the membrane surface. This is more energy intensive, and therefore more costly, but the greater efficiency balances these disadvantages.

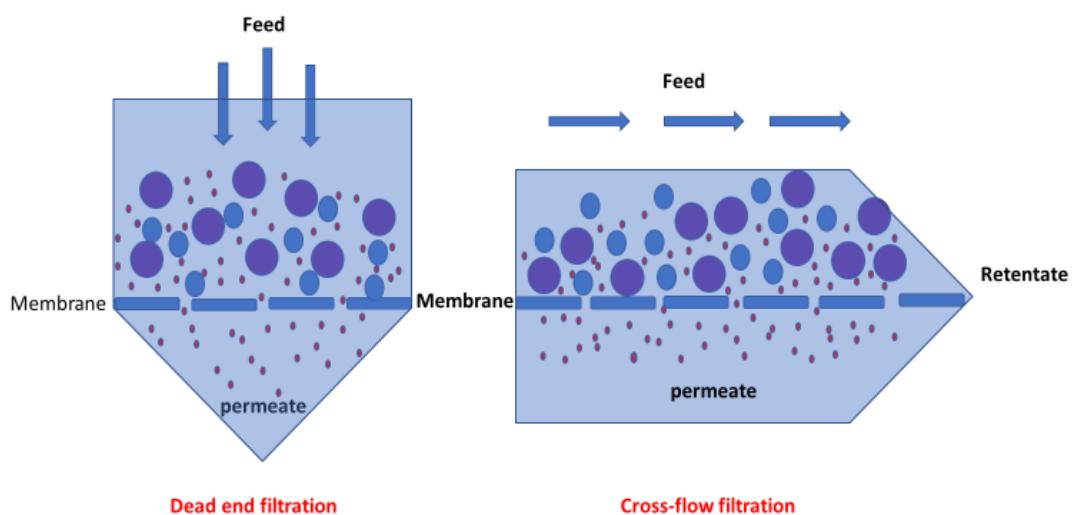


Figure 1. Scheme of the dead-end and cross-flow filtration using flat membranes.

At present, ultrafiltration industrial application is increasingly being noticed. Ultrafiltration is used for pollution control in industrial wastes, biological macromolecules, oil emulsions, medical therapeutics, wastewater treatment, and colloidal paint suspensions [120,121].

The serious problem in the ultrafiltration is the contamination of the membrane (its surface and clogging of pores) [122]. Membrane fouling cannot be completely prevented, but there are a number of strategies that can significantly reduce fouling: properly selected module configuration, membrane material, functionalization of the membrane surface in order to increase its hydrophilicity. Membrane purification processes can be divided into physical, chemical, and biological ones [123,124].

The most reliable approach for creating membranes resistant to contamination is their modification to increase the hydrophilicity of the membrane surface [125]. For example, the hydrophilicity of a polyacrylonitrile (PAN) ultrafiltration membrane was increased by polyethylene glycol (PEG) grafting. Such membranes had low bovine serum albumin (BSA) adsorption, higher protein solution flux, improved flux recovery ratio, and reduced membrane fouling during protein ultrafiltration [126]. A study of the effect of grafting on the ultrafiltration characteristics of membranes was also performed for other polymer materials such as polyethersulfone (PES) [127,128], polysulfone (PS) [129], and polyvinylidene fluoride (PVDF) [130].

In addition to surface graft polymerization, multiple techniques such as coating [131,132], chemical modification, and photo-modification [133] have been proposed to reduce ultrafiltration membrane fouling during protein separation. Polyethersulfone membrane was modified with 2-methacryloyloxyethylphosphorylcholine (MPC) [134]. In contrast to the unmodified PES membrane, BSA adsorption level was significantly decreased on the MPC-modified PES membranes. Amphiphilic Pluronic F127 (PL F127), as a surface modifier and pore-forming agent, was added in polyethersulfone membranes [135]. With an increase in the Pluronic F127 content, the hydrophilicity of the surface of the PES membranes improved, and the overall flux and pollution decreased significantly. After flushing, these membranes were found to have a good flux recovery ratio.

Currently, there are many works on improving the antifouling properties of ultrafiltration membranes, including the use of modifiers – photocatalytic particles such as titanium oxide [136], zinc oxide, and silver nanoparticles to minimize biological pollution [137]. Also in recent years, membranes with a charged surface have attracted considerable interest. The separation process using charged membranes involves separation by size and charge, not just size. For charged membranes improved separation characteristics (high selectivity and permeability) were obtained compared to uncharged membranes. By

changing the degree of electrostatic interaction between charged proteins and the charged membrane surface, one can purposefully increase the selectivity of the separation process, in particular, for proteins [138–141].

The ultrafiltration separation is schematically represented in Figure 2.

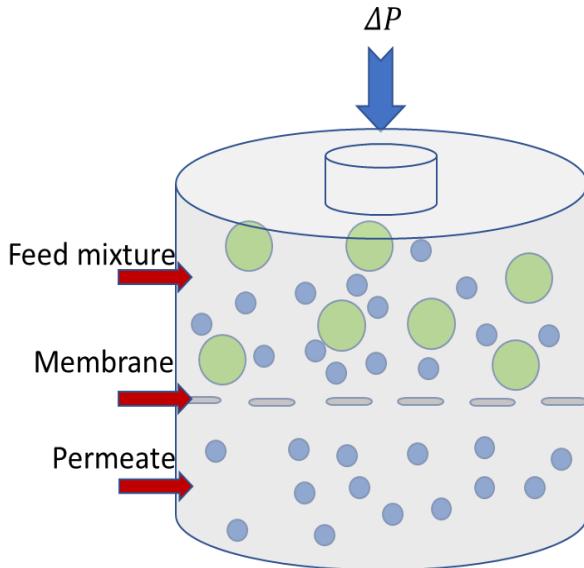


Figure 2. Scheme of separation in the ultrafiltration.

The solution (feed) is supplied to the surface of the semi-permeable membrane under the action of a driving force - pressure. Solvent and molecules that are smaller than the pore size of the membrane pass through the membrane, while larger molecules are retained and concentrated in the retentate. The efficiency of ultrafiltration is characterized by the following parameters: flux, rejection coefficient, and flux recovery ratio.

The flux (J) for membranes is calculated according to the following equation:

$$J = \frac{V}{A \cdot t}, \quad (3)$$

where V is the permeate volume (l), A is the effective area (m^2), and t the filtration time interval (h).

Rejection coefficient (R) characterizes the selective properties of the membrane and is calculated by the equation:

$$R = \left(1 - \frac{c_p}{c_f} \right) \cdot 100\%, \quad (4)$$

where c_f is the feed solution concentration and c_p is the permeate concentration.

The flux recovery ratio (FRR) allows evaluate the antifouling properties of membranes (resistance to pollution) and is calculated by the equation:

$$FRR = \left(\frac{J_R}{J_w} \right) \cdot 100\%, \quad (5)$$

where J_w is the pure water flux before the ultrafiltration experiment, J_R is the pure water flux of the membrane after the ultrafiltration experiment.

1.3.1. Membrane for ultrafiltration

In membrane processes achieving high permeability with high solute retention and minimum operating costs is a critical issue. Asymmetric membranes are often used as ultrafiltration membranes. There are several studies aimed at improving the efficiency of membranes: improving antifouling properties, increasing mechanical strength and resistance to chemicals. Some mineral or ceramic materials have been used to prepare porous or microporous membranes. However, polymeric membranes are mainly used [142,143]. Since Reid and Breton developed the first cellulosic and non-cellulosic membrane material in late 1959 [144], various materials have been produced to improve membrane filtration performance. However, there are only a few membranes that can be used commercially [145–148]. Only a few materials have the chemical properties and structure to be used in industrial membrane processes. Various polymeric materials are used as matrices for the development of ultrafiltration membranes:

- 1) Hydrophilic polymers such as polyethylene oxide (PEO), polyvinyl butyral (PVB), polyvinyl chloride (PVC), polyacrylic acid (PAA), polyacrylonitrile (PAN), polyvinyl acetate (PVAC), polyamide (PA), polyvinyl alcohol (PVA), poly-p-hydroxystyrene (PHS), cellulose and its derivatives (carboxymethyl cellulose (CMC), cellulose triacetate (CTA), cellulose acetate propionate (CAP), cellulose acetate butyrate (CAB), cellulose nitrate (CN), cellulose propionate (CP), ethylcellulose (EC)).
- 2) Hydrophobic polymers such as polysulfone (PSF), polyethersulfone (PES), polyvinylidene fluoride (PVDF), polycarbonate (PC), polypropylene (PP), polymethyl methacrylate (PMMA), polyphenylene sulfide (PPS), polytetrafluoroethylene (PTFE), silicone, polyethylene (PE), polyphenylene oxide (PPO), polystyrene (PS).

1.3.2. Ultrafiltration membranes based on poly-m-phenylene isophthalamide

Polyamide-based membranes are extremely efficient and productive for ultrafiltration of protein solutions among many hydrophilic polymers [149,150]. Poly-m-phenylene isophthalamide (PA) has outstanding mechanical properties and remarkable thermal stability [151]. The glass transition temperature of polyamide (T_g) is up to 558 K, which provides the high chain stiffness required for highly porous membranes.

However, polyphenylene isophthalamide membranes have low antifouling stability in ultrafiltration [152,153]. Therefore, various modification methods are used to improve the transport and antifouling properties of PA membranes. For example, the effect of graphene oxide (GO) on the performance of PA membrane for ultrafiltration of bovine serum albumin (BSA) was studied [154]. As a result, the rejection coefficient of the membrane with respect to BSA decreased from 95.79 % (for pure PA membrane) to 93.51 % (for PA membrane modified with 0.1 wt. % GO), since the introduction of GO led to an increase in the number and size of pores on the surface of the PA membrane. Further increase in the content of GO to 0.15 and 0.20 wt. % led to an increase in the rejection coefficient to 94.16 and 94.83 %, respectively, due to an increase in the hydrophilic groups of GO on the membrane surface. It was also noted an increase in the flux of pure water and the coefficients of reversible and irreversible fouling with the introduction of up to 0.1 wt. % GO, while a further increase in GO led to a decrease in these transport characteristics. Thus, the PA membrane modified with 0.1 wt. % GO had the optimal transport characteristics: BSA rejection coefficient of 93.5%, flux recovery ratio of 88.9%, and pure water flux of 323.3 l/(m²h).

In the work [155] 0.5–3 wt. % polyethylene glycol (PEG) and 4 wt. % lithium chloride (LiCl) were introduced into the PA matrix, and the transport properties of the developed membranes were studied during ultrafiltration of an aqueous solution of bovine serum albumin (BSA). It was found that the rejection coefficient of BSA for the membrane decreased from 93 to 81 % with an increase in the PEG content from 0 to 2 wt. % in PA matrix. In addition, the pure water flux for membrane based on PA without PEG was equal to 213.8 l/(m²h). Increasing the PEG concentration in the membrane matrix from 0.5 to 2 wt. % led to an increase in the flux from 223.7 to 276.3 L/(m²h), respectively. A further

increase in the PEG content (2.5 and 3 wt. %) led to a decrease in the flux to 266.4 and 233.5 l/(m²h), respectively.

In the work [156] phase inversion method was used to create ultrafiltration PA membranes with different pore radius (6.58 nm, 6.84 nm, and 9.28 nm). 12 g of PA was dissolved in 88 g of the solvent mixture (dimethylacetamide (DMA)/dimethylformamide(DMF)/glycerin - 1/1/0.8 wt.%) for 6 h at 80 °C. Then, this solution was cast on a glass film and immersed into a precipitation bath at 30, 50 and 70 °C. The performance of membranes was studied in the ultrafiltration of BSA. It was found that the permeability increased from $2 \cdot 10^{-9}$ to $4 \cdot 10^{-9}$ m/(s Pa) as the temperature of the precipitation bath increased from 30 °C to 70 °C.

1.4. Nanofiltration as a method for separation and concentration of liquid mixtures

Nanofiltration is a pressure-driven membrane method used to remove various ions, as well as molecules with a molecular weight of 200–1000 g/mol. The pore size in nanofiltration membranes is typically 1–10 nm, which is smaller than the pores in ultrafiltration membranes and slightly larger than those in reverse osmosis membranes. Nanofiltration is widely used in various industries, including water and wastewater treatment, biotechnological, pharmaceutical, food industries, etc.

The use of nanofiltration in wastewater treatment has grown significantly in recent years [157]. In industry, heavy metals are the main source of pollution. Lead (Pb²⁺), nickel (Ni²⁺), zinc (Zn²⁺), copper (Cu²⁺), iron (Fe²⁺), and manganese (Mn²⁺) are among the most harmful heavy metal ions in wastewaters that are extremely poisonous even at low concentrations [158]. The literature describes works in which nanofiltration has been used to remove heavy metal ions such as lead and nickel from wastewater [159–167].

Mohammad P. et al. [168] developed a nanofiltration membrane with a positively charged surface for the retention of heavy metals. An asymmetric polyethersulfone (PES) membrane was developed, on the surface of which multiwalled carbon nanotubes grafted with ethylenediamine (ED) (ED-g-MWCNT) were deposited. For the developed membrane, high rejection coefficients were obtained: Zn (96.7 %) > Mg (95.01 %) > Cd (92.4 %) > Cu (91.9 %) > Ca (91.3 %) > Ni (90.7 %) > Pb (90.5 %). Additionally, the pure water flux of the developed membranes increased by 122%, resulting in an output of 80.5 l/(m² h), compared to the pure PES membrane. In the work [169] Samaneh B. et al.

developed nanofiltration membranes based on polyetherimide (PEIm) by phase inversion method. The effect of modified graphene oxide (mGO) and functionalized graphene oxide (GO) nanoplates on separation performance and antifouling property of the membranes was investigated. Comparing to pure PEIm and PEIm/GO membranes, the blended PEIm/mGO membranes demonstrated significantly improved separation performance and antifouling qualities. The MMM with 0.001 wt.% of mGO had the greatest pure water flux (74.77 l/(m² h)), whereas the PEIm/GO membrane - 51.06 l/(m² h) and the pristine membrane - 17.63 l/(m² h) at 4.5 bar. To remove Cu(II) and Pb(II) from an aqueous solution, Minh Trang Hoang et al. [170] prepared nanofiltration membranes via interfacial polymerization between polyethyleneimine (PEI) and trimesoyl chloride (TMC) with the incorporation of cellulose nanoparticles. Compared to a pristine membrane, the water permeance of the membranes rose by 70 % adding 5.5 µg/cm² cellulose nanoparticles. The membranes also showed high efficiency in the removal of heavy metal ions (rejection coefficient of CuSO₄ 98.0%, CuCl₂ 96.5% and PbCl₂ 90.8%).

The efficiency of nanofiltration is characterized by the following parameters: permeation flux, permeability, rejection and concentration coefficients.

The permeation flux (J) is defined by the following equation:

$$J = \frac{m}{A \cdot t}, \quad (6)$$

where m is the mass of permeate (kg), A is the membrane surface area (m²) and t is time (h).

Permeability (L , kg/(m² h atm)) is calculated by the following equation [171]:

$$L = \frac{J}{\Delta P} = \frac{m}{A \cdot t \cdot \Delta P} \quad (7)$$

where ΔP is pressure (atm), A is an effective membrane surface area (m²), m is the permeate mass (kg), t is time of the permeate collection (h).

The rejection coefficient (R) is calculated by the following equation:

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f} \right) \cdot 100 \%, \quad (8)$$

where C_p is the concentration of the permeate and C_f is the concentration of the feed.

The concentration coefficient (K) is calculated by the following equation:

$$K = \left(\frac{C_{conc}}{C_f} \right) \cdot 100\%, \quad (9)$$

where C_{conc} is the concentration of the concentrate and, C_f is the concentration of the feed.

1.4.1. Membrane for nanofiltration

Both uncharged and charged membranes are used in nanofiltration. But for efficient removal of heavy metal ions, charged membranes are desirable, since the membrane surface can more effectively participate in the rejection of charged substances [172]. Polymeric nanofiltration membranes are widely used in industry to purify water from heavy metal ions due to their high permeability and selectivity [173]. The following polymeric materials are commonly used for nanofiltration membranes: cellulose, polysulfone (PSF), polyethersulfone (PES), polyamide (PA), polyvinyl alcohol (PVA), polyvinylidene fluoride (PVDF), chitosan or chitin, polyethersulfone ketone (PESK). Available commercial nanofiltration membranes include SelRO MPF-34 (Koch), N30F (Microdyn-Nadir), G-5 (GE) (Osmonics), NTR-7470 (Nitto-Denko) and GR95PP (DSS), etc. [174].

For the production of a nanofiltration membrane with high separation performance, a novel piperazine-ethylenediamine (PIP-EDA) was used as a membrane material in the work of Qin et al. [175]. The developed nanofiltration PIP-EDA membrane demonstrated excellent rejection coefficient (>94 %) of 1-naphthylamine-3,6,8-trisulfonic acid (T-acid), but low rejection coefficient (only 36 %) of ammonium sulfate ($(NH_4)_2SO_4$).

Polyamine membranes were created by interfacial polymerization of polyethyleneimine (PEI) and cyanuric chloride on porous PES substrates by Lee et al. [176]. The pH stability of the developed thin-film composite membranes was higher than that of PA membranes prepared from PEI and trimesoyl chloride (TMC). A significant change in the salt rejection coefficient was caused by the hydrolysis of PA membranes at high pH values. The stable salt rejection and molecular weight cut-off (MWCO) after five weeks of membrane treatment at pH=1 and 13 confirmed the high resistance of the membranes to pH-induced nucleophilic attack. Compared with the PA membrane, the polyamine membrane had 5 times reduced permeability, but the rejection coefficient of sodium chloride (NaCl) was 65 %, which was higher than that of the polyamine membrane (10 %).

1.4.2. Nanofiltration membranes based on poly-m-phenylene isophthalamide

Polyamide nanofiltration membranes are widely used for the separation of small organic compounds and polyvalent ions. Typically, a nanofiltration PA membrane consists of a porous support and a thin selective layer from PA, which is usually obtained by interfacial polymerization of an amine monomer and an acyl chloride. A thin layer of PA provides selectivity and water permeability. However, the lack of highly permeable membranes with effective rejection hinders the widespread introduction of PA nanofiltration membranes. Various approaches have been used to improve the transport characteristics of PA membranes [26,177–193].

Baoleerhu B. et. al [194] improved the properties of nanofiltration PA membrane by the addition of Beta (β) zeolite. It was reported that the pure water flux of the modified membrane reached $81.22 \text{ l}/(\text{m}^2 \text{ h})$ at 0.2 MPa , which was increased by more than twice compared to the original membrane. In the work of Hongli Z. [195], a interfacial polymerization was used to create PA nanofiltration membrane. It was shown that the PA membrane was very effective in removing bivalent metals (such as Ca(II), Mg(II), Cd(II), Ni(II), Cu(II), and Pb(II)) from severely polluted water. Cd(II) rejection coefficient of 100 % and Pb(II) of 99.9 % were achieved.

A lot of work is being done right now to develop polyamide nanofiltration membranes that are positively charged. By interfacial polymerization, polyethyleneimine (PEI) was chosen by Chiang et. al [196] as the polyamine monomer to create positively charged polyamide nanofiltration membranes. 80 % of the MgCl_2 was retained by the membranes at the pure water flux of $9.4 \text{ l}/(\text{m}^2 \text{ h bar})$. In order to significantly improve the separation performance of positively charged polyamide nanofiltration membranes based on PEI, poly(dopamine) modified multiwall carbon nanotubes were implanted in the membrane matrix [197]. A total pure water flux of $15.3 \text{ l}/(\text{m}^2 \text{ h bar})$ and rejection coefficient of 91.5 % for MgCl_2 were achieved in this study. Polyamide nanofiltration membranes with a positive charge were also produced by altering the organic solvent during the interfacial polymerization process. Due to the increased solubility of piperazine (PIP) in n-hexane, the CaCl_2 rejection coefficient for the membrane increased to approximately 95.1% at a pure water flux of $12.7 \text{ l}/(\text{m}^2 \text{ h bar})$ [198].

Another successful way for fabricating positively charged polyamide nanofiltration membranes is surface modification [199]. For example, using poly(amidoamine) dendrimer grafted on m-phenylenediamine/trimesoyl chloride hollow fiber membranes, Zhu et al. [200] created positively charged polyamide nanofiltration membranes for heavy metal ion removal. The membranes were found to have rejection coefficient of up to 99 % with a pure water flux of 3.6 l/(m² h bar) for most divalent cations.

1.5. Mixed matrix membranes "polymer/Pluronic F127"

The development of a hybrid membrane by blending two or more completely compatible polymers in various concentration ratios has become a promising way to improve the characteristics of the polymer membrane [201,202]. This method of modification allows the membrane to reveal its tailored properties, depending on the polymer mixture [203–205].

One of the most attractive polymers used to design MMM is a block copolymer of polypropylene glycol and polyethylene glycol (Pluronic, Poloxamer, Tetronic) owing to the different affinity of the polyethylene and polypropylene to water (it means due to its amphiphilic nature). And this leads to good dispersion of block copolymer in different membrane matrices and enhancement of membrane hydrophilicity [206].

Based on hydrophilic-lipophilic balance and high molecular weight, Pluronic F127 is the most common polymer of such copolymers. Pluronic F127 is a non-ionic surfactant, a symmetric triblock copolymer, consisting of a central hydrophobic block of polypropylene oxide (PPO) flanked by two hydrophilic blocks of polyethylene oxide (PEO) (Figure 3), which makes it hydrophilic [207,208]. Pluronic F127 is prepared by condensation of propylene oxide and ethylene oxide. Pluronic F127 is more soluble in cold water than in hot water as a consequence of increased solvation and hydrogen binding at lower temperatures [209]. The structure allows Pluronic F127 to interact with hydrophobic surfaces and biological membranes [210]. The hydrophobic polypropylene oxide (PPO) segments in Pluronic F127 provide copolymers tightly attached to the polymer matrix. In contrast, the hydrophilic polyethylene oxide (PEO) segments in Pluronic F127 increase the hydrophilicity of the membrane surface.

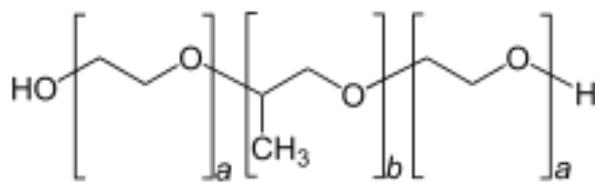


Figure 3. Chemical structure of Pluronic F127 (ethylene oxide (a), propylene oxide (b)).

Pluronic can also be a pore former introduced into a polymer in a sufficiently significant amount to increase the pores of the resulting membranes and their porosity [135,211]. For example, as Pluronic F127 concentration was increased from 3.6 to 18 wt. % in the polymer matrix of polyethersulfone, pores and water flux of subsequent membranes increased, whereas irreversible fouling as a result of protein adsorption was significantly reduced [135]. Pluronic dual functions as pore former and surface modifier make it desirable for membrane development.

1.5.1. Pervaporation membranes

A polymer blend is a combination of at least two polymers (are not covalently bonded) to produce a new composite with enhanced properties. Polymer blends can be classified into three distinct groups [212]:

- (1) A homogeneous blend: it is a blend in which two (or more) polymers with analogous chemical structures are miscible on a molecular scale for all ratios, resulting in one glass transition temperature blend with a single-phase structure;
- (2) A heterogeneous blend: it is a blend in which two (or more) constituent polymers are not miscible and exist in separate phases, and two different glass transition temperatures are observed;
- (3) A compatible blend: it is a blend in which two (or more) components exhibit macroscopically homogeneous physical properties due to strong enough interaction between the components of the polymers.

Homogeneous blends are primarily considered as possible materials for the preparation of pervaporation membranes. The use of PES-Pluronic PL F127 membranes for removal of thiophene from n-octane by pervaporation is a realistic illustration of this type of modification. The hydrophobic segments polypropylene oxide (PPO) in Pluronic F127 provide copolymers to be tightly attached in the polymer matrix, while the

hydrophilic segments polyethylene oxide (PEO) in Pluronic F127 increase the hydrophilicity of the membrane surface.

In comparison to the several studies, in which Pluronic was used to modify the performance of the ultrafiltration membranes (porous), only a few studies reported the investigation of pervaporation membranes (non-porous) modified by Pluronic F127. The review of the literature reveals that only two studies used Pluronic F127 to enhance the performance of non-porous (dense) membranes in the pervaporation [204,213].

Li et al. modified dense membrane based on polyethersulfone [213] by adding Pluronic F127 additive into the casting solution to prepare the pervaporation membranes. The effect of Pluronic F127 concentration in membrane matrix on the performance of PES-PL F127 membranes was investigated in the pervaporation for the separation of thiophene from n-octane, depending on their solubility difference in the water. It was shown that PES-PL F127 membranes containing 60 wt. % Pluronic F127 with a thickness of about 200 μm had the maximum permeation flux ($3.10 \text{ kg}/(\text{m}^2 \text{ h})$) and separation factor (3.50) in pervaporation of a mixture with 500 mg/L sulfur content at 30 °C, comparing to permeation flux of about $0.3 \text{ kg}/(\text{m}^2 \text{ h})$ and separation factor of 1 for unmodified PES membrane. This was due to the fact that the hydrophilic segments (PEO) in the upper layer prevented the penetration of octane through the membrane. Furthermore, the more compact and defect-free structure of an unmodified membrane made it less permeable and selective.

1.5.2. Ultrafiltration membranes

Pluronic F127 was used for the development of porous materials as a pore-forming agent and hydrophilic surface modifier of polymers in a variety of studies. Polymers such as polysulfone (PSF) [214], cellulose acetate (AC) [215], polyamide imide (PAI) [216], polyvinyl chloride (PVC) [217,218], polyethylenimine (PEI) [219], polyethersulfone (PES) [135,220–223], etc. were modified by Pluronic F127. The properties of hybrid membranes based on these composites were dramatically improved (enhanced hydrophilicity, antifouling properties, uniform pore distribution, higher selectivity, and permeability).

Typically, the modification by Pluronic F127 of the polymer membrane is made by introduction an additive into the casting solution [206,215,217,224–230]. The introduction of Pluronic into the casting solution and the creation of membranes from it leads to an

increase in hydrophilicity, membrane performance and improves antifouling stability of polymeric porous membranes based on polyetherimide (PEI), polyethersulfone (PES), cellulose acetate (AC), polysulfone (PSF), polyvinyl butyral, polyvinylchloride (PVC), polyvinylidene fluoride (PVDF), polyacrylonitrile (PAN) [206,215,217,225–228].

The effect of Pluronic F127 on PSF and sulfonated polyetheretherketone membrane characteristics have been studied in the work [229]. It was shown that the addition of 5.5 wt. % Pluronic F127 in PSF membrane led to an increase in the pure water flux from 340 l/(m² h) to 540 l/(m² h) and increased flux recovery ratio from 55 % to 75 % [229]. Venault A. et al. noted that the PSF-Pluronic F108 membranes prepared by the vapor-induced phase separation (VIPS) technique [224] varied in structure and efficiency from those prepared by the non-solvent induced phase separation (NIPS) technique. But, regardless of the preparation method and the way of Pluronic F108 addition into the casting solution, the contact angle dropped below 60 °C.

1.5.3. Nanofiltration membranes

Hydrophobic nanofiltration membranes are more susceptible to fouling owing to the increased binding affinity of hydrophobic molecules such as acids, furans, and monosaccharides in lignocellulosic hydrolysate [231], which causes clogging of membrane pores. The increase of the hydrophilicity of membranes is an effective strategy for improving membrane performance. Therefore, many surface modification strategies have been developed to enhance the nanofiltration membranes hydrophilicity and hence its antifouling capabilities. Examples of these methods include blending, additive cross-linking, grafting, coating, UV irradiation, and membrane functionalization [232,233]. The fouling of nanofiltration membranes may be reduced by using polymer membrane modified by Pluronic F127, which is distinguished from other copolymers (PVP and PEG). The exceptional pore-forming and surfactant properties of Pluronic F127 make it promising for improving membrane performance [211].

Faneer et al. [234] studied the addition effect of 5 % silicon dioxide nanoparticles (SiO₂) and 1.7 % Pluronic F127 into PES membrane in the nanofiltration of a xylitol mixed solution. Compared to pure PES membrane, modification provided the maximum xylitol flux and superior fouling resistance. The flux increased from 24.56 to 59.14 l/(m² h) for PES/SiO₂ membrane at 4 bar. For PES/Pluronic F127 membrane, flux increased from

24.56 to 70.3 l/(m² h). The rejection coefficients for the pure PES, PES/Pluronic F127, and PES/SiO₂ membranes was 87.9%, 80.6%, and 79.8%, respectively.

Nanofiltration membranes based on a Pluronic F127/polyethersulfone (PES) were developed and tested [235]. The addition of Pluronic F127 into the PES membrane matrix was shown to significantly reduce membrane shrinkage during the drying treatment. Furthermore, all of the developed nanofiltration membranes from Pluronic F127/PES could totally reject alcian blue, which has a molecular weight of 1299 g/mole. In addition, the nanofiltration Pluronic F127/PES membrane had water permeance of 176.2 l/(m² h MPa) at 2.88 wt. % Pluronic F127 content. Also, the nanofiltration Pluronic F127/PES membranes demonstrated the retention of alcian blue rejection coefficient at a high level (more than 95.7%) after prolonged immersion in a sodium hypochlorite solution.

Conclusion to chapter 1

Based on the data presented in the literature review, it can be concluded that the modification of various polymeric materials with Pluronic F127 is effective and relevant due to the fact that it can be used both as a modifier and a pore-forming agent, leading to obtaining an adjusted structure and functionalization of the membrane surface (setting a certain hydrophilic-hydrophobic balance of the surface). Pluronic modification of known membrane materials based on polyvinyl alcohol and polyphenyleisophthalamide is relevant due to the improvement of their physicochemical and transport characteristics in order to increase the efficiency and productivity of membrane processes (pervaporation, nanofiltration and ultrafiltration), which are alternative and relevant methods of separation and concentration of various analytes at present.

CHAPTER 2. EXPERIMENTAL

2.1. Used reagents and materials

Poly-m-phenylene isophthalamide (PA, commercial sample Fenylon C2, a lot. 12/2018, UNIPLAST Ltd., Vladimir, Russia) and polyvinyl alcohol (PVA, $M_w = 141$ kDa, certificate of analysis № 553041-3013, ZAO LenReaktiv, St. Petersburg, Russia) were used as membrane materials. Pluronic F127 triblock copolymer polyethylene glycol-polypropylene glycol-polyethylene glycol (PEG-PPG-PEG) (PL F127, $M_w = 12.6$ kDa, PEG to PPG ratio of 70:30, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) was chosen as a modifier for membrane preparation due to its amphiphilic nature and as a pore-forming agent. Lavsan (polyester non-woven fabric, ZAO LenReaktiv, St. Petersburg, Russia) was used as mechanical support for the prepared porous PA membranes (substrates). Commercial ultrafiltration membrane from aromatic polysulfone amide (UPM-20, pore size 200 Å, “Vladipor”, Vladimir, Russia) was applied as a porous substrate for the preparation of supported membranes with thin selective layer based on PVA. Polyethyleneimine (PEI, $M_w = 25$ kDa, 1.030 g/ml, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) was used to cast on the ultrafiltration PA membranes to create positively charged nanofiltration membranes. Bovine serum albumin (BSA, $M_w = 68$ kDa, № A2244,0050: Albumin fraction V (pH 5.2), “PanReac AppliChem”, Moscow, Russia) and coolant lubricant (Wittol 297, density less than 920 kg/m³ at 20 °C, SERVOVIT, Minsk, Belarus) were used as foulants in the ultrafiltration experiments to investigate the performance and antifouling properties of the porous PA membranes. N, N-dimethylacetamide (DMA) (as PA solvent), LiCl (for PA solution stabilization), maleic acid (MA) (as cross-linking agent), methanol, toluene, and isopropanol (IPA) were obtained from “Vecton” (Saint Petersburg, Russia) and used without any additional treatment.

2.2. Method of preparation of composites and membranes based on them

2.2.1. Poly-m-phenylene isophthalamide/Pluronic F127 for ultrafiltration

Ultrafiltration porous membranes based on PA were prepared by the following: PA was dissolved in cooled DMA containing ~0.7 wt. % LiCl to obtain 12, 15, 17 and 20 wt. % polymer solutions and left for 4 days at -5 °C. The porous membranes were developed

by non-solvent induced phase separation (NIPS): the PA solution was cast onto a glass plate (with fixed lavsan in case of the substrate preparation for pervaporation membranes), and immersed in a precipitation bath with distilled water at 25 °C, where the membrane formation has occurred. After the porous membranes (without lavsan) were left for 12 h in distilled water for complete DMA extraction. The introduction of Pluronic F127 into PA membranes was carried out by the addition of 5-20 wt. % Pluronic F127 with respect to polymer weight in the casting solutions with continuous stirring for 30 min at ambient temperature and ultrasonic treatment for 20 min. The maximum content of Pluronic F127 in the casting solution was 20 wt. % as further increase of its concentration led to poor mechanical strength of membranes and low dispersion of Pluronic F127 in the membrane matrix.

2.2.2. Poly-m-phenylene isophthalamide/Pluronic F127 for pervaporation

Pervaporation dense membranes based on PA were prepared as follows: PA was dissolved in cooled DMA containing ~0.7 wt. % LiCl to obtain 8 wt. % polymer solution and left for 4 days at -5 °C. The preparation of PA-PL F127 composites was carried out by the addition of the calculated amount of Pluronic F127 powder (5-20 wt. % with respect to polymer weight) into PA solution under stirring for 30 min at ambient temperature followed with ultrasonic treatment for 20 min. Dense membranes based on PA and PA-PL F127 composites were formed by a solution casting method on Petri dishes with solvent evaporation in an air thermostat at 60 °C for 24 h. The membrane thickness measured by micrometer was $40 \pm 10 \mu\text{m}$.

2.2.3. Polyvinyl alcohol/Pluronic F127 for pervaporation

Pervaporation dense membranes based on PVA and PVA-PL F127 composite with a thickness of 40 μm were developed according to the following procedure: 2 wt. % PVA solution obtained by dissolution at 90 °C for 5 h in water with/without 35 wt. % MA (with respect to the PVA weight) and Pluronic F127 (1-3 wt. % with respect to the PVA weight) was casted on a Petri dish with solvent evaporation in an air thermostat at 40 °C for 24 h. The obtained PVA-based membranes with MA were subjected to the heat treatment at 110 °C for 120 min for the chemical cross-linking of polymer chains. The Pluronic F127 concentration was limited to 3 wt.% in membrane matrix, since the higher modifier

concentration led to a deterioration in mechanical properties of membranes and poor dispersion of modifier.

Pervaporation supported membranes with thin selective layer based on PVA and PVA-PL F127 composite were prepared by casting of 2 wt. % PVA aqueous solution with/without 35 wt. % MA (with respect to the PVA weight) and Pluronic F127 (3 wt. % with respect to the PVA weight) onto the surface of the porous ultrafiltration membranes (PA prepared with the use of lavsan and UPM-20) used as substrates with the following solvent evaporation at ambient temperature for 24 h. The supported membranes containing MA were also subjected to thermal treatment at 110 °C for 120 min. The thickness of a thin selective layer of supported membranes was determined by scanning electron microscopy (SEM) and equal to $1.5 \pm 0.3 \mu\text{m}$.

2.2.3. Nanofiltration membranes

Nanofiltration membranes were prepared by the casting of 7 wt. % PEI aqueous solution onto a porous ultrafiltration PA membrane prepared as above mentioned in the section 2.2.1 from 17 wt. % PA solution without/with Pluronic F127 (10 and 15 wt. % with respect to PA weight) by the following solvent evaporation at ambient temperature for 24 h.

2.3. Research methods

2.3.1. Fourier-transform infrared spectroscopy

FTIR spectroscopy was used to determine the interaction of polymers with Pluronic F127 and study the structural features of the sample. FTIR spectra of membranes based on PA and PVA, modified with Pluronic F127, were obtained at ambient temperature (22 °C) using an IR-Fourier spectrometer Bruker Tensor 27 (“Bruker Daltonics”, Bremen, Germany) in the range 500–4000 cm^{-1} with a resolution of 0.5 cm^{-1} .

2.3.2. Nuclear magnetic resonance

A Bruker Avance III 400 WB NMR spectrometer (“Bruker Daltonics”, Bremen, Germany) with a 4-mm CP/MAS probe and 9.4 T magnetic field was used to record the membrane structural changes. For the nuclei ^1H and ^{13}C analysis, the Larmor frequency was 400.23 and 100.64 MHz, respectively. Liquid tetramethylsilane was applied as an

external reference for ^{13}C nucleus. The membrane samples were loaded into 4 mm rotor from a zirconium oxide, which was spun at 12.5 kHz. $\{\text{H}\}^{13}\text{C}$ CP/MAS NMR spectra were recorded with 2048 scans, 10 ms contact time and 2 s relaxation. The membranes based on PA and PA-Pluronic F127 composite were dissolved in deuterated N,N-dimethylformamide for the ^1H NMR-analysis. ^1H spectra were obtained in standard 5 mm tubes. The proton spectra were acquired using a relaxation delay of 7 s, a pulse angle of 90, 16 scans, and an acquisition time of 6.5 s. Chemical shifts in the proton spectra were referenced to N,N-dimethylformamide signal ($\delta = 2.93$ ppm).

2.3.3. Scanning electron microscopy

A Zeiss Merlin SEM microscope (“Carl Zeiss SMT”, Oberhochen, Germany) was used at 1 kV accelerating voltage and 100 pA beam current to investigate the inner and surface morphology of the developed nonporous (dense and supported) and porous membranes. For the investigation of cross-sectional structure, membranes were immersed for five minutes in liquid nitrogen and then fractured perpendicular to the surface.

2.3.4. Investigation of contact angles

To study the surface property changes of developed membranes during their modification [236], contact angles of water were measured by the sessile drop method for the nonporous (dense and supported membranes) with a Goniometer LK-1 instrument (Ltd. NPK Open Science, Krasnogorsk, Russia) and the DropShape software (Ltd. NPK Open Science, Krasnogorsk, Russia) to analyze results obtained. Before the measurements, membranes were dried in a vacuum oven for 7 days at 60 °C to remove the residual solvent.

2.3.5. Atomic force microscopy

“NT-MDT” NTegra Maximus atomic force microscope (“NT-MDT Spectrum Instruments”, Moscow, Russia) in tapping mode and with standard silicon cantilevers with the rigidity of 15 Nm^{-1} was used to analyze the surface topography of the developed membranes.

2.3.6. Study of equilibrium membrane swelling

The degree of swelling of dense membranes based on PA and PVA, and their composites with Pluronic F127 was studied by the gravimetric method at 22 °C. The films of known weight were immersed in a solvent (methanol, toluene) or a mixture (separated water/IPA mixture) and weighed daily until the constant weight. After, the membranes were dried on an air thermostat at 40 °C for 24 hours, then their weight was determined to evaluate the residual solvent in the matrix. A high degree of residual solvent DMA was observed in membranes based on PA [237]. The degree of equilibrium swelling (S) was calculated according to the following equation:

$$S = S_0 + S_R, \quad (10)$$

where S_R is a relative amount of the residual solvent diffused out from the polymer film and S_0 is the change in the weight of membrane immersed in the solvent. S_R and S_0 were calculated by the following equation [237]:

$$S_0 = \left(\frac{m - m_0}{m_p} \right) \cdot 100\%, \quad (11)$$

$$S_R = \left(\frac{m_0 - m_p}{m_p} \right) \cdot 100\%, \quad (12)$$

where m is the weight of the sample after swelling, m_0 is the initial weight of the dry sample, m_p is the weight of the sample after the swelling experiment and drying.

2.3.7. Pervaporation experiment

Transport properties of the developed nonporous (dense and supported) membranes based on PVA and PA were investigated in pervaporation separation of water/isopropanol and methanol/toluene mixtures, respectively, in a steady-state regime at ambient temperature (22 °C) using a laboratory cell with an effective membrane area of 9.61 cm², under stirring and at downstream pressure of <10⁻¹ mmHg (Figure 4). The permeate was collected and condensed in a glass trap cooled by liquid nitrogen. Pervaporation experiments under the same conditions were repeated at least three times and averaged.

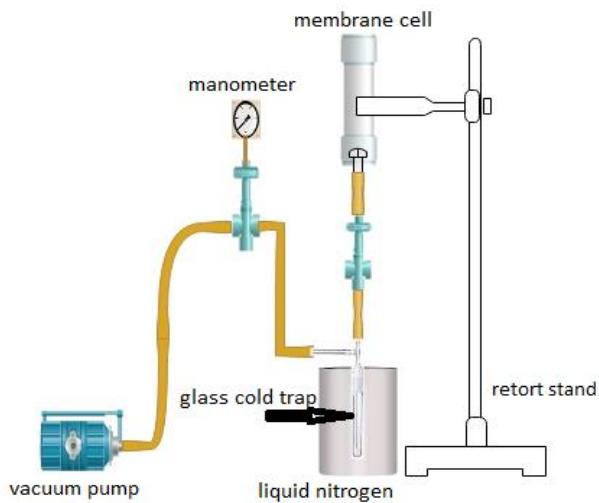


Figure 4. The scheme of the pervaporation setup [238].

The pervaporation performance was presented in terms of such parameters as the permeation flux (J), the separation factor (β), calculated by the equations (1, 2) presented in section 1.2.1, component content in the permeate and concentration coefficient (K) calculated using equation (9) in section 1.4.1.

2.3.8. Ultrafiltration experiment

The transport properties of porous membranes based on PA were evaluated in ultrafiltration using a custom made stirred filtration system with the effective membrane area of 28.26 cm^2 at ambient temperature ($22\text{ }^\circ\text{C}$) and at the transmembrane pressure of 1 bar (Figure 5). Membranes were firstly pre-conditioned in ultrafiltration by passing distilled water at 1 bar for 1 h. The performance of the ultrafiltration membranes (transport and antifouling properties) was determined in terms of pure water flux (J_w), foulant flux (J), rejection coefficient (R), and flux recovery ratio (FRR), calculated by the equations (3-5) presented in the section 1.3.1 and concentration coefficient (K) calculated using equation (9) in section 1.4.1. Bovine serum albumin (BSA), prepared as 0.5 wt. % solution in phosphate buffer ($\text{pH} = 7$), and coolant lubricant emulsion in water (5 wt. %) were used as foulants in ultrafiltration to estimate the antifouling properties of the developed porous membranes.

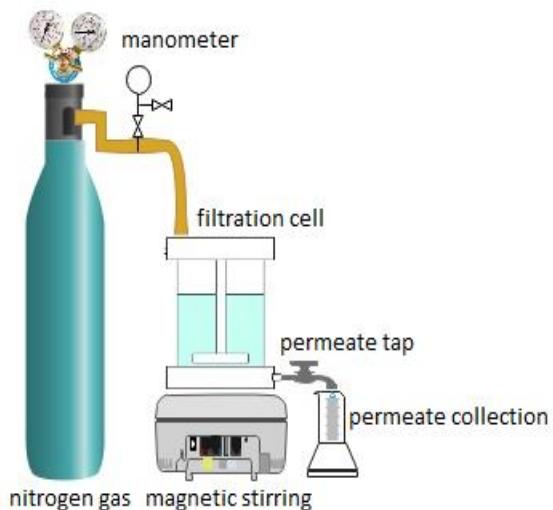


Figure 5. The scheme of the filtration set-up [238].

2.3.9. Nanofiltration experiment

The transport properties of the developed nanofiltration membranes were investigated in the nanofiltration of model heavy metals (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}) solution using stirred laboratory dead-end cell with an effective membrane area of 10^{-3} m^2 at pressure applied to the membrane up to 20 atm and ambient temperature (22 °C) (Figure 6). The permeate was collected during various time to obtain the minimum volume of 5 mL. For the preparation of the feed mixture for nanofiltration experiments, soluble in water nitrates of heavy metal ions ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$) were chosen. They were prepared by dissolving of 50 mg/L of each salt in water with constant stirring.

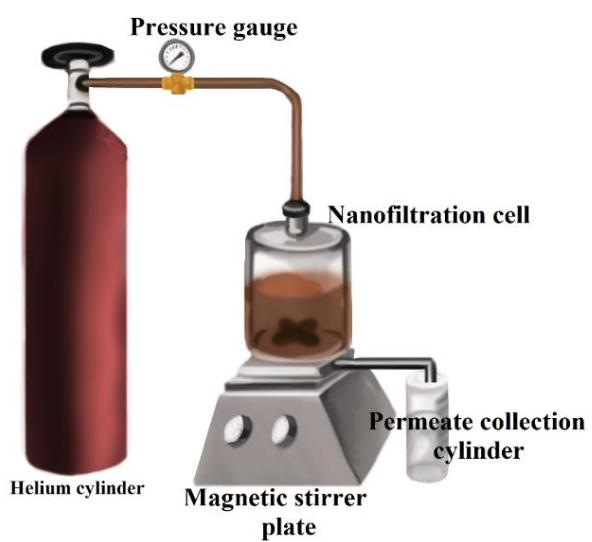


Figure 6. The scheme of the nanofiltration setup.

The nanofiltration membrane performance was determined in terms of the permeability (L), the rejection coefficient (R) and the concentration coefficient (K) using the equations (7-9) presented in section 1.4.1. For the accuracy of all transport characteristics, data were recorded in triplicate and averaged for presentation.

2.3.10. Gas chromatography analysis

The feed and permeate composition were analyzed by gas chromatography using a Chromatek Crystal 5000.2 chromatograph (“Chromatec”, Nizhny Novgorod, Russia) with a thermal conductivity detector (katharometer) and a “Hayesep R” and 15% SE-30 columns (“Chromatec”, Nizhny Novgorod, Russia). Helium was used as the carrier gas. Chromatograms were taken 3-5 times during the analysis, then the obtained values were averaged.

2.3.11. Spectrophotometric analysis

The content of BSA and coolant lubricant in the feed and permeate was analyzed by spectrophotometry using a Spectrophotometer PE-5400UV at 280 and 500 nm wavelength, respectively. For coolant lubricant, the 500 nm wavelength was experimentally selected by the investigation of the solutions with various CL concentrations at different wavelengths from 190 to 1000 nm.

2.3.12. Stripping voltammetry

The content of metal ions (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}) in the feed, permeate and concentrate was studied by stripping voltammetry using a TA-4 voltammetric analyzer with the reference and auxiliary silver chloride electrodes and a working mercury film electrode. Simultaneously, at least 3 parallel measurements were carried out with one permeate sample.

CHAPTER 3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Study of pervaporation membranes based on poly-m-phenylene isophthalamide modified with Pluronic F127

Polyphenylene isophthalamide (PA) (Figure 7) is good membrane material due to its high chemical resistance to a significant number of organic solvents, good mechanical, high thermal stability, rigid structure, dielectric properties, the film-forming ability, and economical accessibility [239].

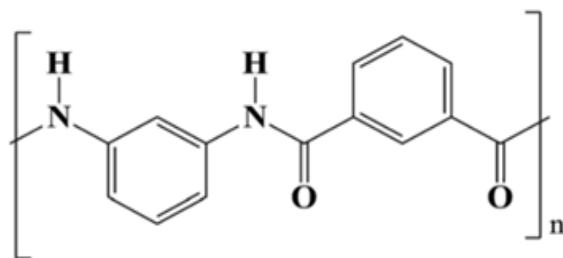


Figure 7. Poly-m-phenylene isophthalamide structure

However, despite the above-mentioned PA advantages, these are not sufficient for the effective liquid mixture separation in industrial processes. Therefore, in this study, to improve the transport and physicochemical properties of membranes based on PA, Pluronic F127 was used as a modifier.

3.1.1. Transport characteristics

The developed dense PA and PA-PL F127 membranes were evaluated in the pervaporation separation of the azeotropic toluene/methanol (28/72 wt. %) mixture at ambient temperature. Methanol is widely used in the petroleum industry and as a solvent in the toluene extraction process. However, methanol separation from its mixture with toluene by traditional separation methods (extraction, distillation, crystallization, adsorption, etc.) is complicated due to its azeotrope with toluene (72 wt. % methanol, 28 wt. % toluene). This problem may be easily solved by pervaporation separation using PA membranes, which are selective to methanol. Transport properties in terms of methanol content in the permeate, separation factor, normalized permeation flux and concentration coefficient of the obtained PA and PA-PL F127 (5-20 wt.%) membranes during pervaporation separation of the azeotropic toluene/methanol (28/72 wt. %) mixture are presented in Figures 8 and 9.

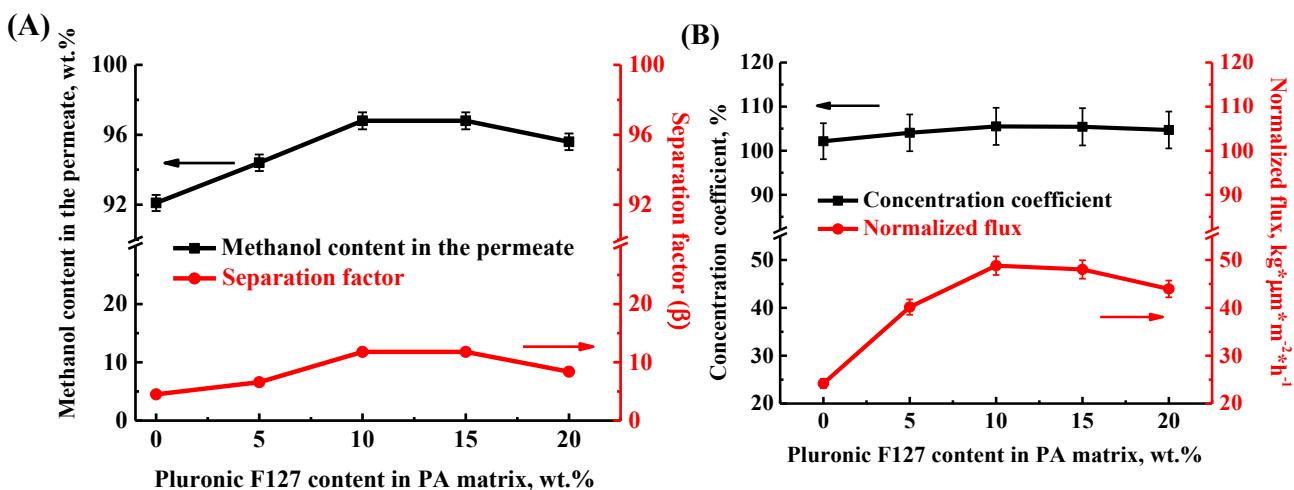


Figure 8. The dependence of (A) methanol content in the permeate and separation factor (β) and (B) normalized permeation flux and concentration coefficient on Pluronic F127 content in PA matrix during the pervaporation separation of azeotropic methanol/toluene (72/28 wt. %) mixture [239].

It was demonstrated that all membranes were highly selective to methanol (over 92 wt. % in the permeate) (Figure 8 (A)). The methanol content in the permeate increased from 92 to 97 wt. % with the rise of the Pluronic F127 content in the membrane matrix to 15 wt. %. This may be due to the hydrogen bond formation between the Pluronic F127 and PA, resulting in the denser packaging of polymer chains of the modified membranes and improving the membrane methanol selectivity. Based on the data of component concentration in the permeate, the separation factor (β) was also calculated (Figure 8 (A)). It was demonstrated that an increase in the content of Pluronic F127 in the membrane matrix up to 15 wt. % led to an increase in the separation factor to 11.8, while 20 wt. % Pluronic F127 in the membrane led to a slight decrease in the separation factor to 8.4. Figure 8 (B) shows the dependence of the normalized flux and concentration coefficient on the Pluronic F127 content in the PA matrix in the pervaporation. The normalized permeation flux decreased for the PA membranes with Pluronic F127 over 10 wt. %. This was due to an increase in the crystallinity of the modified membranes (according to the NMR data). An increase in the content of Pluronic F127 in the membrane matrix up to 10 wt. % led to the rise of the concentration coefficient to 105.5%, while the introduction of 15 and 20 wt. % Pluronic F127 in PA membranes resulted in a slight decrease of it. From the obtained transport data, the PA-PL F127 (10 wt. %) membrane has optimal transport

properties in the pervaporation separation of the azeotropic methanol/toluene mixture: 2 times increased normalized flux, 5 wt. % increased methanol content in the permeate and 3.3 % increased concentration coefficient compared to the pristine PA membrane.

To assess the PA-PL F127 (10 wt. %) membrane stability, the pervaporation separation of the azeotropic methanol/toluene mixture was carried out for 7 days (Figure 9).

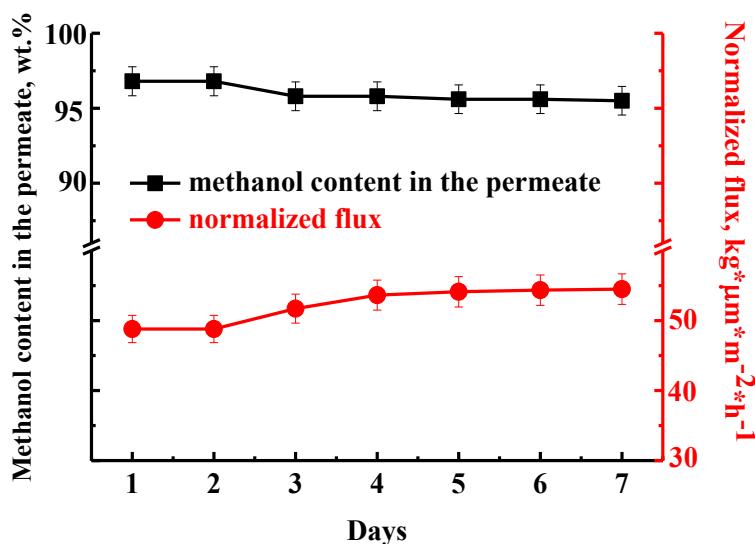


Figure 9. The dependence of methanol content in the permeate and normalized permeation flux of the PA-PL F127 (10 wt. %) membrane on the time of pervaporation separation of the methanol/toluene (72/28 wt. %) mixture [239].

It was obtained that after long-term pervaporation for 7 days the PA-PL F127 (10 wt. %) membrane was still stable with 11.7% increased normalized permeation flux, but with a slight decrease in methanol content in the permeate (by 1.3 %). This effect may be explained by the membrane swelling in the separated mixture, leading to an increase in the free volume between the polymer chains. However, it should be noted that this modified membrane demonstrated high level of selectivity and permeation flux. Thus, the incorporation of a small amount (only 10 wt. %) of Pluronic F127 in the PA matrix allowed to improve significantly the transport properties of resultant membranes (the normalized flux and methanol content in the permeate), in spite of the fact that PA is a high permeable polymer.

3.1.2. Study of structure

Study of structure by IR spectroscopy

FTIR spectroscopy has been used to study the interactive nature between the PA and Pluronic F127. Figure 10 presents the FTIR spectra of Pluronic F127 powder, PA, and PA-PL F127 (5-20 wt. %) membranes.

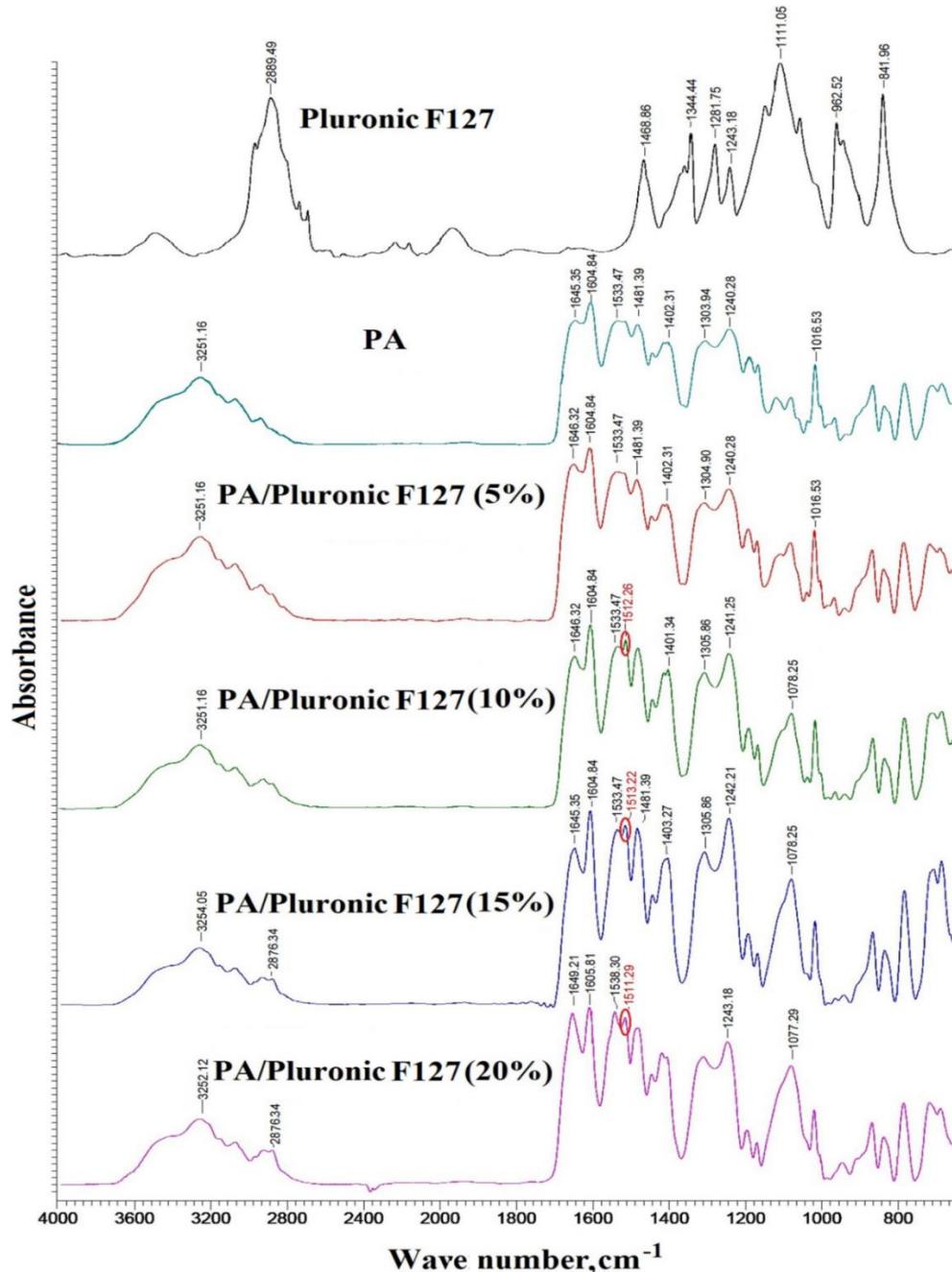


Figure 10. FTIR spectra of Pluronic F127 powder, PA, and PA-Pluronic F127 (5, 10, 15, and 20 wt. %) membranes [239].

A broad absorption band in the range of 3000–3500 cm⁻¹ mainly associated with stretching vibrations of N-H groups in PA structure was found in the spectra of PA and PA-PL F127 membranes, which slightly changed the contour depending on the composition of the membrane. The intensity of absorption bands at 2900 cm⁻¹ corresponded to the stretching vibrations of the CH-group in the Pluronic F127 molecule increased with the rise of the modifier concentration in the membrane matrix. The broad peak in the region of 1100–1070 cm⁻¹ is assumed to the stretching vibrations of C-O groups of Pluronic F127 as the stretching vibration band at 3200–3300 cm⁻¹ corresponded to OH-groups are not changed with the introduction of Pluronic F127 [240]. The peak at 1645 cm⁻¹ corresponded to C=O groups of PA became more pronounced after the addition of Pluronic F127 in the polymer matrix. The peak at 1604 cm⁻¹ belonged to the benzene rings of PA. The frequencies of the peaks at 1480–1240 cm⁻¹, related to the deformation vibrations of C-H bonds in PA, did not shift with the rise of Pluronic F127 content [240]. The peaks at 1533 cm⁻¹ are mainly associated with deformational vibrations of the N-H group in PA, and have become more resolved with the introduction of Pluronic F127. There was the second pronounced peak at 1511–1513 cm⁻¹ appeared due to the hydrogen bond formation between the oxygen of Pluronic F127 molecule and the hydrogen of the amide group of the PA. Based on the spectral data collected it can be concluded that the introduction of Pluronic F127 into the PA matrix has resulted in the creation of a hydrogen bonding, which leads to structuring of the PA chains.

Study of structure by the nuclear magnetic resonance

Additionally, NMR spectroscopy has been used to study the structure of PA and PA-PL F127 membranes. The ¹³C CP/MAS NMR spectra of the Pluronic F127 powder, PA and PA-PL F127 (5–20 wt. %) membranes are presented in Figure 11.

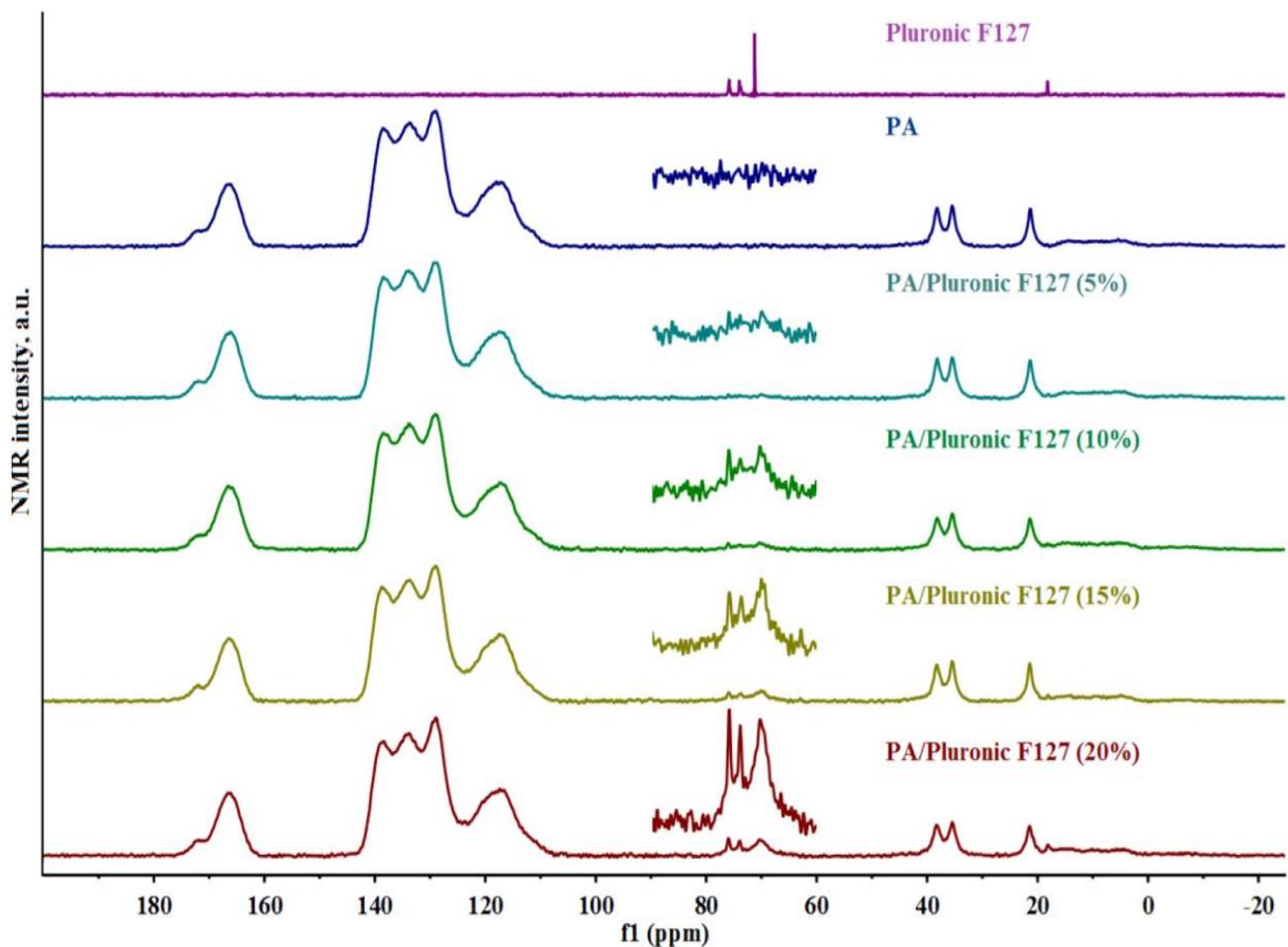


Figure 11. ^{13}C CP/MAS NMR spectra of Pluronic F127 powder, PA, and PA-PL F127 (5–20 wt. %) membranes [239].

The peaks in the range 20–40 ppm, 60–90 ppm, and 100–180 ppm correspond to DMA, Pluronic F127, and PA, respectively. It is observed that the intensity of the PA membrane's spectral lines in the range of 60–80 ppm increased with the rise of the Pluronic F127 content in the membrane matrix. There was no change during modification related to the lines in the range of 100–150 ppm corresponding to aromatic carbon atoms. But a slight change in the lines located in the range of 155–180 ppm was found. They correspond to the carbon atoms of the amide group. Two spectral lines located in the range of 155–180 ppm can be explained by the presence of amorphous and crystalline phases in the membranes [240]. To examine the quantitative changes in these phases, these lines were decomposed into two components, and their percentage ratio was calculated. Figure 12 demonstrates the dependence of the crystalline phase content on the Pluronic F127 content in the PA membranes.

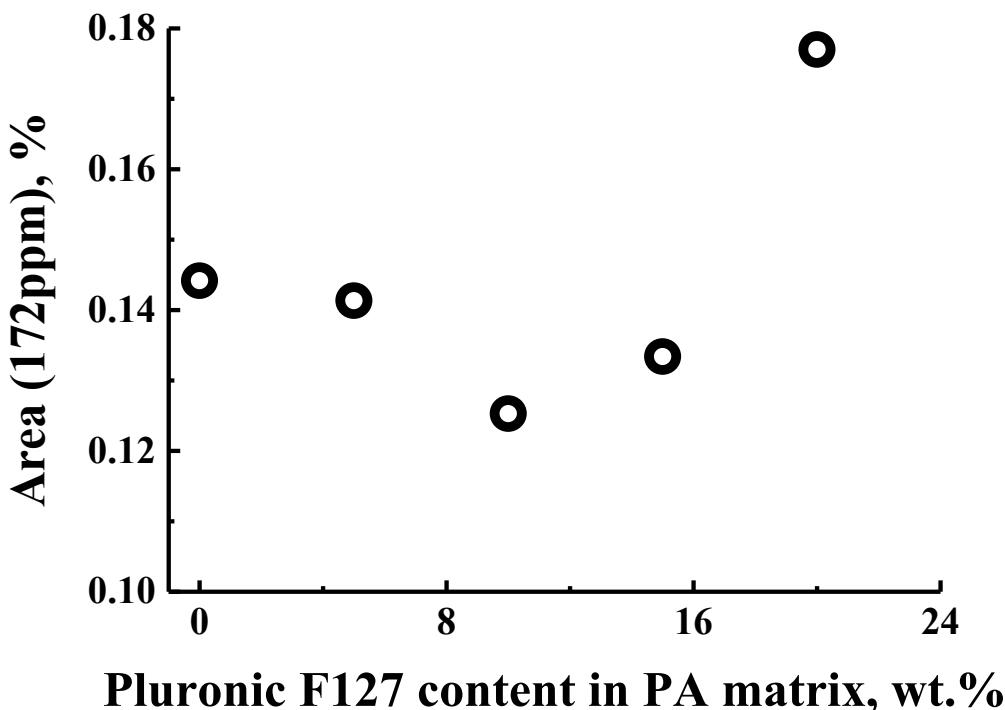


Figure 12. The dependence of the crystalline phase content on the Pluronic F127 content in the PA membrane (the mean uncertainty was $\pm 1\%$) [239].

It was shown that the fraction of the crystalline phase falls with a rise of Pluronic F127 concentration in the membrane up to 10 wt. %. This can be explained by the influence of Pluronic F127, which prevent the formation of large crystal domains [241]. But the fraction of the crystalline phase begins to increase again with an increase in the Pluronic F127 concentration more than 10 wt. % due to the increasing quantities of crystalline polyethylene oxide segments of Pluronic F127 in the membrane matrix [204]. The investigation of the ratio of crystalline and amorphous phases of membranes is considered as one of the essential parameters in the pervaporation, since the crystalline phase resists the component transport through the membrane and, consequently, reduces its permeability.

Study of structure by scanning electron microscopy

The inner morphology of the PA and PA-PL F127 membranes was studied by scanning electron microscopy (SEM). The cross-sectional SEM microphotographs of the PA and PA-PL F127 (5-20 wt. %) membranes at different magnifications are presented in Figure 13.

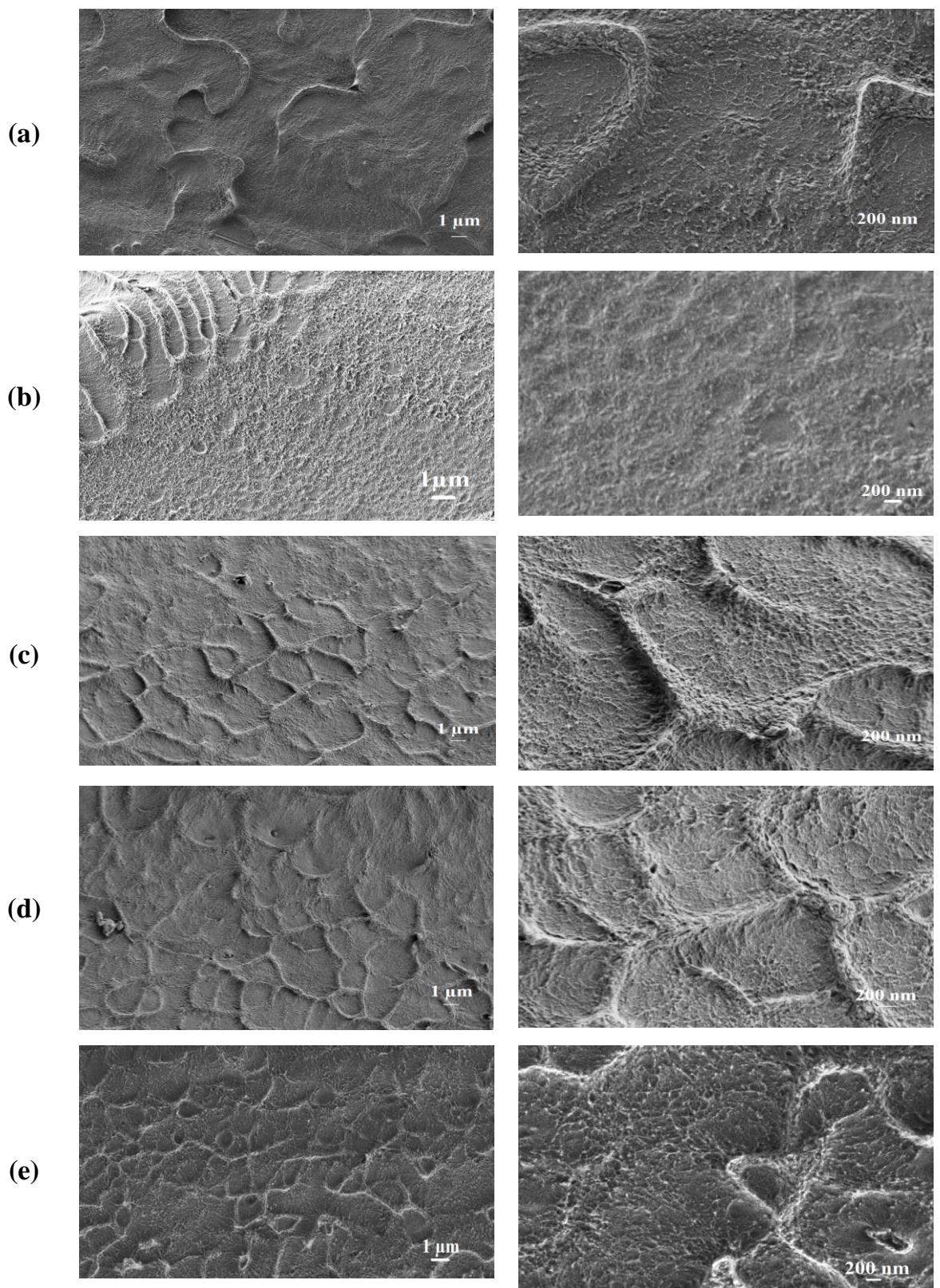


Figure 13. Cross-sectional SEM microphotographs of (a) PA, (b) PA-PL F127 (5%), (c) PA-PL F127 (10%), (d) PA-PL F127 (15%), and (e) PA-PL F127 (20%) membranes at different magnifications [239].

It can be seen from the SEM microphotographs that pristine PA membrane has two types of white lines: rounded white lines correspond to plastic deformations, and sharp white lines - to brittle fractures. However, the addition of Pluronic F127 into the PA matrix has been seen to increase the membrane cross-sectional heterogeneity. The introduction of 5 wt. % Pluronic F127 into the PA membrane led to a relative leveling of the cross-sectional structure (no rounded lines) with small uniformly distributed nonuniformities compared to the unmodified membrane (Figure 13 (a, b)). The increase of Pluronic F127 content to 10, 15, and 20 wt. % in the PA matrix caused the reappearance of rounded lines (Figure 13 (d, e)). This may be related to the increase of plastic deformations with the rise of Pluronic F127 concentration in the membrane.

3.1.3. Investigation of physicochemical properties

Study of the contact angles

To evaluate the changes in the surface properties, water contact angles of the dense PA and PA-PL F127 membranes were measured by the sessile drop method (Figure 14).

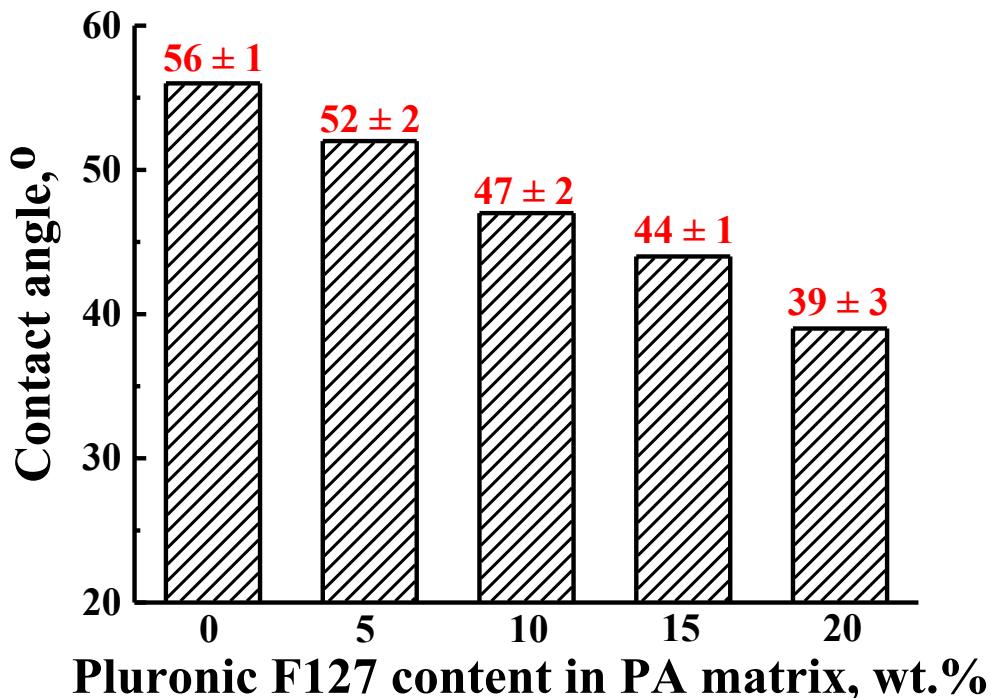


Figure 14. The dependence of the water contact angle value on the Pluronic F127 content in the PA membrane [239].

It was demonstrated that the surface hydrophilicity of the PA membrane dramatically increased with the addition of Pluronic F127: the value of the contact angle of water decreased from 56° to 39° due to the addition of 20 wt. % Pluronic F127, confirming a significant improvement in the surface hydrophilicity of the modified membranes. This was due to the fact that Pluronic F127 contains hydrophilic polyethylene glycol groups, which results to the membrane surface hydrophilization. The structural changes arising from the addition of Pluronic F127 into PA matrix significantly affect membranes' physicochemical properties and pervaporation performance.

Study of the swelling degree of membrane

The “solubility-diffusion” mechanism explains the mass transfer in the pervaporation. According to this mechanism, one of the components preferably sorbed onto the membrane surface, then diffuse through the membrane, and desorbed from the opposite side of the membrane. Therefore, swelling degree of the dense PA and PA-PL F127 (5-20 wt. %) membranes was measured in methanol and toluene by the gravimetric method to explain the mass transfer of the components of the separated mixture (Table 3).

Table 3. The swelling degree of PA and PA-PL F127 membranes in methanol [239].

Membrane	Swelling degree in methanol, %
PA	20 ± 3
PA-PL F127 (5%)	26 ± 2
PA-PL F127 (10%)	31 ± 2
PA-PL F127 (15%)	39 ± 1
PA-PL F127 (20%)	43 ± 2

Swelling degree in toluene for all tested membranes was less than 3 wt. %. The data in Table 3 demonstrate that the swelling degree of the membranes in methanol increased from 20 % to 43 % with the increase of Pluronic F127 content to 20 wt. % in the membrane. This means that the inclusion of Pluronic F127 in the PA matrix increases the polarity and the hydrophilicity of the membrane surface and increases the sorption of methanol on the membrane surface. This is due to the amphiphilic nature of Pluronic F127, which contains hydrophilic polyethylene glycol blocks (remain on the membrane surface)

and hydrophobic (PPG) blocks (are fixed in the membrane matrix). These results are compatible with contact angle measurements (Figure 14). In addition, the polarity of toluene is significantly smaller than that of methanol, which is why toluene was much lower adsorbed on the surface of the membrane. Therefore, the different sorption of methanol and toluene on the membrane's surface can significantly affect the membrane performance in the pervaporation separation of a toluene/methanol mixture.

Conclusion to section 3.1 of chapter 3

Novel pervaporation membranes based on polyphenylene isophthalamide, modified with Pluronic F127, were developed. The introduction of Pluronic F127 into the PA matrix was demonstrated to significantly affect the structure, physicochemical, and transport characteristics of the membranes. The changes of structure and physicochemical properties of the PA and PA-PL F127 membranes were investigated by various methods: FTIR, SEM, NMR, contact angle and swelling measurements. The transport characteristics of developed dense membranes were tested in pervaporation separation of azeotropic toluene/methanol (28/72 wt. %) mixture. It was found that the PA membrane modified with 10 wt.% Pluronic F127 had the optimal transport properties in the separation of azeotropic methanol/toluene mixture: 2 times increased normalized permeation flux, 5 wt. % increased methanol content in the permeate and 3.3 % increased concentration coefficient compared to the pristine PA membrane. The improved normalized permeation flux was due to the decrease of crystallinity phase content and the increase of the swelling degree in methanol, related to the increased surface hydrophilicity because of the presence of polyethylene glycol blocks of Pluronic F127 on the membrane surface. This PA-PL F127 (10 wt. %) membrane seems to be promising for the use in industrial processes for toluene purification from methanol and for the separation of other methanol-containing organic mixtures.

3.2. Study of ultrafiltration membranes from poly-m-phenylene isophthalamide modified with Pluronic F127

The ultrafiltration membranes based on PA have low antifouling properties (reduced hydrophilicity leads to contamination during filtration). The performance of porous membranes in ultrafiltration depends mainly on the pore size, surface roughness, and the

hydrophilic-hydrophobic balance of the membrane surface. Therefore, in this work, to solve these problems and to optimize the PA membrane characteristics, two strategies were applied: the variation of PA membrane porosity and the modification with Pluronic F127.

3.2.1. Transport characteristics

Porous PA membranes were prepared from the casting solutions with various polymer concentrations (12, 15, 17, 20 wt. %) to study the influence on the ultrafiltration performance. Permeability of the PA membranes and their antifouling resistance were estimated in the ultrafiltration of pure water and bovine serum albumin (BSA) solution with a concentration of 0.5 g/L in phosphate buffer (pH = 7.0-7.2) and real process fluid - Wittol 297 emulsion (5 wt.% in water).

Table 4 shows the transport properties of porous PA membranes during ultrafiltration of pure water and bovine serum albumin solution.

Table 4. Transport properties of porous PA membranes in the ultrafiltration of pure water and bovine serum albumin solution [238].

Membrane	Pure water flux (J_w), L/(m ² h)	Flux of BSA (J), L/(m ² h)	Rejection coefficient (R), %	Concentration coefficient (K), %	Flux recovery ratio (FRR), %
PA-12	580	276	33	58	58
PA-15	392	123	82	102	70
PA-17	233	76	99	112	76
PA-20	63	59	99	109	87

In accordance with the data in Table 4, the pure water flux (J_w) and the BSA flux (J) of the PA membranes decrease as the polymer content in the casting solution increases (from 12 to 20 wt. %), but the rejection coefficient (R) and flux recovery ratio (FRR) values increase. Membrane porosity has a significant effect on the membrane's permeability and rejection [242]: the higher porosity results to higher membrane permeability and less rejection. Therefore, increasing the polymer concentration in the casting solution led to a decrease in the total porosity (less pore size of macrovoids of the porous membrane). This

can be explained by the polymer solution viscosity, which increases with increasing polymer concentration and then leads to a thicker and denser skin layer, resulting in less permeable but more selective (with more rejection coefficient) asymmetric porous membranes [243]. The polymer chains begin to interact at high concentrations of polymer solution, while the interaction between polymer chains in a dilute polymer solution decreases [244,245]. Consequently, the pore size decreases with the increase of the concentration of casting polymer solution. The increase of flux recovery ratio (*FRR*) values for PA membranes with the increase of polymer concentration in the casting solution may be due to a decrease of pore sizes of skin membrane selective layer, which are less susceptible to protein contamination and cause improved antifouling resistance in ultrafiltration. As well as the decreasing of surface roughness of PA membranes (confirmed by AFM) contributes to less contamination of the PA membrane surface with BSA and washing off proteins quickly from the membrane surface after the filtration.

Based on the transport properties, the PA membrane prepared from 12 wt. % casting solution (PA-12) has the highest fluxes, while the PA membrane prepared from 17 wt. % (PA-17) has the optimal transport properties: the optimal balance between permeability, rejection coefficient, antifouling resistance (*FRR*) and the highest concentration coefficient. Thus, these porous PA-12 and PA-17 membranes were further modified with Pluronic F127. In order to study the effects of modification on the ultrafiltration performance of the porous PA membranes, different concentrations of Pluronic F127 (5, 10, 15, and 20 wt. % with respect to the PA weight) were introduced into PA-12 and PA-17 membranes. The transport properties of these PA and PA-PL F127 membranes were also tested in ultrafiltration of pure water and 0.5 wt. % BSA aqueous solution in phosphate buffer (pH = 7.0-7.2) (Table 5). These data for the pristine PA-12 and PA-17 membranes were presented for comparison with the modified membranes.

Table 5. Transport properties of porous PA (PA-12 and PA-17) and PA-PL F127 membranes in the ultrafiltration of pure water and bovine serum albumin solution.

Membrane	Pure water flux (J_w), L/(m ² h)	Filtration of BSA			FRR, %
		Flux of BSA (J), L/(m ² h)	R, %	K, %	
PA-12	580	276	33	58	58
PA-12-PL F127 (5%)	636	328	41	85	67
PA-12-PL F127 (10%)	806	406	39	108	63
PA-12-PL F127 (15%)	910	424	34	102	59
PA-12-PL F127 (20%)	1188	434	32	100	55
PA-17	233	76	99	112	76
PA-17-PL F127 (5%)	255	149	94	123	95
PA-17-PL F127 (10%)	265	149	92	120	97
PA-17-PL F127 (15%)	344	102	92	110	89
PA-17-PL F127 (20%)	259	102	82	98	85

The data in Table 5 show that the rejection coefficient improved slightly to 41% for PA membrane modified with 5 wt. % Pluronic F127 (PA-12-PL F127 (5%)) compared to the pure PA-12 membrane. This was due to the addition of 5 wt. % Pluronic F127 into the PA-12 casting solution leading to a decrease in the pore size in the skin layer but an increase in their number (confirmed by SEM). The introduction of 10, 15, and 20 wt. % Pluronic F127 into the PA-12 membrane led to a reduction of the rejection coefficient values compared to the PA-12-PL F127 (5%) membrane. This indicates that the pore size and the number of pores on the modified membrane surface increased with a further increase in the Pluronic F127 concentration. And an increase in the flux of the pure water and BSA solution for these modified membranes compared to the PA-12 membrane confirms this fact (Table 5). The Pluronic F127 changed the structure of the casting solution due to the interaction of it and PA (hydrogen bonding), caused the change of the viscosity and tolerance to the non-solvent of the casting solution. Pluronic F127 tends to form micelles and acts as a pore-forming agent [206]. All of this led to the changes in the mechanism and

kinetics of phase inversion, resulting the change in the structure of the pores in the skin selective layer of the membranes.

For membranes based on PA-17 other trends were observed. The data in Table 5 show that pure water flux increases from 233 to 344 L/(m² h) and rejection coefficient decreases from 99 to 92% with a rise in the concentration of Pluronic F127 to 15 wt. % in the PA-17 membrane. This was due to an increase in pore quantity and size of the skin selective layer during modification of PA-17 membrane (confirmed by SEM). A further increase in the concentration of Pluronic F127 in the membrane matrix led to an increase in the viscosity of the casting PA solution and decreases the rate of solvent-non-solvent exchange (according to McKelvey) [246]. The addition of 20 wt. % Pluronic F127 into PA-17 membrane led to a decrease in the pure water flux to 259 L/(m² h), which may be due to the agglomeration of Pluronic F127 in membrane matrix and the increased viscosity of the casting solution with the addition of high modifier concentration. The modification with Pluronic F127 of the PA-17 membrane led to a significant increase in BSA flux: from 76 to 149 L/(m² h) for PA-17-PL F127 (5%) and PA-17-PL F127 (10%) membranes, and to 102 L/(m² h) for PA-17-PL F127 (15%) and PA-17-PL F127 (20%) membranes, since the addition of Pluronic F127 promoted the formation of pores (macrovoids) and their size increase in the bulk.

The increase in the concentration coefficient (Table 5) was noted with the introduction of Pluronic F127 in the PA matrix (12 and 17 wt.%), except of PA-17-PL F127 (20%) membrane, which is associated with an increase in the flux of BSA maintaining high values of rejection coefficients. The highest concentration coefficients were noted for PA-12-PL F127 (10%) and PA-17-PL F127 (5%) membranes: 108 and 123%, respectively.

FRR values of developed membranes allow to evaluate the antifouling properties of membrane and depend on surface roughness and pore size of the skin membrane layer. Membranes with larger pores are considered to be more exposed to fouling due to the entry of foulant molecules into the pores and their blocking. The surface roughness is one of the most important factors affecting FRR since a higher roughness increases the deposition and adsorption of foulant molecules on the membrane surface. FRR values increase with the addition of Pluronic F127 into casting solution compared to the pristine PA membranes (Table 5), except for PA-12-PL F127 (20%) membrane. This may be due to the following

reasons: (i) an increase in surface hydrophilicity of membrane as a result of the introduction of the Pluronic F127 with hydrophilic polyethylene oxide segments, which leads to a decrease in the adsorption of foulants on the surface of the membrane; (ii) a decrease in surface pore size and an increase in their number, which leads to a decrease in the ingress of foulants into the pores and their blocking.

Based on the data of ultrafiltration of water and BSA solution (Table 5), it was demonstrated that the PA-17-PL F127 (10%) membrane had the optimal transport characteristics and improved antifouling properties.

This developed membrane was also tested in ultrafiltration of real technological fluid - a coolant lubricant (cutting fluid) Wittol 297 emulsion (5 wt.% in water). The PA-17 and PA-17-PL F127 (15%) membranes were also tested for the comparison. The results obtained are presented in Table 6.

Table 6. Transport properties of the PA-17 and PA-PL F127 (10 and 15 wt.%) membranes in the ultrafiltration of a coolant lubricant Wittol 297 emulsion.

Membrane	Pure water flux (J_w), L/(m ² h)	Filtration of Wittol 297			FRR, %
		Flux of Wittol 297 (J), L/(m ² h)	R, %	K, %	
PA-17	233	9	99.9	101.4	62
PA-17-PL F127 (10%)	265	12	99.9	101.9	67
PA-17-PL F127 (15%)	344	13	99.9	102.0	64

The data presented in Table 6 demonstrate that the Wittol 297 flux increases with the increase of Pluronic F127 content in the membrane matrix maintaining high level of rejection and concentration coefficients. This is due to the fact that Pluronic F127 acts as a pore-forming agent and increases the macrovoid size and number of surface pores of the modified membrane. In addition, FRR increases from 62 to 67 with the addition of 10 wt. % Pluronic F127 into the membrane. This may be due to the increase in surface hydrophilicity as a result of the introduction of Pluronic F127 with hydrophilic polyethylene oxide segments, which leads to a decrease in the adsorption of foulants on the membrane surface. The decrease of FRR value to 64% for PA-17-PL F127 (15%) membrane can be explained by the rise of pore size in the membrane surface with the increase of Pluronic F127 content.

3.2.2. Study of structure

Study of structure by scanning electron microscopy

The inner morphology of porous PA membranes prepared from casting solutions of different PA concentrations (12-20 wt. %) was investigated by SEM (Figure 15).

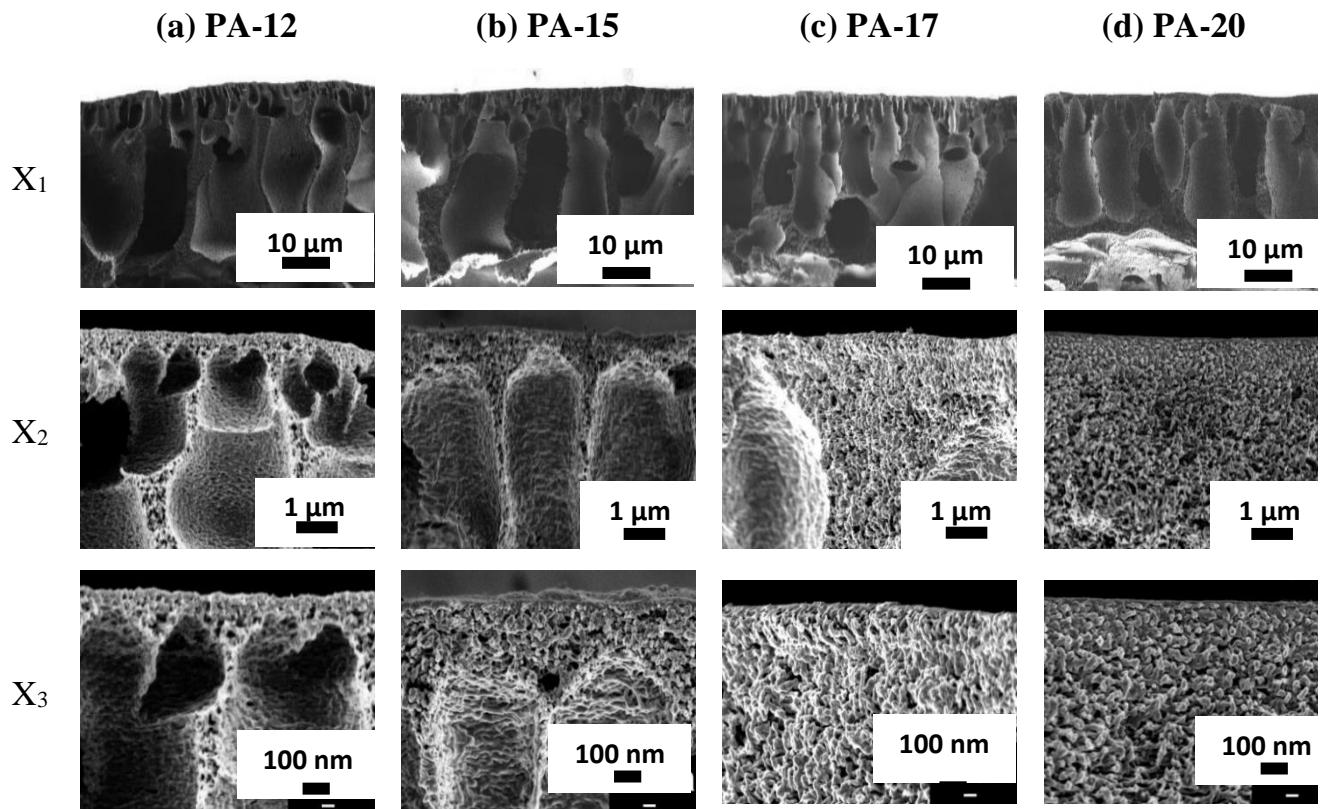
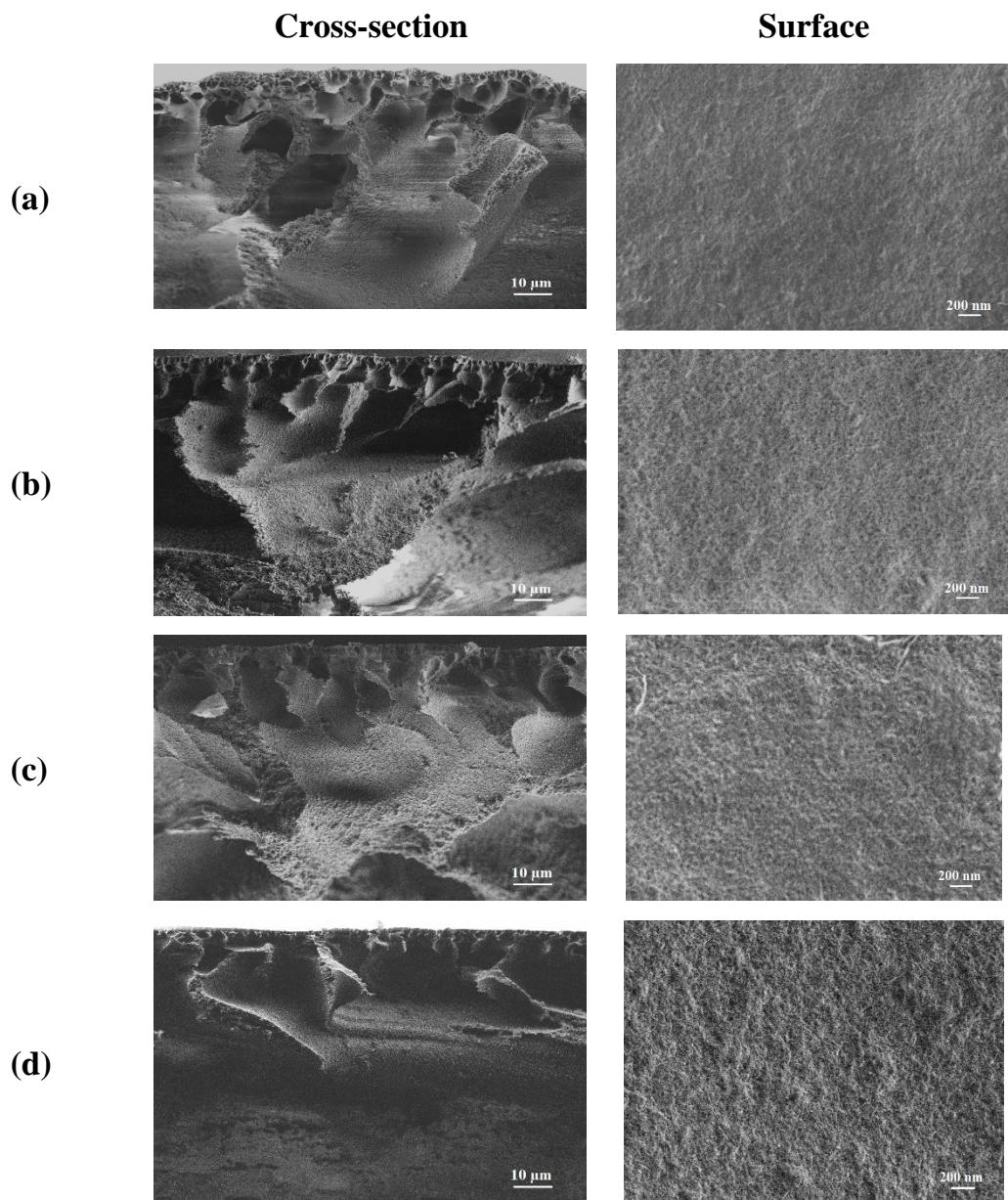


Figure 15. The cross-sectional SEM microphotographs of the porous PA membranes prepared from casting solutions of different PA concentrations: (a) 12 wt. %, (b) 15 wt. %, (c) 17 wt. %, and (d) 20 wt. % at different magnification (X1=1.00 K, X2=25.00 K, and X3=50.00 K) [238].

It is shown in Figure 15 that the pore number and size of the PA membranes significantly decrease with increasing casting solution concentration. In addition, the upper membrane layer became thicker and denser. To understand the pore formation mechanism on the membrane's surface, the following steps are considered: when the support with the deposited polymer solution is submerged in a coagulation bath containing non-solvent (water), which spreads into the polymer solution, the solvent of the casting polymer solution spreads out into the coagulation bath [247]. The increase of concentration of casting PA solution leads to the rise of the viscosity of the polymer solution. Sequentially, the exchange rate between non-solvent (water) and the solvent (DMA) decreases

throughout the phase inversion process, resulted in slower precipitation of the PA and cased the formation of smaller pore quantity and size [246]. As a result, the membrane's permeability decreases, and the rejection coefficient increases with increasing the concentration of the PA casting solution (Table 4).

The cross-section and surface of the porous PA-12 and PA-12-PL F127 (5-20 wt. %) membranes were studied by SEM and presented in Figure 16.



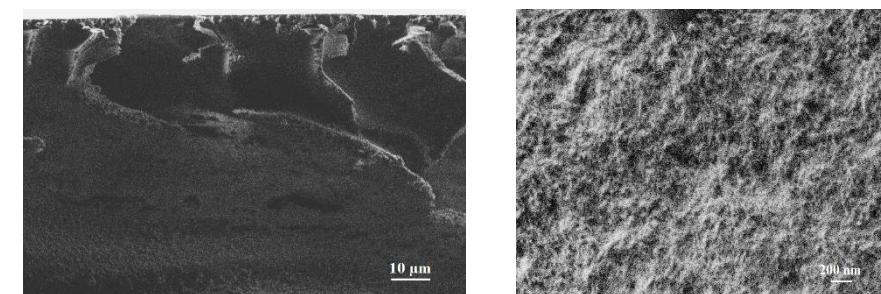
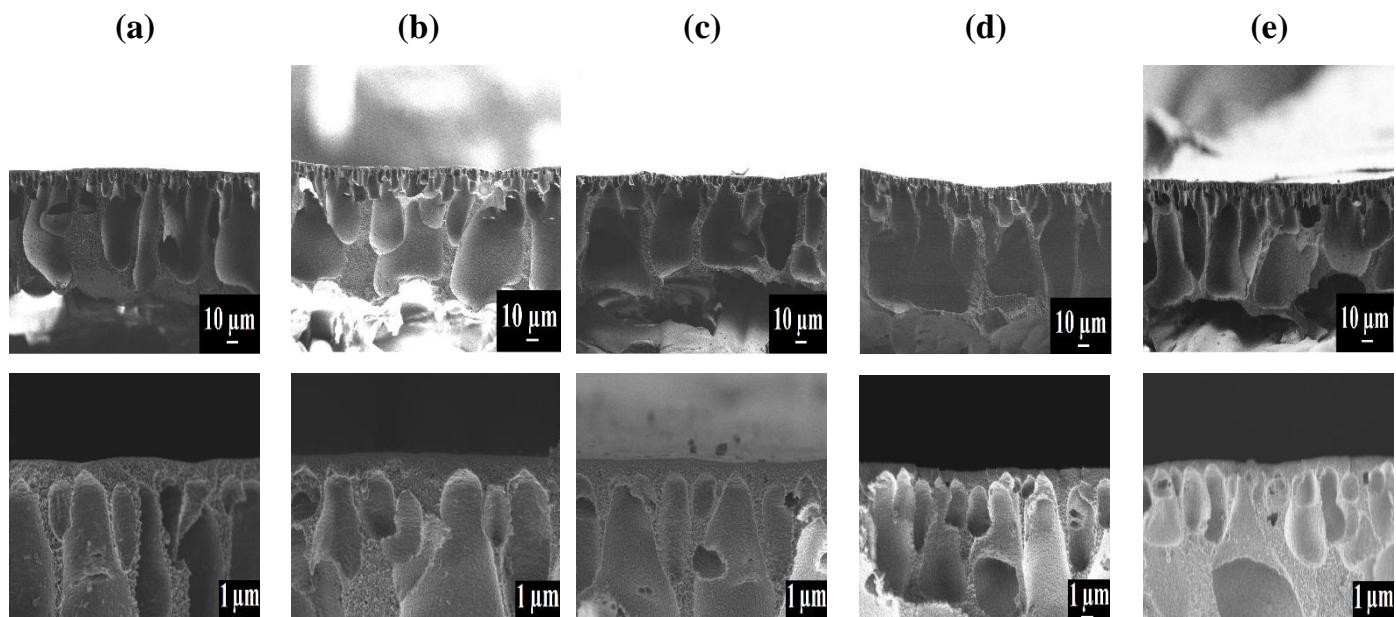


Figure 16. Cross-sectional and surface SEM microphotographs of (a) PA-12, (b) PA-12-PL F127 (5%), (c) PA-12-PL F127 (10%), (d) PA-12-PL F127 (15%) and (e) PA-12-PL F127 (20%) membranes [239].

The addition of 5 wt. % Pluronic F127 into the PA-12 membrane led to a decrease in the pore size, but at the same time to an increase in the number of pores on the surface of the skin selective membrane layer. The introduction of 10, 15, and 20 wt. % Pluronic F127 into PA-12 membrane led to an increase in the size of macrovoids and the surface pore size as well as surface roughness (confirmed by AFM). At the high concentration of Pluronic F127 micelles in the casting solution become larger because Pluronic F127 agglomerates and is washed out during the phase inversion process, leading to an increase in pore size. In addition, the washout of these large agglomerates of Pluronic F127 molecules may be the reason for the increased membrane surface roughness.

Cross-sectional SEM microphotographs of the porous PA-17 and PA-17-PL F127 (5-20 wt. %) membranes are illustrated in Figure 17.



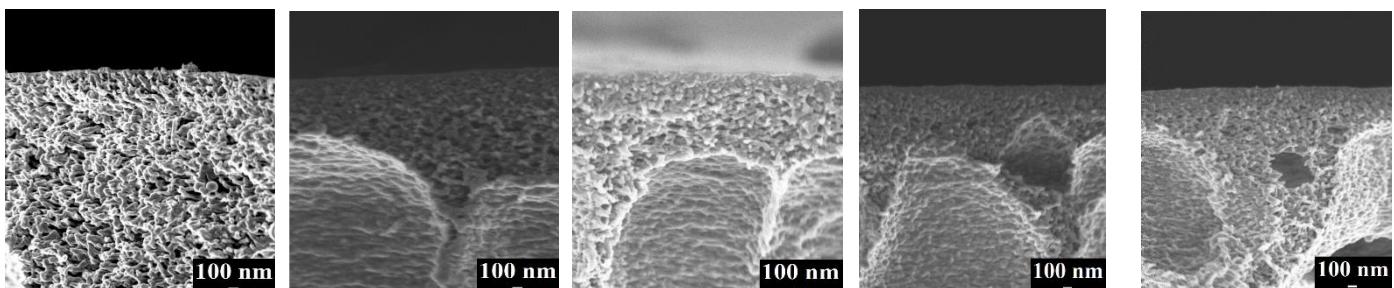
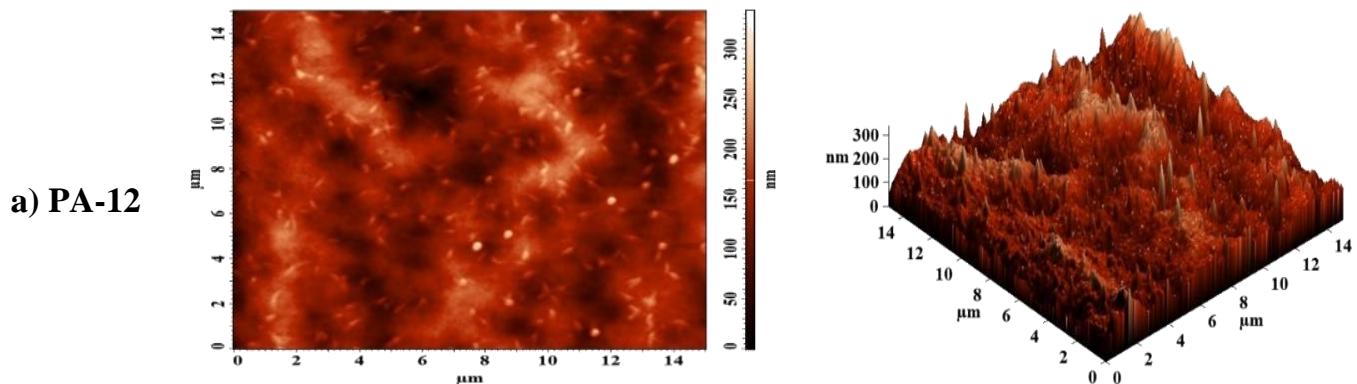


Figure 17. Cross-sectional SEM microphotographs of the porous (a) PA-17, (b) PA-17-PL F127 (5%), (c) PA-17-PL F127 (10%), (d) PA-17-PL F127 (15%) and (e) PA-17-PL F127 (20%) membranes.

The obtained SEM microphotographs indicate that the increase of Pluronic F127 content to 15 wt. % in 17 wt. % PA casting solution leads to a rise in membrane pore size (macrovoids) and the number of pores in the membrane surface [206]. On the other hand, the addition of 20 wt. % Pluronic F127 into the PA-17 membrane leads to a decrease in the number of pores and an increase in the density and thickness of the upper selective layer. It is attributed to the rise of the viscosity of the casting solution, caused the decrease of the membrane flux (Table 5).

Study of structure by atomic force microscopy

The surface topography of the porous PA membranes was studied by AFM. AFM images with a scan size of 15x15 μm of PA membranes prepared from casting solution with various PA concentration (12, 15, 17, and 20 wt. %) are shown in Figure 18.



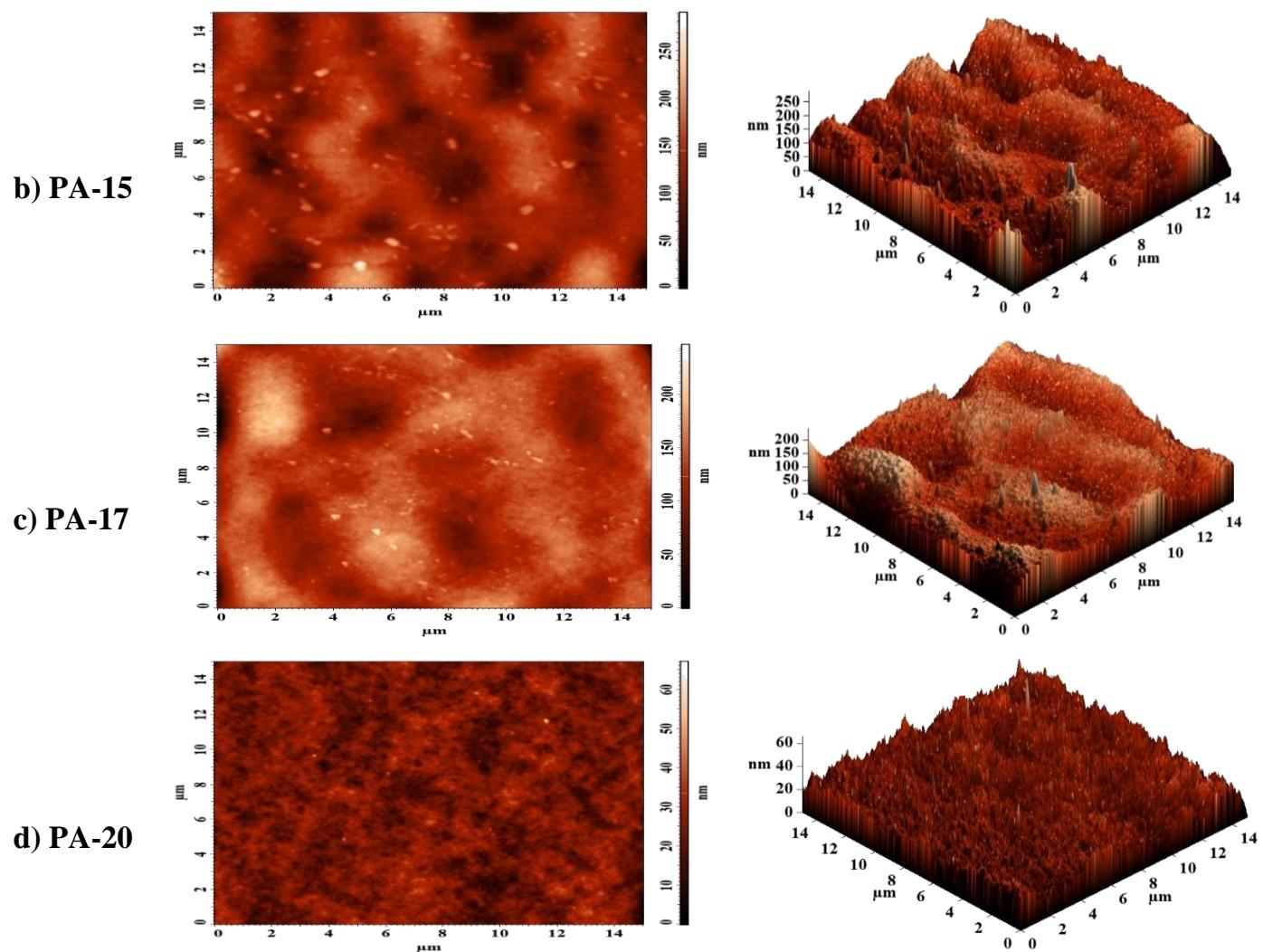


Figure 18. AFM images with a scan size of 15x15 μm of the porous PA membranes prepared from the casting solution with different PA concentrations: (a) 12 wt. %, (b) 15 wt. %, (c) 17 wt. %, and (d) 20 wt. % [238].

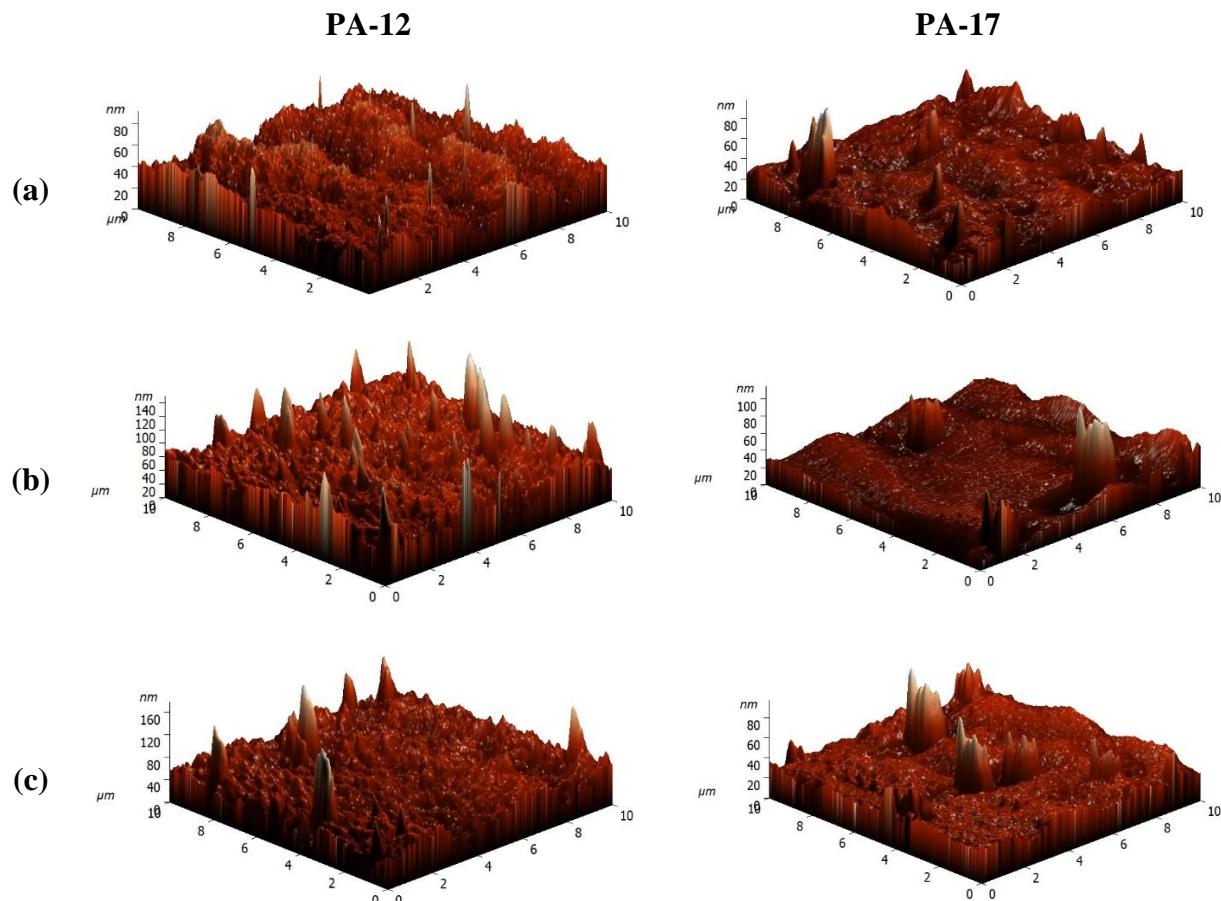
Based on AFM images, the surface roughness parameters of PA membranes were calculated in terms of root-mean-squared (Rq) and average roughness (Ra) (Table 7).

Table 7. Surface roughness parameters of PA membranes prepared from a casting solution with different PA concentrations (12, 15, 17, and 20 wt. %) [238].

Membrane	Surface roughness parameters	
	R _a , nm	R _q , nm
PA-12	30.3	37.9
PA-15	24.0	30.2
PA-17	18.7	24.0
PA-20	4.20	5.30

The surface roughness parameters (R_a and R_q) decrease with the increase of the PA concentration in the casting solution. This is due to the increase of the viscosity of the casting solution causing the formation of denser PA membrane structure.

The AFM images with a scan size of 10x10 μm of the porous membranes prepared from 12 and 17 wt. % PA casting solutions and modified with Pluronic F127 are shown in Figure 19.



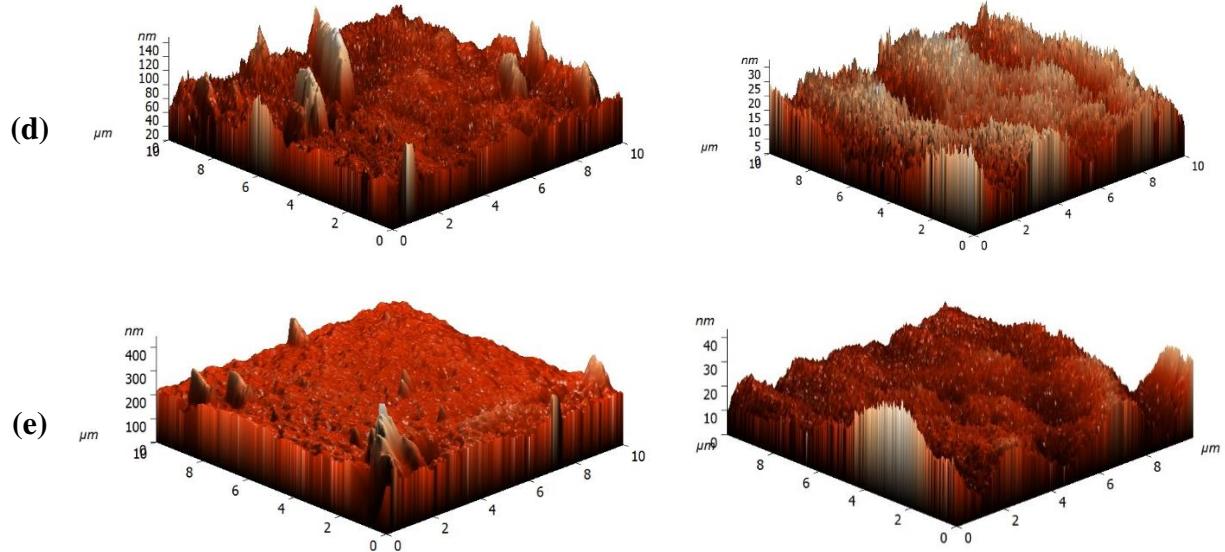


Figure 19. AFM images with a scan size of $10 \times 10 \mu\text{m}$ of the porous membranes prepared from 12 and 17 wt. % PA casting solution and modified with Pluronic F127: (a) 0 wt. %, (b) 5 wt. %, (c) 10 wt. %, (d) 15 wt. % and (e) 20 wt. %.

The surface roughness parameters (R_a and R_q) calculated based on AFM images of the porous membranes prepared from 12 and 17 wt. % PA casting solution and modified with Pluronic F127 (5-20 wt. %) are presented in Table 8.

Table 8. Surface parameters of the porous membranes prepared from 12 and 17 wt. % PA casting solutions and modified with Pluronic F127 (5-20 wt. %).

Membrane	Surface roughness parameters	
	Ra, nm	Rq, nm
PA-12	7.4	9.4
PA-12-PL F127 (5%)	8.1	11.5
PA-12-PL F127 (10%)	9.4	13.6
PA-12-PL F127 (15%)	10.1	15.3
PA-12-PL F127 (20%)	12.6	23.8
PA-17	4.6	7.1
PA-17-PL F127 (5%)	4.6	7.1
PA-17-PL F127 (10%)	4.5	7.0
PA-17-PL F127 (15%)	3.6	4.5
PA-17-PL F127 (20%)	3.5	4.5

The modification with Pluronic F127 of PA membranes prepared from 12 and 17 wt. % PA casting solutions affects the surface roughness in different ways. For PA-12 membrane the increase of Pluronic F127 content in the matrix led to the increase of Ra and Rq values. While the introduction of Pluronic F127 to 10 wt.% into PA-17 membrane matrix did not change the surface roughness, and further increase of Pluronic F127 concentration (15 and 20 wt. %) led to the insignificant decrease of Ra and Rq values. This may be due to the fact that an increased concentration of PA solution (17 wt.%) already leads to a denser porous surface structure of the membrane with less pore size due to an increase in the viscosity of the casting solution, and the addition of Pluronic F127 in this situation does not significantly affect on the surface roughness.

Conclusion to section 3.2 of chapter 3

Novel ultrafiltration membranes based on polyphenylene isophthalamide-Pluronic F127 composite were developed. The structure of the developed porous membranes were studied by SEM and AFM methods. Transport properties of membranes were evaluated in ultrafiltration of pure water, bovine serum albumin solution and cutting fluid emulsion.

The porous membranes were prepared from casting solutions of different PA concentrations (12-20 wt. %) to determine the optimal preparation conditions and to study the influence on the ultrafiltration performance. Based on data of the ultrafiltration of bovine serum albumin solution, it was demonstrated that the PA and PA-Pluronic F127 membranes prepared from 12 wt. % casting solution had the highest permeability, while the PA and PA-Pluronic F127 membranes prepared from 17 wt. % casting solution had the optimal balance between permeability, rejection coefficient, antifouling resistance (FRR) and the concentration coefficient. The PA membrane prepared from 17 wt. % casting solution and modified with 10 wt.% Pluronic F127 (PA-17-PL F127 (10%)) had the optimal transport characteristics: 2 times improved BSA flux with an increase of 7.7% in the concentration coefficient and an improvement in the degree of flux recovery ratio (97%). This developed membrane was also tested in ultrafiltration of real technological fluid - Wittol 297 cutting fluid emulsion (5 wt.% in water) and demonstrated 1.5 times increased flux maintaining high values of the retention (99.9%) and concentration (101.9%) coefficients as well as improved flux recovery ratio (67%). The improvement of transport characteristics was due to effect of Pluronic F127 modification, which led to the increase of macrovoid size, number of pores in the skin selective membrane layer, the surface hydrophilicity maintaining the surface roughness at the same level.

3.3. Study of nanofiltration membranes with a thin selective layer based on polyethyleneimine deposited on a porous poly-m-phenylene isophthalamide/Pluronic F127 membrane

Monitoring the heavy metals content in environmental objects is an important eco-analytical task. The application of widely used physical and chemical methods does not always provide a direct solution to this problem because of the low concentrations of the elements being determined and influence of the sample matrix on the results. But the problem of heavy metals concentration may be easily solved by nanofiltration. To enhance the nanofiltration membranes for this, several attempts have been made to form thin selective layer of membranes such as applying dynamic pressure [248], layer-by-layer technique [249], and utilizing a variety of crosslinkers, resulted in better layer assembly and reduced swelling of polyelectrolyte [250]. PA-based membranes are widely used in nanofiltration due to their high permeability. However, the surface of these membranes are

negatively charged due to the large number of carboxyl groups, which reduces their effectiveness in rejecting heavy metal ions. To improve cation rejection of the PA membrane, one of the perspective approaches is to change the charge membrane surface. It may be easily carried out by the deposition of a cationic polyelectrolyte layer onto a porous PA membrane, thereby creating a supported membrane. In this study, the developed porous PA and PA-Pluronic F127 membranes were improved for selective and efficient nanofiltration concentration of heavy metals by the casting of the PEI polyelectrolyte on the membrane surface.

3.3.1. Transport characteristics

The nanofiltration of heavy metal ions (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+}) solution in water was examined using PA-17, PEI/PA-17 and PEI/PA-17-PL F127 (10 and 15 wt. %) membranes. Figure 20 shows the permeability and rejection coefficient of unmodified PA-17 and modified membranes at 20 atm in the nanofiltration of heavy metal ions solution.

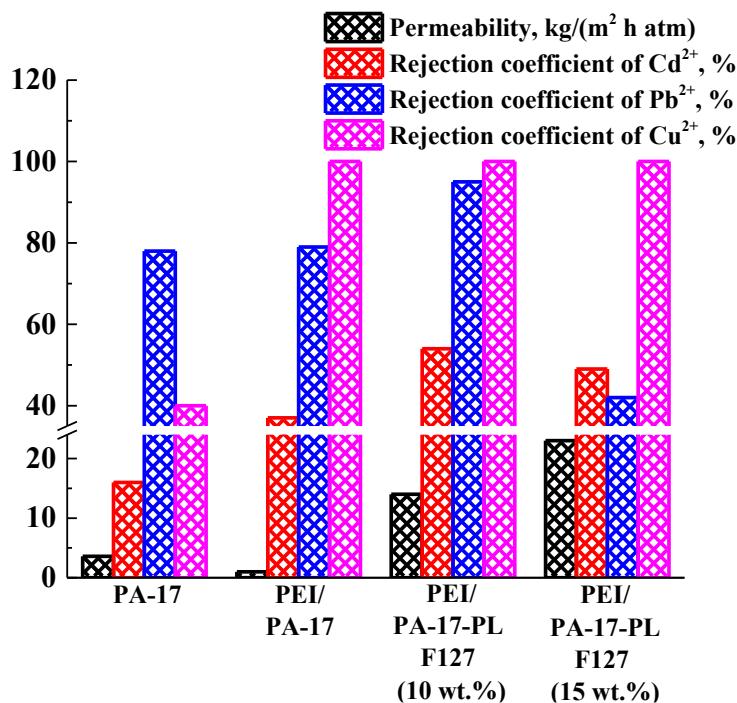


Figure 20. Transport properties (permeability and rejection coefficient) of unmodified PA-17 and PEI-modified membranes in nanofiltration of heavy metal ions (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+}) solution.

The data presented in Figure 20 demonstrate that the deposition of PEI layer on the PA-17 membrane led to the 3.6 times decrease of permeability ($1 \text{ kg}/(\text{m}^2 \text{ h atm})$), due to the formation of the dense (non-porous) selective layer based on PEI onto the porous

membrane. This led to the hindered mass transfer through the membrane, as well as the porous structure of the PA-17 membrane was also affected. The addition of 10 and 15 wt. % Pluronic F127 to the PA-17 membrane and the deposition of PEI layer increased the permeability to 14 and 23 kg/(m²h atm), respectively. This is due to the fact that Pluronic F127 acts as a pore-forming agent increasing the pore size and number of the PA membrane [206], contributing to an increase in membrane permeability.

The rejection coefficient values of the unmodified PA-17 membrane increase in the following way: Pb²⁺ > Cu²⁺ > Cd²⁺. The deposition of PEI onto porous PA-based membranes led to the significant increase (till 100%) in the rejection coefficient of Cu²⁺ due to greater adsorption of Cu²⁺ ions at the high hydrophilic cationic PEI layer [251]. The rejection coefficients of other metals (Pb²⁺ and Cd²⁺) for PEI-modified membranes also increase compared to the pristine PA-17 membrane, except for R (Pb²⁺) for PEI/PA-17-PL F127 (15%) membrane. However, they are lower compared to the copper rejection coefficient. This can be attributed to the Donnan effect and steric hindrance. The decrease of rejection coefficients of Pb²⁺ and Cd²⁺ for the PEI/PA-17-PL F127 (15%) membrane compared to the PEI/PA-17-PL F127 (10%) membrane may be due to slight leakage of PEI into the larger pores of the PA membrane.

The rejection of heavy metal ions by the membranes and the passage of water through them during nanofiltration leads to the concentration of heavy metal ions in the feed. Thus, it is possible to reduce analyte detection limits without the need for extra reagents and operations using the nanofiltration technique. Figure 21 shows the concentration factor of the unmodified PA-17 and PEI-modified membranes in the nanofiltration of aqueous solution heavy metal ions (Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺) at 20 atm.

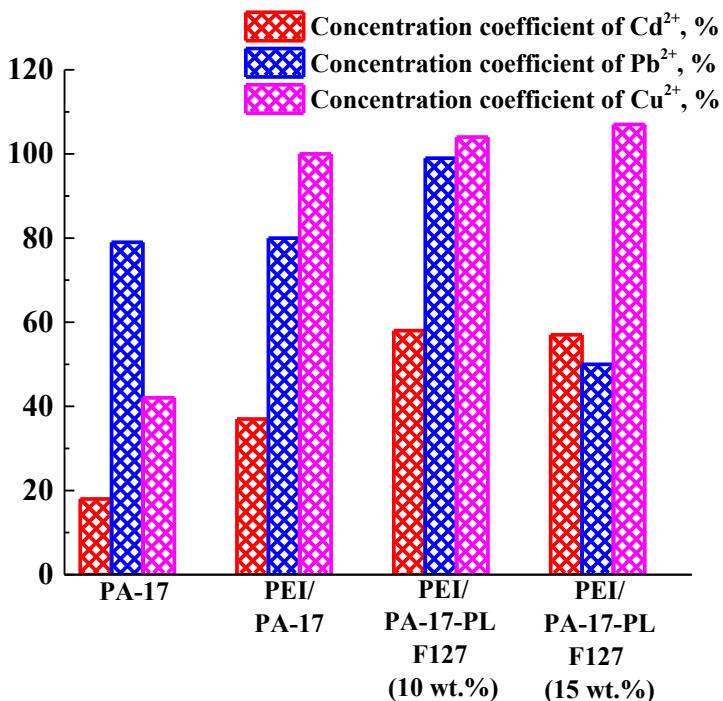


Figure 21. The concentration coefficient of the unmodified PA-17 and PEI-modified membranes in nanofiltration of heavy metal ions (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+}) solution.

The data presented in Figure 21 demonstrate that the PA-17 membrane has the lowest concentration factors compared to all membranes. While the deposition of PEI layer and modification with Pluronic F127 of the PA-17 membrane led to their increase. The highest concentration factors for the PEI/PA-17 and PEI/PA-17-PL F127 (10 and 15 wt.%) were considered for Cu^{2+} (100, 104, 107%, respectively). As well the PEI/PA-17 and PEI/PA-17-PL F127 (10 wt.%) had the concentration factor for Pb^{2+} at high enough level (80 and 99 %, respectively). Therefore, these developed membranes are promising for the concentration of Cu^{2+} and Pb^{2+} ions from a mixture of heavy metal ions.

It was demonstrated that the PEI/PA-17-PL F127 (10 wt.%) membrane possessed the highest heavy metal ions rejection ability maintaining increased permeability level in nanofiltration of heavy metal ions (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+}) solution, while the PEI/PA-17-PL F127 (15 wt.%) membrane had the highest permeability with a slight decrease in rejection coefficient of Cd^{2+} and Pb^{2+} ions. Thus, depending on the task of concentration, it is possible to use one or another developed membrane to increase the productivity or selectivity in the nanofiltration of heavy metal ions (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+}).

3.3.2. Study of structure

The developed PEI-modified nanofiltration membranes were studied by SEM and AFM methods to evaluate the changes in membrane structure during modification.

Study of structure by scanning electron microscopy

Cross-sectional SEM micrographs of the PEI/PA-17, PEI/PA-17-PL F127 (10 wt. %) and PEI/PA-17-PL F127 (15 wt. %) membranes are shown in Figure 22.

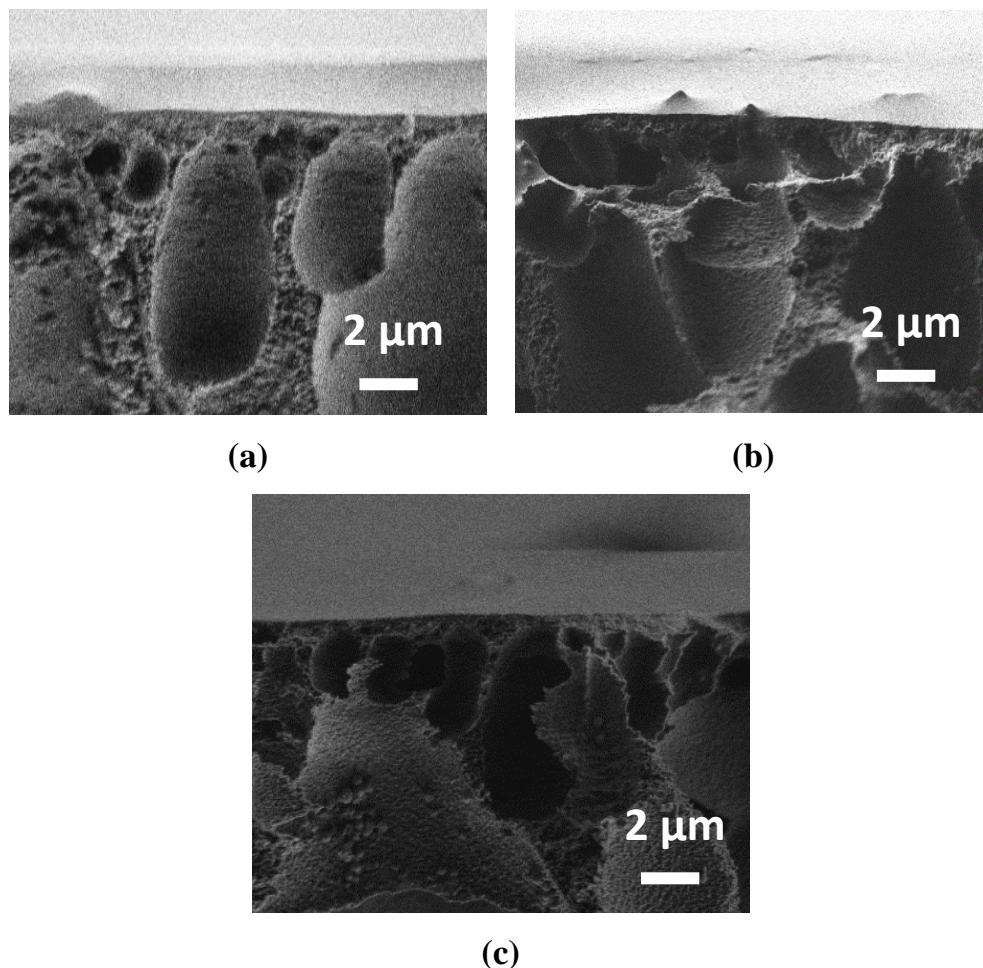


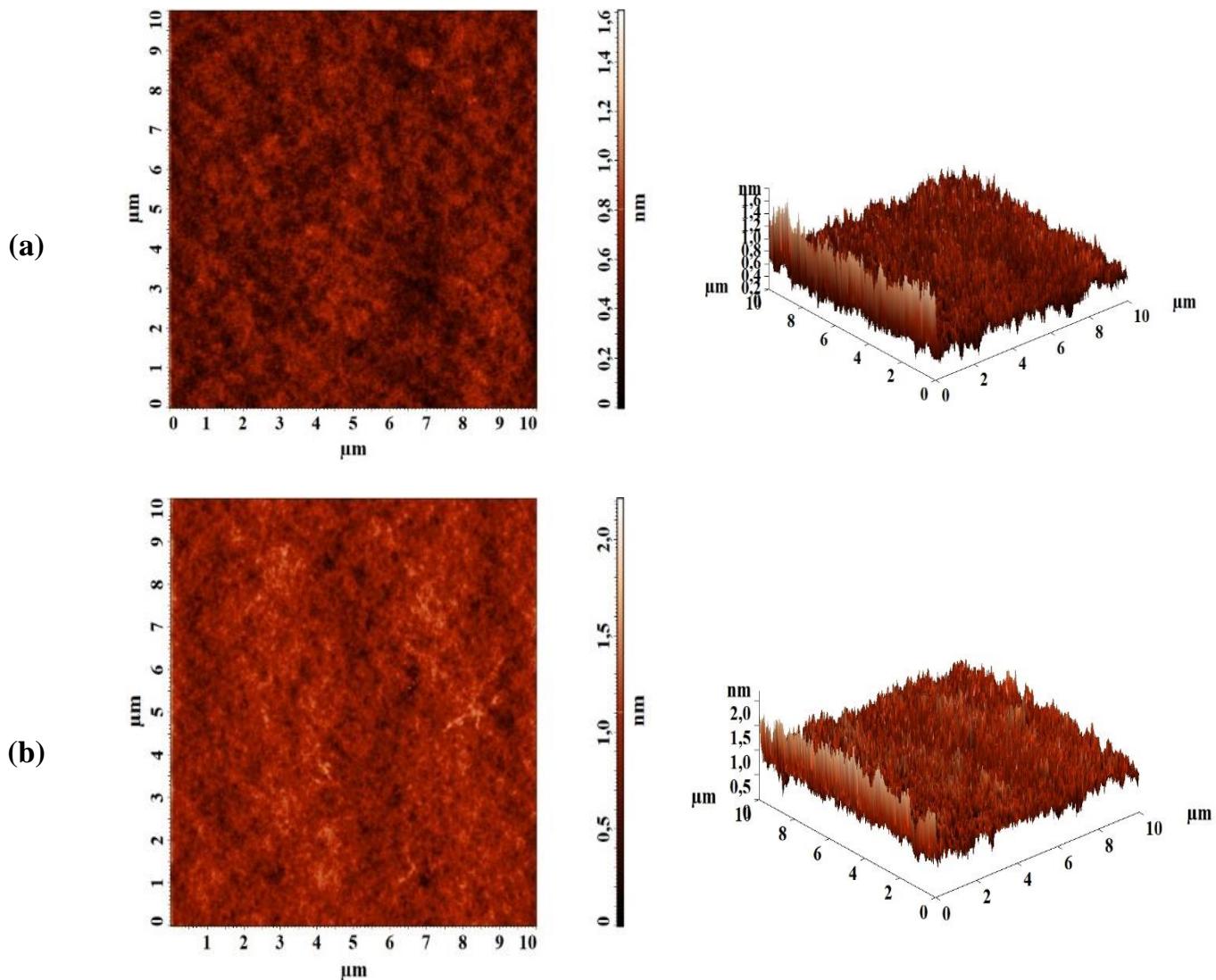
Figure 22. Cross-sectional SEM micrographs of the (a) PEI/PA-17, (b) PEI/PA-17-PL F127 (10 wt. %) and (c) PEI/PA-17-PL F127 (15 wt. %) membranes.

SEM micrographs show the existence of two regions: (1) the porous PA-based membrane, and (2) a thin dense selective layer based on PEI with the thickness of 1.6 ± 0.4 μm . Continuous and homogeneous adhesion of the dense PEI layers to the surface of the porous PA-based membrane is also observed. The addition of Pluronic F127 (10 and 15 wt. %) into the PA matrix increased the macrovoids size and their numbers due to the pore-forming effect of the modifier. This changes led to the increase of the membrane

permeability, while the PEI layer resulted to the improvement of the membrane rejection of heavy metals.

Study of structure by atomic force microscopy

AFM images of of the PEI/PA-17, PEI/PA-17-PL F127 (10 wt. %) and PEI/PA-17-PL F127 (15 wt. %) membranes are shown in Figure 23.



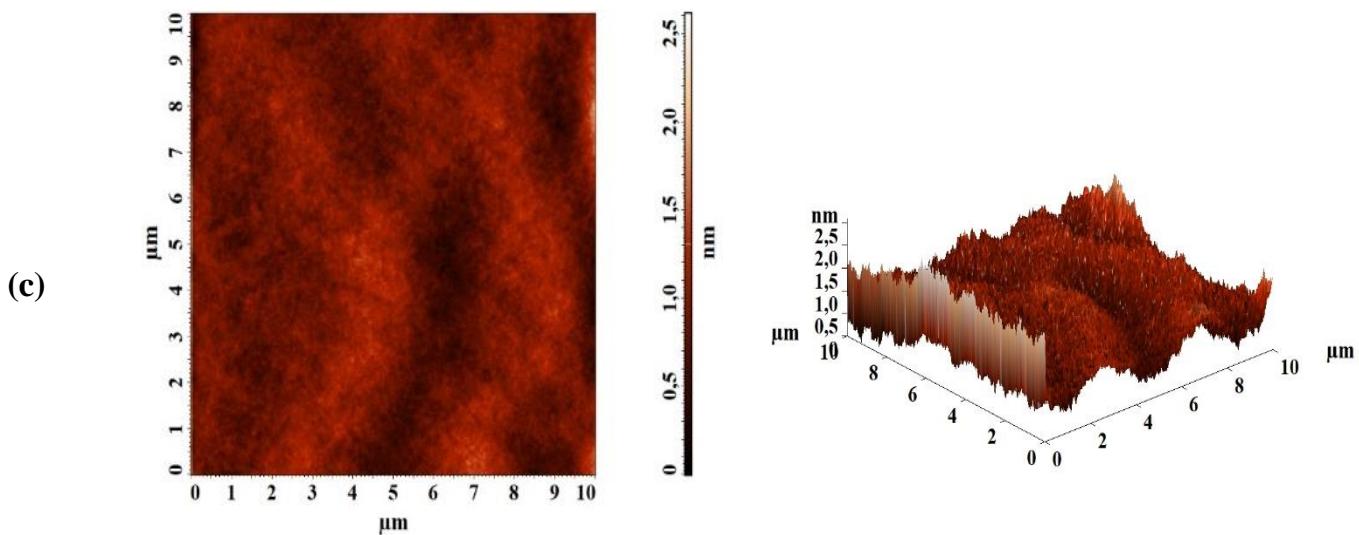


Figure 23. AFM images of the (a) PEI/PA-17, (b) PEI/PA-17-PL F127 (10 wt. %) and (c) PEI/PA-17-PL F127 (15 wt. %) membranes.

Based on AFM images, the roughness parameters in terms of root-mean-squared (Rq) and average (Ra) roughness of the PEI-modified membranes were calculated (Table 9).

Table 9. Surface roughness parameters of the PEI-modified membranes.

Membrane	Ra, nm	Rq, nm
PEI/PA-17	0.10	0.14
PEI/PA-17-PL F127(10 wt. %)	0.13	0.17
PEI/PA-17-PL F127 (15 wt. %)	0.16	0.22

The calculated roughness parameters (Ra and Rq) increase with the the rise of Pluronic F127 content in the PA porous membrane. The agglomeration and washout of Pluronic F127 molecules may be the reason for the increase in the membrane surface roughness. And the PEI layer preserved this rough surface PA structure.

Conclusion to section 3.3 of chapter 3

Novel supported membranes consisting of the thin dense layer based on PEI deposited on the porous PA-based membranes, modified with Pluronic F127 (10 and 15 wt.%), were developed for nanofiltration of heavy metal ions. The structure of membranes was studied by AFM and SEM. Transport properties of PEI-modified membranes were evaluated in nanofiltration of heavy metal ions (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+}) solution. It was

demonstrated that the deposition of the PEI onto the porous PA-based membranes led to the improvement of the concentration factors and rejection coefficients of membranes in nanofiltration of heavy metal ions (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+}) solution due to the formation of thin dense layer (with the thickness of $\sim 1.6 \mu m$ confirmed by SEM) with greater adsorption of metal ions because of high hydrophilicity and positively charged nature of polyelectrolyte. The modification of the PA porous layer in the supported PEI-based membranes led to the improvement of the permeability due to the increase of the pore size and number during modification, which facilitated the mass transport of components through the membrane. The PEI/PA-17-PL F127 (10 wt.%) membrane possessed the highest heavy metals rejection coefficients and high concentration coefficients maintaining increased permeability ($14 \text{ kg}/(\text{m}^2 \text{ h atm})$), while the PEI/PA-17-PL F127 (15 wt.%) membrane had the highest permeability ($23 \text{ kg}/(\text{m}^2 \text{ h atm})$) with a slight decrease in rejection coefficients of Cd^{2+} and Pb^{2+} ions. Thus, depending on the task of concentration, it is perspective to use one or another developed membrane to increase the productivity or selectivity in the nanofiltration of heavy metal ions (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+}).

3.4. Study of pervaporation membranes based on polyvinyl alcohol modified with Pluronic F127

Polyvinyl alcohol (PVA) (Figure 24) is a well-known synthetic polymer, which characterized by high selectivity to water, pH stability, film-forming ability, and chemical and thermal resistance. Due to its advantages, this polymer is actively and successfully applied as a membrane material for pervaporation dehydration.

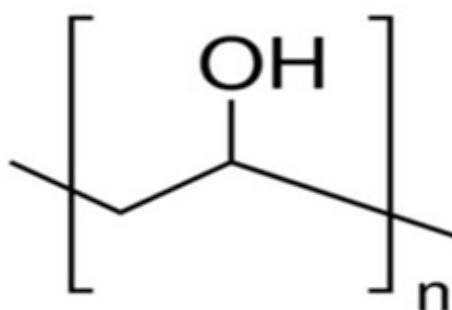


Figure 24. Polyvinyl alcohol structure.

However, membranes based on PVA typically have low permeability and mechanical strength, and poor stability in aqueous solutions due to immoderate swelling.

As a result, the separation performance of these membranes is significantly decreased, especially, during long-term operations. To improve the transport properties of the PVA membrane, its modification with Pluronic F127 and cross-linking with maleic acid (MA) was carried out. In addition, supported membranes with a thin selective layer based on PVA and its composites with Pluronic F127 were also developed for the perspective industrial application.

3.4.1. Transport characteristics

Transport properties of dense PVA membranes with various concentrations of Pluronic F127 (1-3 wt. %) and without/with chemical cross-linking by MA were evaluated in the pervaporation separation of an azeotropic water/isopropanol (IPA) (12/88 wt. %) mixture at an ambient temperature (22 °C) (Table 10).

Table 10. Transport properties of untreated and chemically cross-linked PVA and PVA-PL F127 membranes in pervaporation separation of the azeotropic mixture water/IPA (12/88 wt. %) at 22 ° C.

Membranes	Permeation flux, kg/(m ² h)	Water content in the permeate, wt. %	Concentration coefficient, %
PVA	0.008	99.9	100.08
PVA-PL F127 (1 wt. %)	0.013	99.9	100.13
PVA-PL F127 (2 wt. %)	0.016	99.9	100.15
PVA-PL F127 (3 wt. %)	0.017	99.9	100.16
PVA-MA	0.007	99.9	100.07
PVA-MA-PL F127 (3 wt. %)	0.015	99.9	100.14

As can be seen from the presented data, the permeation flux of untreated membranes increases with the rise of Pluronic F127 content in the matrix. Pluronic F127 increases the surface hydrophilicity of the PVA membrane (confirmed by contact angles data) and acts as a pore-forming agent (confirmed by SEM), resulting in increase membrane permeability. In addition, all membranes were selective with respect to water (99.9 wt. %)

due to the high affinity degree of PVA to water because of hydrophilic functional OH groups [252]. It should be highlighted that the PVA membrane with 3 wt. % Pluronic F127 (PVA-PL F127 (3 wt. %)) had the best transport properties: the highest permeation flux of 0.017 kg/(m² h), 99.9 % water content in the permeate and 100.16% concentration coefficient. The increase in the concentration coefficient value of the modified membrane was due to the increased permeation flux maintaining high selectivity to water.

To improve the stability and to have the possibility of industrial use of the modified membrane, PVA-PL F127 (3 wt. %) membrane was chemically cross-linked with MA [253]. The cross-linking of the PVA membrane was also carried out to compare transport characteristics with the modified membrane. Chemically cross-linked membranes (PVA-MA and PVA-MA-PL F127 (3 wt. %)) were also tested in pervaporation of the azeotropic water/IPA (12/88 wt. %) mixture at 22 °C (Table 10). It was demonstrated that MA cross-linking of dense PVA and PVA-PL F127 (3 wt. %) membranes results in a slight reduction in permeation flux (from 0.008 to 0.007 kg/(m² h) and from 0.017 to 0.015 kg/(m² h)) and concentration coefficient (from 100.08 to 100.07% and from 100.16 to 100.14%) for membranes based on PVA and its composite, respectively. The cross-linking of PVA by MA led to converting the extensive hydrogen bonding in polyvinyl alcohol to covalent bonds, resulting to changes in the membrane's inner structure (the decrease of free volume between polymer chains) [100]. As a result of the chemical cross-linking of membranes, the size and number of cavities in the membrane's cross-sectional morphology were reduced (confirmed by SEM). In addition, it led to an increase in the membrane resistance water (confirmed by contact angle data). Thus, despite a slight decrease in permeation flux, the chemically cross-linked PVA-MA-PL F127 (3 wt. %) membrane had the optimal transport characteristics for the separation of the azeotropic water/IPA (12/88 wt. %) mixture. However, for promising application in industry, it is necessary to develop a supported membrane with a thin selective layer based on PVA-MA-PL F127 (3 wt. %) composite on a porous substrate.

The developed ultrafiltration porous PA membranes prepared from various concentrations of casting solution (PA-12, PA-15, PA-17, and PA-20) (described in section 3.2) were used as a substrate for the preparation of supported untreated PVA membrane to determine the optimal conditions for further improving of the performance of developed dense membranes. The transport properties of untreated supported PVA membranes on

various PA substrates were studied in the pervaporation separation of azeotropic water/IPA (12/88 wt. %) mixture at 22 °C (Table 11).

Table 11. Transport properties of untreated supported PVA/PA membranes in the pervaporation separation of azeotropic water/IPA (12/88 wt. %) mixture at 22 °C.

Membrane	Permeation flux, kg/(m ² h)	Water content in the permeate, wt. %	Concentration coefficient, %
PVA	0.008	99.9	100.08
PVA/PA-12	0.160	91.2	101.41
PVA/PA-15	0.083	94.7	100.76
PVA/PA-17	0.040	96.9	100.37
PVA/PA-20	0.015	97.8	100.14

Data in Table 11 show that the application of porous PA-12 membrane as the substrate led to the increase of permeation flux (0.160 kg/(m²h)), but the decrease of selectivity (91.2 wt.% water content in the permeate) and slight increase of the concentration coefficient (101.41%). Further increase of the concentration of casting PA solution for porous substrates results to increase of water selectivity but simultaneously decrease of membrane permeation flux and concentration coefficient. The supported membrane based on PVA deposited on a PA-17 substrate (PVA/PA-17) has the optimal transport characteristics: a permeation flux of 0.040 kg/(m²h), 96.9 wt. % water content in the permeate and the concentration coefficient of 100.37% (Table 11). Thus, the ultrafiltration porous PA-17 membrane was selected as the optimal substrate for the preparation of MA cross-linked supported membranes based on PVA and PVA-PL F127 composite. For the comparison of pervaporation performance, the commercial porous UPM-20 membrane (substrate) was also used as a substrate for the development of supported membranes with thin selective layer based on PVA and PVA-PL F127 composite. The transport properties of cross-linked supported membranes based on PVA and PVA-PL F127 (3 wt. %) composite on PA-17 and UPM-20 substrates were evaluated in the pervaporation separation of azeotropic water/IPA (12/88 wt. %) mixture at an ambient temperature (22 °C) and presented in Table 12. The pervaporation data for the

dense PVA and untreated supported PVA membranes on PA-17 and UPM-20 substrates were also presented for the comparison with modified membranes.

Table 12. Transport properties of untreated and chemically cross-linked supported PVA and PVA-PL F127 (3 wt. %) membranes on PA-17 and UPM-20 substrates in the pervaporation separation of the azeotropic mixture water/IPA (12/88 wt. %) at 22 °C.

Membranes	Permeation flux (J), kg/(m ² h)	Water content in the permeate, wt. %	Concentration coefficient, %
PVA	0.008	99.9	100.08
PVA/UPM-20	0.021	98.7	100.20
PVA-MA/UPM-20	0.018	99.9	100.17
PVA-MA-PL F127 (3 wt. %)/UPM-20	0.032	99.9	100.31
PVA/PA-17	0.040	96.9	100.37
PVA-MA/PA-17	0.038	97.8	100.36
PVA-MA-PL F127 (3 wt. %)/PA-17	0.100	98.8	100.96

Data presented in Table 12 demonstrate that the use of the porous UPM-20 and PA-17 substrates led to an increase in permeation flux from 0.008 kg/(m² h) of unmodified dense PVA membrane to 0.021 kg/(m²h) for supported PVA/UPM-20 membrane and to 0.040 kg/(m²h) for supported PVA/PA-17 membrane, maintaining high selectivity with respect to water (98.7 and 96.9 wt. % in the permeate, respectively). An increase in the concentration coefficients to 100.20% for supported PVA/UPM-20 membrane and to 100.37% for supported PVA/PA-17 membrane was also noted. The chemical cross-linking with MA of both type of supported membranes (PVA/UPM-20 and PVA/PA-17) also led to the slight decrease in permeation flux and concentration coefficients with the increase of water content in the permeate. It can also be seen that cross-linked supported membranes on UPM-20 substrate (PVA-MA/UPM-20 and PVA-MA-PL F127 (3 wt. %)/UPM-20) have less permeation flux than those cross-linked supported membranes on PA-17 substrate (PVA-MA/PA-17 and PVA-MA-PL F127 (3 wt. %)/PA-17). On the other hand, the water content in the permeate for supported on UPM-20 membranes was 99.9 wt. %. For both types of membranes on UPM-20 and PA-17 substrates, the incorporation of

Pluronic F127 into PVA matrix led to the increase of permeation flux and concentration coefficients compared to membranes based on pristine PVA (Table 12), which could be due to the increase of the membrane's surface hydrophilicity during modification. Thus, chemically cross-linked with MA supported membrane with thin selective layer based on PVA-PL F127 (3 wt. %) deposited on porous PA-17 substrate (PVA-MA-PL F127 (3 wt. %)/PA-17) had the optimal transport properties in the pervaporation separation of the azeotropic mixture water/IPA (12/88 wt. %) at 22 °C: the highest permeation flux of 0.1 kg/(m² h), 98.8 wt. % water content in the permeate and the highest concentration coefficient of 100.96%.

For the perspective industrial application, the stability of the developed supported PVA-MA-PL F127 (3 wt. %)/PA-17 membrane was studied in pervaporation dehydration of IPA in wide concentration range up to 80 wt. % water (Figure 25) and during long-term separation of the azeotropic mixture of water-IPA (12/88 wt. %) (Figure 26).

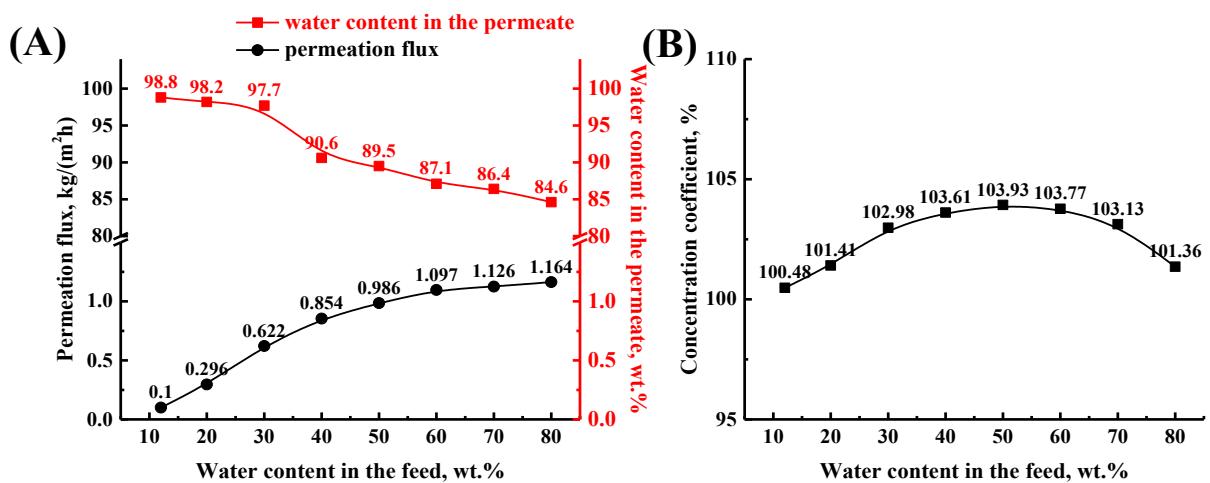


Figure 25. The dependence of (A) permeation flux and water content in the permeate and (B) concentration coefficient on the water content in the feed (12-80 wt.%) in pervaporation dehydration of IPA using supported PVA-MA-PL F127 (3 wt. %)/PA-17 membrane [238].

Figure 25 demonstrates that the water content in the permeate, permeation flux and concentration coefficient of PVA-MA-PL (3 wt. %)/PA-17 membrane both vary with the feed composition. At high water content in the feed, the membrane tends to swell, which causes the increased free volume between polymer chains. Consequentially, the permeation flux of the membrane rises as the water content in the feed increases, but the water content in the permeate decreases. Nevertheless, the membrane still possesses a high level of water

selectivity (the water content in the permeate decreased from 98.8 to 84.6 wt. %) and can be used to concentrate isopropanol from its aqueous solutions (concentration coefficient over 100.48%).

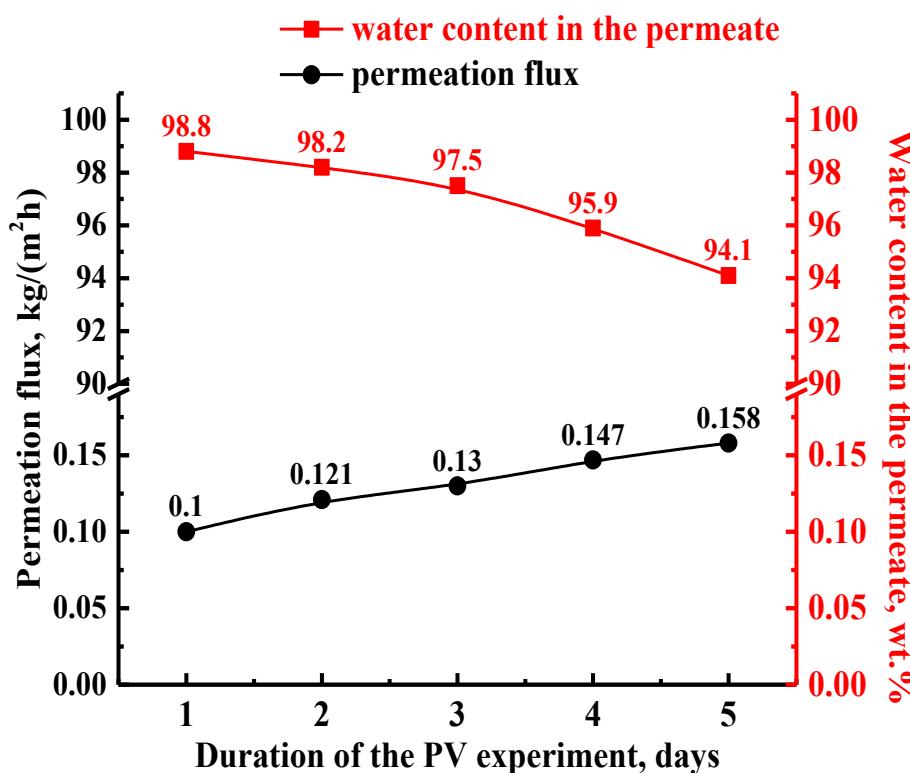


Figure 26. The dependence of the permeation flux and water content in the permeate on time during pervaporation separation of the azeotropic mixture of water-IPA (12/88 wt.%) for five days using the PVA-MA-PL F 127 (3 wt.%)/PA-17 membrane [238].

The permeation flux of the developed membrane increased from 0.1 to 0.157 kg/(m²h), while the water content in the permeate decreased from 98.8 to 94.1 wt. % (Figure 26). However, the PVA-MA-PL (3 wt.%)/PA-17 membrane maintains a high level of stability during long-term pervaporation experiment (five days), and the membrane swelling is responsible for the slight change of transport properties.

The comparison under close conditions to the present work of the supported PVA-MA-PL F127 (3 wt.%)/PA-17 membrane in pervaporation dehydration of IPA with PVA-based membranes developed in other studies [77,87,95,203,254,255] demonstrated that the supported PVA-MA-PL (3 wt.%)/PA-17 membrane exhibited a relatively higher permeation flux and separation factor in pervaporation dehydration of IPA (12 and 10 wt. % water) compared to the membranes described in the works [77,87,255]. However, the

developed membrane has higher permeation flux with lower separation factor at 22 °C compared to chitosan (CS)-PVA/polyvinylidene fluoride (PVDF) and PVA/polyvinyl pyrrolidone (PVP)-phosphomolybdic acid (PMA) membranes [95,254]. And the PVA-MA-PL F127 (3 wt. %)/PA-17 membrane has a higher permeation flux and/or separation factor compared to the described PVA-based membranes in the work [203] in pervaporation dehydration of 80 wt.% IPA aqueous solution at 22 °C. Thus, in this work the cross-linked supported PVA-MA-PL F127 (3 wt. %)/PA-17 membrane with improved stability and transport properties for pervaporation dehydration of IPA was successfully developed.

The “solubility-diffusion” mechanism may be used to explain the pervaporation separation of constituents through nonporous membranes, in which the structure and morphology play an important role. To determine the influence of Pluronic F127 modification and chemical cross-linking with MA, the membrane structure and physicochemical characteristics were studied by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), contact angle measurement, and swelling experiments.

3.4.2 Study of structure

Study of structure by IR spectroscopy

The structure of dense PVA-based membranes with/without chemical treatment and modified by Pluronic F127 was studied by FTIR. The FTIR spectra of Pluronic F127 powder, PVA, PVA-PL F127 (3 wt. %), PVA-MA, PVA-MA-PL F127 (3 wt. %) membranes are presented in Figure 27.

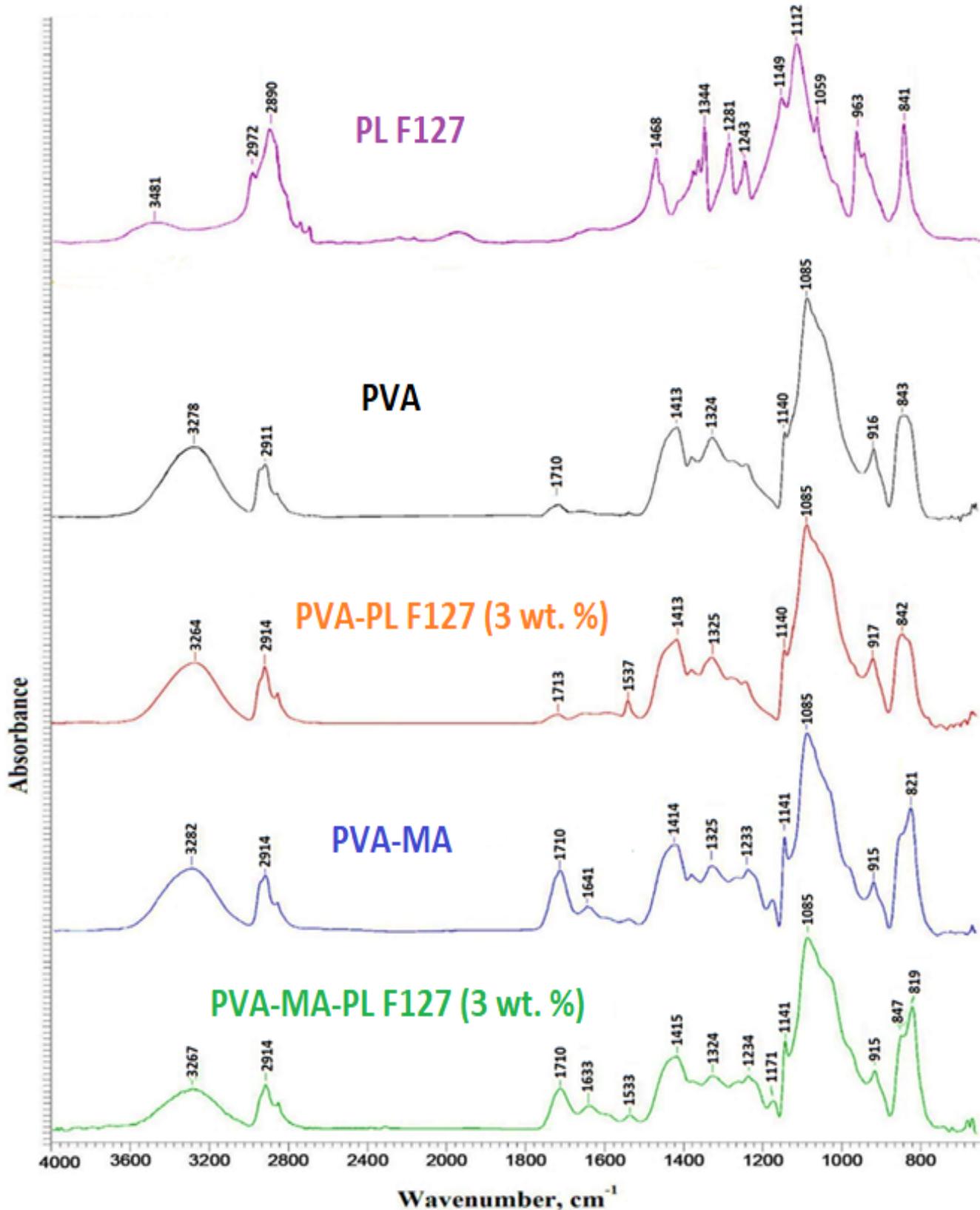


Figure 27. FTIR spectra of Pluronic F127 powder, PVA, PVA-PL F127 (3 wt. %), PVA-MA, and PVA-MA-PL F127 (3 wt. %) membranes [238].

For the spectrum of pristine PVA, the broad band at 3278 cm⁻¹ corresponds to the stretching vibration of the hydroxyl group (OH), and the band at 2911 cm⁻¹ relates to the CH₂ stretching [256,257]. The peaks at 1710 cm⁻¹ is attributed to stretching vibration of C=O of the residual acetate groups [257–259]. The absorption band at 1413 cm⁻¹ confirms the presence of CH₂ bending in a symmetric fashion. The peak at 1324 cm⁻¹ relates to the CH and OH modes [257]. The peak at 916 cm⁻¹ assigned to CH₂ rocking, while the peak at 843 cm⁻¹ assigned to C-C vibrations of the moderate absorption planar zigzag carbon backbone.

The peaks at 3278, 2911, 1710, 1324, 916, and 843 cm⁻¹ slightly shifted after the introduction of Pluronic F127 into the PVA matrix. In addition, the peak intensity at 1537 cm⁻¹ increased. The superimposition of PVA and Pluronic F127 peaks and the low content of modifier in the membrane matrix explain these slight changes.

For the spectrum of the PVA-MA membrane, there are alterations in the peaks in the range 800-2000 cm⁻¹. The presence of the ester group (-CO-O-) is indicated by the presence of an intense stretching absorption vibration band at 1710 cm⁻¹ [253,260]. PVA and unsaturated MA interact forming an unsaturated ester (-CO-CH=CH-), which is confirmed by the absorption peak at 1641 cm⁻¹ and resulted to the cross-linking of polymer chains [253]. A decrease in intensity and a shift in the peak at 3282 to 3267 cm⁻¹ was caused by the modification of PVA with 3 wt. % Pluronic F127 and indicating the cross-linking of polymer chains. The PVA-MA-PL F127 (3 wt.%) membrane also has peaks at 1710 and 1633 cm⁻¹, corresponding to an ester carbonyl and -CO-CH=CH- stretching, respectively. FTIR spectra confirmed the cross-linking of PVA-MA and PVA-MA-PL F127 membranes, which significantly affected the membrane pervaporation performance.

Study of structure by scanning electron microscopy

SEM was used to examine the morphology of PVA and PVA-MA membranes modified with Pluronic F127. The obtained SEM cross-sectional micrographs are shown in Figure 28.

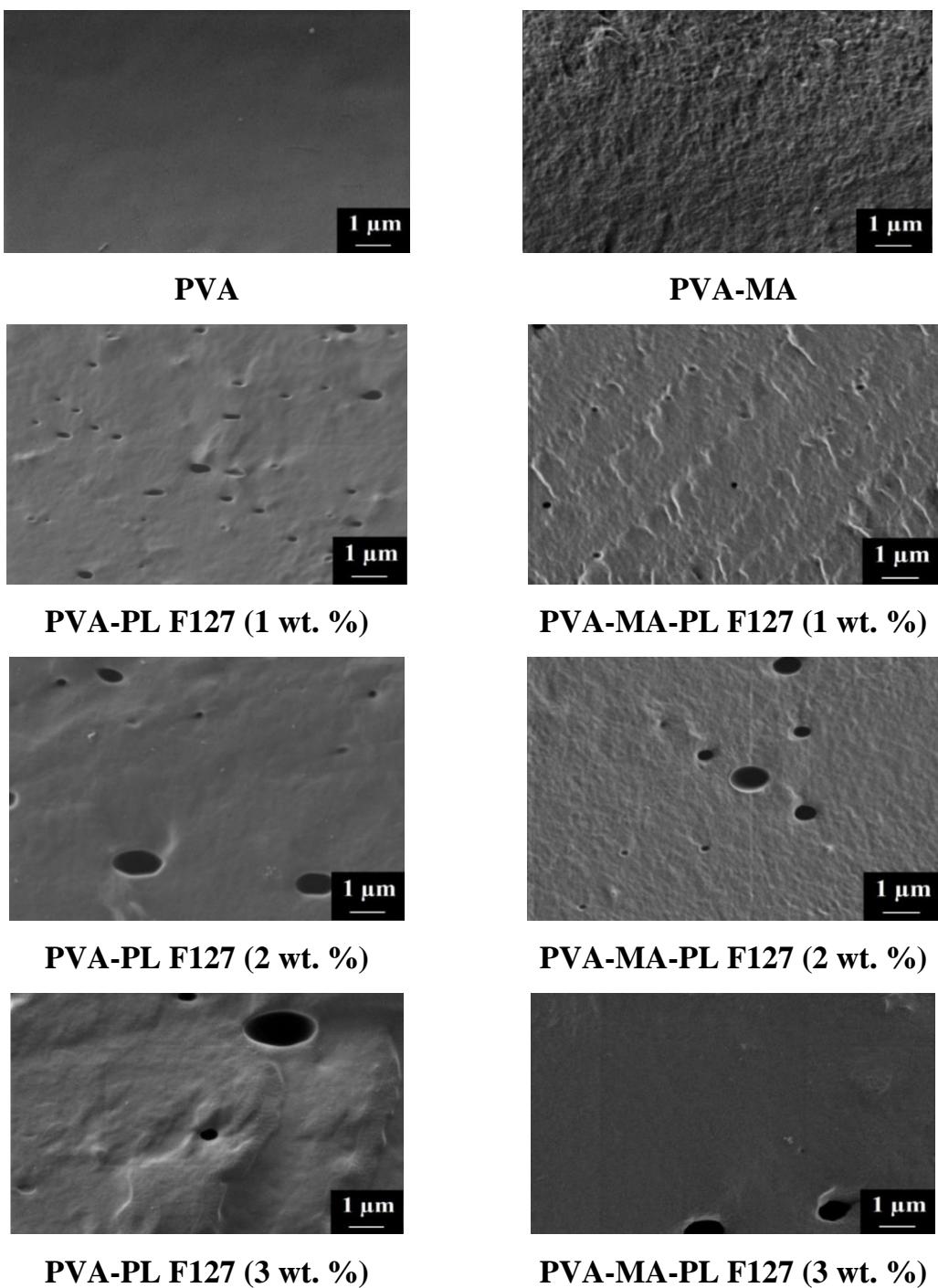


Figure 28. SEM cross-sectional micrographs of dense membranes based on PVA with/without chemical MA cross-linking and modified by various content of Pluronic F127 (1, 2, 3 wt. %) [238].

Figure 28 illustrates that the morphology of the pristine PVA membrane is smooth and flat. The incorporation of Pluronic F127 (1 wt. %) into the matrix resulted in the creation of some cavities in the membrane. Increasing the Pluronic F127 content in the membrane decreased the number of cavities, but their size became larger. Compared to the pristine PVA membrane, the chemically cross-linked membrane (PVA-MA) exhibited a

rough cross-sectional structure (Figure 28). The cross-linking of PVA-PL F127 (1, 2, and 3 wt %) membranes with MA reduced the number and size of the formed cavities. MA acts as a cross-linking agent and is leveling the Pluronic F127 effect. This is explained by the slightly decreased permeation flux of cross-linked membranes compared to untreated PVA-based membranes (Table 10).

3.4.3. Investigation of physicochemical properties

Study of the contact angles

The surface properties of membranes were investigated by measuring the water contact angle to estimate the modification changes in the membrane surface due to the addition of Pluronic F127 and the chemical cross-linking. Contact angles of water for PVA and PVA-MA membranes modified by Pluronic F127 (1, 2, 3 wt. %) are presented in Table 13.

Table 13. The contact angle of water for PVA-based membranes.

Membrane	Water contact angle, °
PVA	66
PVA-PL F127 (1 wt. %)	41
PVA-PL F127 (2 wt. %)	32
PVA-PL F127 (3 wt. %)	29
PVA-MA	68
PVA-MA-PL F127 (1 wt. %)	45
PVA-MA-PL F127 (2 wt. %)	39
PVA-MA-PL F127 (3 wt. %)	35

The contact angle of water significantly decreases as the amount of Pluronic F127 in PVA and PVA-MA matrices increases. This indicated the effective enhancement of hydrophilicity of the membrane surface by Pluronic F127 addition. Pluronic F127 consists of hydrophilic polyethylene glycol blocks and hydrophobic polypropylene glycol blocks. Hydrophobic blocks are incorporated into PVA chains and remain fixed in the membrane matrix, while hydrophilic blocks are released on the membrane surface. Therefore, the membrane's surface became more hydrophilic due to the increased number of hydrophilic groups of polyethylene glycol of Pluronic F127 on the membrane surface. Also, it should be noted that the cross-linked with MA membranes had higher water contact angle values

compared to the untreated membranes. This might be due to MA levelling action on Pluronic F127, which results in a decrease in surface hydrophilicity.

Study of the swelling degree of membrane

As the component sorption is the first stage of the “solubility-diffusion” mechanism for pervaporation, the swelling of membranes based on PVA and its composites with Pluronic F127 with/without chemical cross-linking was measured in the separated mixture - IPA/water (88/12 wt. %) (Table 14).

Table 14. Swelling degree of PVA-based membranes in the separated azeotropic water/IPA (12/88 wt. %) mixture.

Membranes	Swelling degree in the water/IPA (12/88 wt. %) mixture, %
PVA	14
PVA-PL F127 (1 wt. %)	15
PVA-PL F127 (2 wt. %)	19
PVA-PL F127 (3 wt. %)	20
PVA-MA	12
PVA-MA-PL F127 (1 wt. %)	13
PVA-MA-PL F127 (2 wt. %)	15
PVA-MA-PL F127 (3 wt. %)	16

Data in Table 14 show that the introduction of Pluronic F127 into PVA and PVA-MA matrices led to the increase of the swelling due to the amphiphilic nature of Pluronic F127 (hydrophobic polypropylene glycol and hydrophilic polyethylene glycol blocks). The swelling degree of MA cross-linked membranes is lower than that of untreated membranes because of the cross-linking of polymer chains, which suppresses the swelling in water and the effect of Pluronic F127. These data are consistent with the contact angle data (Table 13).

Conclusion to section 3.4 of chapter 3

Novel pervaporation dense and supported membranes based on PVA-Pluronic F127 composite with improved transport properties were developed. The effect of Pluronic F127 introduction into the PVA matrix on structure, physicochemical properties and transport characteristics was studied by FTIR, SEM, contact angle measurements, swelling experiments, pervaporation separation of the azeotropic water/IPA (12/88 wt. %) mixture. The modification of PVA membrane with Pluronic F127 led to the formation of rougher inner structure with cavities, surface hydrophilization, and increased swelling in water/IPA mixture, which resulted to the improvement of transport properties of modified membranes. The introduction of 3 wt.% Pluronic F127 into dense PVA membrane increased the permeation flux to 0.017 kg/(m²h) and concentration coefficient to 100.16% maintaining 99.9 wt.% water in the permeate, while the cross-linking of the PVA-PL F127 (3 wt.%) membrane with MA slightly decreased the permeation flux to 0.015 kg/(m²h) and concentration coefficient to 100.14% and increased the membrane stability in an aqueous solution.

The transport characteristics of the cross-linked dense PVA-MA-PL F127 (3 wt.%) membrane was improved by the development of supported membrane using the ultrafiltration porous PA membrane (created in section 3.2) and commercial UPM-20 membrane as substrates. The performance of supported membranes on PA substrate was influenced by the porosity of PA membrane's (the concentration of the PA casting solution). The optimal transport characteristics were obtained for the cross-linked supported PVA-MA-PL F127 (3 wt.%) membrane onto an ultrafiltration PA (17 wt.%) substrate: 0.1 kg/(m²h) permeation flux, 98.8 wt.% water content in the permeate, 100.96% concentration coefficient in pervaporation dehydration of isopropanol (12 wt.% water). The cross-linked supported membrane PVA-MA-PL F127 (3 wt. %) on UPM-20 substrate had 3 times less permeation flux than the PVA-MA-PL F127 (3 wt. %)/PA-17 membrane.

For the perspective industrial application, the stability of the developed supported PVA-MA-PL F127 (3 wt. %)/PA-17 membrane was confirmed in pervaporation dehydration of IPA in wide concentration range up to 80 wt. % water and during long-term separation of the azeotropic mixture of water-IPA (12/88 wt.%). The comparison of the developed PVA-MA-PL F127 (3 wt. %)/PA-17 membrane with the PVA-based

membranes described in the literature [77,87,95,203,254,255] under identical pervaporation conditions demonstrated that this membrane had a higher permeation flux and/or separation factor in pervaporation dehydration of IPA (12 and 20 wt.% water) even at ambient temperature (22 °C).

PRIMARY CONCLUSIONS

Modification methods for polymer membranes from poly-m-phenylene isophthalamide and polyvinyl alcohol of various classes (ultrafiltration, nanofiltration, and pervaporation) by Pluronic F127 were proposed. It made it possible to increase the degree of separation and concentration of heavy metals, bovine serum albumin, cutting fluid, and organic solvents such as isopropanol and toluene in membrane processes applied in the sample preparation of aqueous and organic mixtures.

1) The modification of poly-m-phenylene isophthalamide by Pluronic F127 was found to improve the transport characteristics of the developed pervaporation dense membranes for the separation of a methanol/toluene mixture. The increase in the permeation flux and selectivity towards methanol of the modified membranes was related to a change in the structure (the formation of hydrogen bonds confirmed by the FTIR) and physicochemical properties during modification by Pluronic F127: namely, a decrease in the crystalline phase (confirmed by NMR), an increase in the roughness of the internal membrane structure (confirmed by SEM), hydrophilicity (confirmed by contact angle data) and the swelling degree in methanol (confirmed by swelling data). More significant changes in characteristics were obtained for a dense membrane based on poly-m-phenylene isophthalamide, containing 10 wt.% Pluronic F127, in pervaporation separation of an azeotropic methanol/toluene mixture (72/28 wt.%): 2 times increased normalized permeation flux, 5 wt. % increased methanol content in the permeate and 3.3 % increased concentration coefficient, compared to the dense membrane based on poly-m-phenylene isophthalamide. For promising industrial use to purify toluene from methanol and separate other methanol-containing organic mixtures, the stability of the developed membrane was confirmed in the long-term pervaporation separation of an azeotropic methanol/toluene mixture.

2) It was found that the modification of poly-m-phenylene isophthalamide by Pluronic F127 improved the transport characteristics of the developed ultrafiltration membranes. More significant changes in transport characteristics were obtained for a porous membrane prepared from a 17 wt.% poly-m-phenylene isophthalamide solution, containing 10 wt.% Pluronic F127, in ultrafiltration of bovine serum albumin and cutting fluid:

- 2 times improved flux, 7.7% increased concentration coefficient and 21% increased flux recovery ratio in ultrafiltration of a bovine serum albumin solution compared to a porous membrane based on poly-m-phenylene isophthalamide;

- 1.5 times increased flux and 5% increased flux recovery ratio, maintaining high values of the rejection (99.9%) and concentration (101.9%) coefficients in ultrafiltration of a cutting fluid emulsion compared to a porous membrane based on poly-m-phenylene isophthalamide.

The improvement in the transport characteristics of the modified membrane was related to an increase in the pore size (macrovoids) and the number of pores of the selective layer (confirmed by SEM) and an increase in the hydrophilicity of the membrane surface (confirmed by contact angle data) due to the effect of Pluronic F127 as a pore-former and its amphiphilic structure (hydrophobic blocks were fixed in membrane matrix; hydrophilic blocks were released on the membrane surface).

3) It was found that the modification of porous membranes based on poly-m-phenylene isophthalamide, modified with Pluronic F127 (10 and 15 wt.%) by depositing a thin selective layer of polyethyleneimine improved permeability and rejection coefficients during nanofiltration concentration of heavy metal ions (Cd^{2+} , Pb^{2+} , and Cu^{2+}). The improvement in the transport characteristics of the modified membranes was related to the action of Pluronic F127 as a pore-forming agent, which increased the size and number of pores of the porous membrane (confirmed by SEM), contributing to an increase in membrane permeability, and an increase in the adsorption of metal ions on a highly hydrophilic cationic layer of polyethyleneimine, contributing to an increase in the rejection coefficients. Significant changes in transport characteristics were obtained for supported membranes during nanofiltration of a solution of heavy metal ions (Cd^{2+} , Pb^{2+} , and Cu^{2+}):

- 4 times higher permeability with the highest rejection coefficient of heavy metal ions (54% for Cd^{2+} , 95% for Pb^{2+} , 100% for Cu^{2+}) for a supported membrane with a thin selective layer of polyethyleneimine deposited on a porous membrane based on poly-m-phenylene isophthalamide, modified with Pluronic F127 (10 wt.%), compared to porous membrane based on poly-m-phenylene isophthalamide;

- 6 times higher permeability with increased rejection coefficients of Cd^{2+} and Cu^{2+} (49% for Cd^{2+} , 42 % for Pb^{2+} , 100% for Cu^{2+}) for a supported membrane with a thin selective layer of polyethyleneimine deposited on a porous membrane based on poly-m-

phenylene isophthalamide, modified with Pluronic F127 (15 wt.%), compared to porous membrane based on poly-m-phenylene isophthalamide.

It was found that each developed membrane could be implemented depending on the task of concentration to increase the productivity or selectivity of nanofiltration of heavy metal ions, reducing the limits of detection of the studied analytes.

4) The modification of polyvinyl alcohol by Pluronic F127 was found to improve the transport characteristics of the developed pervaporation dense and supported membranes for the dehydration of isopropanol. To use the membranes in the pervaporation of the water/isopropanol mixture over the wide concentration range, chemical cross-linking of the membranes was carried out by adding maleic acid and heating at 110°C for 120 minutes. The improvement of the transport characteristics of the modified membranes was related to the effect of Pluronic F127 on the structure (confirmed by FTIR) and the physicochemical properties of the membranes: the addition of a modifier increased the hydrophilicity of the membrane surface (confirmed by contact angle data), the swelling degree in the feed (confirmed by the swelling data) and acted as a pore-forming agent, causing the formation of cavities in the membrane structure (confirmed by SEM), which increased membrane permeability, maintaining a high level of selectivity. Chemical cross-linking of the modified membranes with maleic acid slightly levels out the effect of Pluronic F127, resulting in a slight decrease in the permeation flux of cross-linked membranes compared to untreated membranes. More significant changes in characteristics were obtained for a supported membrane with a cross-linked thin selective layer of polyvinyl alcohol, modified by Pluronic F127 (3 wt.%) and deposited on a prepared porous substrate based on poly-m-phenylene isophthalamide, during pervaporation separation of an azeotropic water/isopropanol mixture (12/88 wt. %): 12.5 times increased permeation flux, maintaining high values of the concentration coefficient (100.96%) and water content in the permeate (98.8 wt.%) compared to a dense untreated membrane based on polyvinyl alcohol. For the perspective industrial application, the stability of the developed membrane was confirmed during long-term pervaporation separation of azeotropic water-isopropanol mixture and dehydration of isopropanol in a wide concentration range (up to 80 wt. % water).

REFERENCES

1. Hedin L.E., Illergård K., Elofsson A. An introduction to membrane proteins // *J. Proteome Res.* 2011. Vol. 10, № 8. P. 3324–3331.
2. Baker R.W. Membrane Technology and Applications // *Membrane Technology and Applications*. 2012.
3. Kober P.A. Pervaporation, perstillation and percrystallization // *J. Am. Chem. Soc.* 1917. Vol. 39, № 5. P. 944–948.
4. Song Y. et al. Mass transport mechanisms within pervaporation membranes // *Frontiers of Chemical Science and Engineering*. 2019. Vol. 13, № 3. P. 458–474.
5. Massoudi R., King A.D. Effect of pressure on the surface tension of water. Adsorption of low molecular weight gases on water at 25° // *J. Phys. Chem.* 1974. Vol. 78, № 22. P. 2262–2266.
6. Wolińska-Grabczyk A., Jankowski A. Membranes for vapour permeation: Preparation and characterization // *Pervaporation, Vapour Permeation and Membrane Distillation: Principles and Applications*. 2015. P. 145–175.
7. Feng X., Huang R.Y.M. Liquid Separation by Membrane Pervaporation: A Review // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997. Vol. 36, № 4. P. 1048–1066.
8. Baker R.W., Wijmans J.G., Huang Y. Permeability, permeance and selectivity: A preferred way of reporting pervaporation performance data // *J. Memb. Sci.* Membrane Technology and Research, Inc., 1360 Willow Road, Menlo Park, CA 94025, United States, 2010. Vol. 348, № 1–2. P. 346–352.
9. Hunger K. et al. Investigation of cross-linked and additive containing polymer materials for membranes with improved performance in pervaporation and gas separation // *Membranes (Basel)*. 2012. Vol. 2, № 4. P. 727–763.
10. Huang S.H. et al. Interfacially polymerized thin-film composite polyamide membranes: Effects of annealing processes on pervaporative dehydration of aqueous alcohol solutions // *Sep. Purif. Technol.* 2010. Vol. 72, № 1. P. 40–47.
11. Qiao X. et al. Dehydration of isopropanol and its comparison with dehydration of butanol isomers from thermodynamic and molecular aspects // *J. Memb. Sci.* 2005. Vol. 252, № 1–2. P. 37–49.
12. Mazumder A., Sen D., Bhattacharjee C. Mass Transport through Composite Asymmetric Membranes // *Diffus. Found.* 2019. Vol. 23. P. 151–172.

13. Galiano F. et al. Advances in biopolymer-based membrane preparation and applications // *J. Memb. Sci.* Elsevier B.V., 2018. Vol. 564, № July. P. 562–586.
14. Bisoi S. et al. Soluble, optically transparent polyamides with a phosphaphenanthrene skeleton: Synthesis, characterization, gas permeation and molecular dynamics simulations // *Polym. Chem.* 2017. Vol. 8, № 29. P. 4220–4232.
15. Lee J.W. et al. Cellulose/poly-(m-phenylene isophthalamide) porous film as a tissue-engineered skin bioconstruct // *Results Phys.* 2018. Vol. 9. P. 113–120.
16. Liu Y. et al. High efficient detoxification of mustard gas surrogate based on nanofibrous fabric // *J. Hazard. Mater.* 2018. Vol. 347. P. 25–30.
17. Xiao K. et al. Nanonet-structured poly(m-phenylene isophthalamide)-polyurethane membranes with enhanced thermostability and wettability for high power lithium ion batteries // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5, № 68. P. 55478–55485.
18. Zhang H. et al. Poly(m-phenylene isophthalamide) separator for improving the heat resistance and power density of lithium-ion batteries // *J. Power Sources.* 2016. Vol. 329. P. 8–16.
19. Zhang X. et al. Thermal degradation behaviors and fire retardant properties of poly(1,3,4-oxadiazole)s (POD) and poly(m-phenylene isophthalamide) (PMIA) fibers // *Fibers Polym.* 2017. Vol. 18, № 8. P. 1421–1430.
20. Avagimova N. et al. Mixed Matrix Membranes Based on Polyamide/Montmorillonite for Pervaporation of Methanol–Toluene Mixture // *Sep. Sci. Technol.* 2013. Vol. 48, № 17. P. 2513–2523.
21. Penkova A. V. et al. Polyamide Membranes Modified by Carbon Nanotubes: Application for Pervaporation // *Sep. Sci. Technol.* 2009. Vol. 45, № 1. P. 35–41.
22. Avagimova N. V., Toikka A.M., Polotskaya G.A. Nanodiamond-modified polyamide evaporation membranes for separating methanol-methyl acetate mixtures // *Pet. Chem.* 2015. Vol. 55, № 4. P. 276–282.
23. Penkova A.V., Pientka Z., Polotskaya G.A. MWCNT/poly(phenylene isophthalamide) nanocomposite membranes for pervaporation of organic mixtures // *Fullerenes Nanotub. Carbon Nanostructures.* 2011. Vol. 19, № 1–2.
24. Penkova A. V. et al. Structure and pervaporation properties of poly(phenylene- Iso-phthalamide) membranes modified by fullerene C60 // *Macromol. Mater. Eng.* 2009. Vol. 294, № 6–7. P. 432–440.

25. Polotskaya G.A. et al. Polymer membranes modified by fullerene C60 for pervaporation of organic mixtures // Desalin. Water Treat. 2010. Vol. 14, № 1–3.
26. Marquez J.A.D. et al. Application of cosolvent-assisted interfacial polymerization technique to fabricate thin-film composite polyamide pervaporation membranes with PVDF hollow fiber as support // J. Memb. Sci. 2018. Vol. 564. P. 722–731.
27. Ang M.B.M.Y. et al. Ultraviolet-initiated graft polymerization of acrylic acid onto thin-film polyamide surface for improved ethanol dehydration performance of pervaporation membranes // Sep. Purif. Technol. 2020. Vol. 235.
28. Fathizadeh M. et al. Preparation and characterization of thin film nanocomposite membrane for pervaporative dehydration of aqueous alcohol solutions // Desalination. 2013. Vol. 314. P. 20–27.
29. 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. Memb. Sci. 2014. Vol. 458. P. 47–57.
30. Chan W.H. et al. Water-alcohol separation by pervaporation through poly(amide-sulfonamide)s (PASAs) membranes // J. Appl. Polym. Sci. 1997. Vol. 65, № 6. P. 1113–1119.
31. Wang Y.C. et al. Polyamide/SDS-clay hybrid nanocomposite membrane application to water-ethanol mixture pervaporation separation // J. Memb. Sci. 2004. Vol. 239, № 2. P. 219–226.
32. Chao W.C. et al. Correlating the microstructure of novel polyamide thin-film composite membranes with ethanol dehydration performances // Polymer (Guildf). 2013. Vol. 54, № 4. P. 1381–1387.
33. Zuo J., Wang Y., Chung T.S. Novel organic-inorganic thin film composite membranes with separation performance surpassing ceramic membranes for isopropanol dehydration // J. Memb. Sci. 2013. Vol. 433. P. 60–71.
34. Tsai H.A. et al. Preparation of polyamide/polyacrylonitrile composite hollow fiber membrane by synchronous procedure of spinning and interfacial polymerization // J. Memb. Sci. 2018. Vol. 551. P. 261–272.
35. Cheng C. et al. Integrated polyamide thin-film nanofibrous composite membrane regulated by functionalized interlayer for efficient water/isopropanol separation // J. Memb. Sci. 2018. Vol. 553. P. 70–81.

36. Cheng C. et al. Enhanced pervaporation performance of polyamide membrane with synergistic effect of porous nanofibrous support and trace graphene oxide lamellae // *Chem. Eng. Sci.* 2019. Vol. 196. P. 265–276.
37. Liu X.W. et al. High-performance polyamide/ceramic hollow fiber TFC membranes with TiO₂ interlayer for pervaporation dehydration of isopropanol solution // *J. Memb. Sci.* 2019. Vol. 576, № January. P. 26–35.
38. Huang S.H. et al. Study on characterization and pervaporation performance of interfacially polymerized polyamide thin-film composite membranes for dehydrating tetrahydrofuran // *J. Memb. Sci.* Elsevier, 2014. Vol. 470. P. 411–420.
39. Chao W.C. et al. Novel interfacially-polymerized polyamide thin-film composite membranes: Studies on characterization, pervaporation, and positron annihilation spectroscopy // *Polymer (Guildf).* 2011. Vol. 52, № 11. P. 2414–2421.
40. Xu J., Gao C., Feng X. Thin-film-composite membranes comprising of self-assembled polyelectrolytes for separation of water from ethylene glycol by pervaporation // *J. Memb. Sci.* 2010. Vol. 352, № 1–2. P. 197–204.
41. Zhang Y., Rhim J.W., Feng X. Improving the stability of layer-by-layer self-assembled membranes for dehydration of alcohol and diol // *J. Memb. Sci.* 2013. Vol. 444. P. 22–31.
42. Wu D. et al. Thin film composite membranes comprising of polyamide and polydopamine for dehydration of ethylene glycol by pervaporation // *J. Memb. Sci.* 2015. Vol. 493. P. 622–635.
43. An Q.F. et al. Microstructural characterization and evaluation of pervaporation performance of thin-film composite membranes fabricated through interfacial polymerization on hydrolyzed polyacrylonitrile substrate // *J. Memb. Sci.* 2019. Vol. 583. P. 31–39.
44. Zhang Y. et al. Thin-film composite membranes with modified polyvinylidene fluoride substrate for ethanol dehydration via pervaporation // *Chem. Eng. Sci.* 2014. Vol. 118. P. 173–183.
45. Sun H. et al. Novel thin-film composite pervaporation membrane with controllable crosslinking degree for enhanced water/alcohol separation performance // *Sep. Purif. Technol.* 2020. Vol. 234. P. 116027.
46. Lee Y.M., Nam S.Y., Kim J.H. Pervaporation of water-ethanol through poly(vinyl

- alcohol)/chitosan blend membrane // Polym. Bull. 1992. Vol. 29, № 3–4. P. 423–429.
47. Yamasaki A. et al. Pervaporation of ethanol/water through a poly(vinyl alcohol)/cyclodextrin (PVA/CD) membrane // J. Memb. Sci. 1994. Vol. 89, № 1–2. P. 111–117.
 48. Wu L.G., Zhu C.L., Liu M. Study of a new pervaporation membrane Part I. Preparation and characteristics of the new membrane // J. Memb. Sci. 1994. Vol. 90, № 3. P. 199–205.
 49. Chiang W. -Y, Hu C. -M. Separation of liquid mixtures by using polymer membranes. I. Water–alcohol separation by pervaporation through PVA-g-MMA/MA membrane // J. Appl. Polym. Sci. 1991. Vol. 43, № 11. P. 2005–2012.
 50. Yoshikawa M. et al. Selective separation of water from water–ethanol solution through quaternized poly(4-vinylpyridine-co-acrylonitrile) membranes by pervaporation technique // Journal of Applied Polymer Science. 1987. Vol. 34, № 4. P. 1777–1777.
 51. Fu H., Jia L., Xu J. Studies on the sulfonation of poly(phenylene oxide) (PPO) and permeation behavior of gases and water vapor through sulfonated PPO membranes. II. Permeation behavior of gases and water vapor through sulfonated PPO membranes // J. Appl. Polym. Sci. 1994. Vol. 51, № 8. P. 1405–1409.
 52. Young M.L., Boo K.O. Pervaporation of water-acetic acid mixture through poly (4-vinylpyridine-co-acrylonitrile) membrane // J. Memb. Sci. 1993. Vol. 85, № 1. P. 13–20.
 53. Carretta N., Tricoli V., Picchioni F. Ionomeric membranes based on partially sulfonated poly(styrene): Synthesis, proton conduction and methanol permeation // J. Memb. Sci. 2000. Vol. 166, № 2. P. 189–197.
 54. Byun I.S., Kim I.C., Seo J.W. Pervaporation behavior of asymmetric sulfonated polysulfones and sulfonated poly(ether sulfone) membranes // J. Appl. Polym. Sci. 2000. Vol. 76, № 6. P. 787–798.
 55. Zhang S., Driol E. Pervaporation Membranes // Sep. Sci. Technol. 1995. Vol. 30, № 1. P. 1–31.
 56. Bolto B., Hoang M., Xie Z. A review of membrane selection for the dehydration of aqueous ethanol by pervaporation // Chem. Eng. Process. Process Intensif. 2011.

- Vol. 50, № 3. P. 227–235.
57. Zhao X. et al. Polymer-supported nanocomposites for environmental application: A review // *Chem. Eng. J.* 2011. Vol. 170, № 2. P. 381–394.
 58. Baker R.W. *Membrane Technology in the Chemical Industry: Future Directions // Membrane Technology: in the Chemical Industry*, Second, Revised and Extended Edition. 2006. P. 305–335.
 59. Yave W. The improved pervaporation PERVAP membranes // *Filtr. Sep.* Elsevier Ltd, 2017. Vol. 54, № 3. P. 14–15.
 60. Malekpour A., Mostajeran B., Koohmarch G.A. Pervaporation dehydration of binary and ternary mixtures of acetone, isopropanol and water using polyvinyl alcohol/zeolite membranes // *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 2017. Vol. 118. P. 47–53.
 61. Chaudhri S.G., Chaudhari J.C., Singh P.S. Fabrication of efficient pervaporation desalination membrane by reinforcement of poly(vinyl alcohol)-silica film on porous polysulfone hollow fiber // *J. Appl. Polym. Sci.* 2018. Vol. 135, № 3.
 62. Khazaei A. et al. Pervaporation of toluene and iso-octane through poly(vinyl alcohol)/graphene oxide nanoplate mixed matrix membranes: Comparison of crosslinked and noncrosslinked membranes // *J. Appl. Polym. Sci.* 2018. Vol. 135, № 7.
 63. Xia L.L., Li C.L., Wang Y. In-situ crosslinked PVA/organosilica hybrid membranes for pervaporation separations // *J. Memb. Sci.* Elsevier, 2016. Vol. 498. P. 263–275.
 64. Xie Z. et al. Effect of heat treatment on pervaporation separation of aqueous salt solution using hybrid PVA/MA/TEOS membrane // *Sep. Purif. Technol.* 2014. Vol. 127. P. 10–17.
 65. Chen J.H. et al. Dehydration of acetic acid by pervaporation using SPEK-C/PVA blend membranes // *J. Memb. Sci.* 2008. Vol. 320, № 1–2. P. 416–422.
 66. Bolto B. et al. Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes // *Prog. Polym. Sci.* 2009. Vol. 34, № 9. P. 969–981.
 67. Alghezawi N. et al. Separation of acetic acid-water mixtures through acrylonitrile grafted poly(vinyl alcohol) membranes by pervaporation // *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 2005. Vol. 44, № 1. P. 51–58.
 68. Razavi S., Sabetghadam A., Mohammadi T. Dehydration of isopropanol by PVA-

- APTEOS/TEOS nanocomposite membranes // Chem. Eng. Res. Des. Institution of Chemical Engineers, 2011. Vol. 89, № 2. P. 148–155.
69. Wang X. et al. High performance ultrafiltration composite membranes based on poly(vinyl alcohol) hydrogel coating on crosslinked nanofibrous poly(vinyl alcohol) scaffold // J. Memb. Sci. 2006. Vol. 278, № 1–2. P. 261–268.
 70. Chiang W.Y., Lin Y.H. Properties of modified poly(vinyl alcohol) membranes prepared by the grafting of new polyelectrolyte copolymers for water-ethanol mixture separation // J. Appl. Polym. Sci. 2002. Vol. 86, № 11. P. 2854–2859.
 71. Sabourian P., Frounchi M., Dadbin S. Polyvinyl alcohol and polyvinyl alcohol/polyvinyl pyrrolidone biomedical foams crosslinked by gamma irradiation // J. Cell. Plast. 2017. Vol. 53, № 4. P. 359–372.
 72. Hickey A.S., Peppas N.A. Mesh size and diffusive characteristics of semicrystalline poly(vinyl alcohol) membranes prepared by freezing/thawing techniques // J. Memb. Sci. 1995. Vol. 107, № 3. P. 229–237.
 73. Ahmad A.L., Yusuf N.M., Ooi B.S. Preparation and modification of poly (vinyl) alcohol membrane: Effect of crosslinking time towards its morphology // Desalination. 2012. Vol. 287. P. 35–40.
 74. Yeom C.K., Lee K.H. Pervaporation separation of water-acetic acid mixtures through poly(vinyl alcohol) membranes crosslinked with glutaraldehyde // J. Memb. Sci. 1996. Vol. 109, № 2. P. 257–265.
 75. Hyder M.N., Huang R.Y.M., Chen P. Correlation of physicochemical characteristics with pervaporation performance of poly(vinyl alcohol) membranes // J. Memb. Sci. 2006. Vol. 283, № 1–2. P. 281–290.
 76. Praptowidodo V.S. Influence of swelling on water transport through PVA-based membrane. 2005. Vol. 739. P. 207–212.
 77. Burshe M.C. et al. Separation Sorption and permeation of binary water-alcohol systems through PVA membranes crosslinked with multifunctional crosslinking agents. 1997. Vol. 12. P. 145–156.
 78. Xu S. et al. Properties and pervaporation performance of poly(vinyl alcohol) membranes crosslinked with various dianhydrides // J. Appl. Polym. Sci. 2018. Vol. 135, № 17.
 79. Wang L. et al. Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes for separation of dimethyl

- carbonate/methanol mixtures by pervaporation // Chem. Eng. J. 2009. Vol. 146, № 1. P. 71–78.
80. Srinivasa Rao P. et al. Separation of acetic acid/water mixtures by pervaporation through poly (vinyl alcohol)-sodium alginate blend membranes // Sep. Sci. Technol. 2006. Vol. 41, № 5. P. 979–999.
81. Amirilargani M., Sadatnia B. Poly(vinyl alcohol)/zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-8) mixed matrix membranes for pervaporation dehydration of isopropanol // J. Memb. Sci. 2014. Vol. 469. P. 1–10.
82. Teli S.B. et al. Chitosan/Gelatin blend membranes for pervaporation dehydration of 1,4-dioxane // Sep. Sci. Technol. 2009. Vol. 44, № 13. P. 3202–3223.
83. Kong Y. et al. Studies on polyethylene glycol/polyethersulfone composite membranes for FCC gasoline desulphurization by pervaporation // Eur. Polym. J. 2008. Vol. 44, № 10. P. 3335–3343.
84. Adoor S.G. et al. Mixed matrix membranes of sodium alginate and poly(vinyl alcohol) for pervaporation dehydration of isopropanol at different temperatures // Polymer (Guildf). 2007. Vol. 48, № 18. P. 5417–5430.
85. Teli S.B. et al. Mixed matrix membranes of poly(vinyl alcohol) loaded with phosphomolybdic heteropolyacid for the pervaporation separation of water-isopropanol mixtures // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 2007. Vol. 301, № 1–3. P. 55–62.
86. Gao Z., Yue Y., Li W. Application of zeolite-filled pervaporation membrane // Zeolites. 1996. Vol. 16, № 1. P. 70–74.
87. Kurkuri M.D., Toti U.S., Aminabhavi T.M. Syntheses and characterization of blend membranes of sodium alginate and poly(vinyl alcohol) for the pervaporation separation of water + isopropanol mixtures // J. Appl. Polym. Sci. 2002. Vol. 86, № 14. P. 3642–3651.
88. Kurkuri M.D., Aminabhavi T.M. Pervaporation separation of water and dioxane mixtures with sodium alginate-g-polyacrylamide copolymeric membranes // J. Appl. Polym. Sci. 2003. Vol. 89, № 2. P. 300–305.
89. Sabetghadam A., Mohammadi T. PVA-APTEOS/TEOS hybrid Sol-Gel pervaporation membrane for dehydration of ethanol // Compos. Interfaces. 2010. Vol. 17, № 2–3. P. 223–228.

90. Anti-trade-off in dehydration of ethanol by novel PVA/APTEOS hybrid membranes // J. Memb. Sci. Elsevier, 2007. Vol. 287, № 2. P. 237–245.
91. Sabetghadam A., Mohammadi T. Effect of annealing temperature and time on structure and performance of poly(vinyl)alcohol nanocomposite membranes // Polym. Eng. Sci. 2010. Vol. 50, № 12. P. 2392–2399.
92. Kittur A.A. et al. Pervaporation separation of water-isopropanol mixtures using ZSM-5 zeolite incorporated poly(vinyl alcohol) membranes // J. Appl. Polym. Sci. 2003. Vol. 90, № 9. P. 2441–2448.
93. Choi S.Y. et al. Polydopamine-modified halloysite nanotube-incorporated polyvinyl alcohol membrane for pervaporation of water-isopropanol mixture // J. Ind. Eng. Chem. 2022. Vol. 105. P. 158–170.
94. Park H.C. et al. Separation of MTBE—Methanol Mixtures by Pervaporation // Sep. Sci. Technol. 1995. Vol. 30, № 3. P. 419–433.
95. Mali M.G. et al. Pervaporation separation of isopropanol-water mixtures using mixed matrix blend membranes of poly(vinyl alcohol)/poly(vinyl pyrrolidone) loaded with phosphomolybdic acid // J. Appl. Polym. Sci. 2011. Vol. 121, № 2. P. 711–719.
96. Nguyen T.Q. et al. Synthesis of membranes for the dehydration of water-acetic acid mixtures by pervaporation, 1. Polymer material selection // Die Makromol. Chemie. 1987. Vol. 188, № 8. P. 1973–1984.
97. Huang R.Y.M., Rhim J.W. Modification of poly(vinyl alcohol) using maleic acid and its application to the separation of acetic acid-water mixtures by the pervaporation technique // Polym. Int. John Wiley & Sons, Ltd, 1993. Vol. 30, № 1. P. 129–135.
98. Wang X.P. Modified alginate composite membranes for the dehydration of acetic acid // J. Memb. Sci. 2000. Vol. 170, № 1. P. 71–79.
99. Aminabhavi T.M., Naik H.G. Synthesis of graft copolymeric membranes of poly(vinyl alcohol) and polyacrylamide for the pervaporation separation of water/acetic acid mixtures // J. Appl. Polym. Sci. Wiley Periodicals, Inc., 2002. Vol. 83, № 2. P. 244–258.
100. Penkova A. V. et al. Transport properties of cross-linked fullerenol-PVA membranes // Carbon N. Y. 2014. Vol. 76. P. 446–450.

101. Premakshi H.G. et al. Enhancement of pervaporation performance of composite membranes through in situ generation of silver nanoparticles in poly(vinyl alcohol) matrix // *J. Appl. Polym. Sci.* 2015. Vol. 132, № 2.
102. Asvadi F., Raisi A., Aroujalian A. Preparation of multi-layer pervaporation membrane by electro-spraying of nano zeolite X // *Microporous Mesoporous Mater.* 2017. Vol. 251. P. 135–145.
103. Wang J. et al. Graphitic carbon nitride nanosheets embedded in poly(vinyl alcohol) nanocomposite membranes for ethanol dehydration via pervaporation // *Sep. Purif. Technol.* 2017. Vol. 188. P. 24–37.
104. Zhang H., Wang Y. Poly(vinyl alcohol)/ZIF-8-NH₂ mixed matrix membranes for ethanol dehydration via pervaporation // *AIChE J.* 2016. Vol. 62, № 5. P. 1728–1739.
105. Ravindra S. et al. Performance enhancement of the poly (vinyl alcohol) (PVA) by activated natural clay clinoptilolite for pervaporation separation of aqueous–organic mixtures // *Desalin. Water Treat.* 2016. Vol. 57, № 11. P. 4920–4934.
106. Penkova A. V. et al. Novel mixed-matrix membranes based on polyvinyl alcohol modified by carboxyfullerene for pervaporation dehydration // *Sep. Purif. Technol.* Elsevier, 2018. Vol. 204. P. 1–12.
107. Kim K.J. et al. Pervaporation separation of aqueous organic mixtures through sulfated zirconia-poly(vinyl alcohol) membrane // *J. Appl. Polym. Sci.* 2001. Vol. 79, № 8. P. 1450–1455.
108. Peng F. et al. Pervaporation of benzene/cyclohexane mixtures through poly(vinyl alcohol) membranes with and without β-cyclodextrin // *Desalination*. 2006. Vol. 193, № 1–3. P. 182–192.
109. Peng F., Hu C., Jiang Z. Novel ploy(vinyl alcohol)/carbon nanotube hybrid membranes for pervaporation separation of benzene/cyclohexane mixtures // *J. Memb. Sci.* 2007. Vol. 297, № 1–2. P. 236–242.
110. Park C.K. et al. Separation of benzene/cyclohexane by pervaporation through chelate poly(vinyl alcohol)/poly(allyl amine) blend membrane // *Polym. Bull.* 1994. Vol. 33, № 5. P. 591–598.
111. Lu L. et al. Poly(vinyl alcohol)/chitosan blend membranes for pervaporation of benzene/cyclohexane mixtures // *J. Appl. Polym. Sci.* 2006. Vol. 101, № 1. P. 167–

- 173.
112. Peng F. et al. Organic - Inorganic hybrid membranes with simultaneously enhanced flux and selectivity // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2007. Vol. 46, № 8. P. 2544–2549.
 113. Banerjee A., Ray S.K. Synthesis of novel composite membranes by in-situ intercalative emulsion polymerization for separation of aromatic-aliphatic mixtures by pervaporation // J. Memb. Sci. 2020. Vol. 597.
 114. Salt Y. et al. Pervaporation separation of ethylacetate-water mixtures through a crosslinked poly(vinylalcohol) membrane // Vacuum. 2005. Vol. 79, № 3–4. P. 215–220.
 115. Yuan H.K., Zhou Y., Ren J. Pervaporation dehydration of ethyl acetate aqueous solution using the doubly modified polyvinyl alcohol (PVA) composite membrane // Polym. Bull. 2014. Vol. 71, № 10. P. 2571–2590.
 116. Xia S. et al. Dehydration of ethyl acetate-water mixtures using PVA/ceramic composite pervaporation membrane // Sep. Purif. Technol. 2011. Vol. 77, № 1. P. 53–59.
 117. Sun H. et al. PVA/SO₄²⁻-AAO difunctional catalytic-pervaporation membranes: Preparation and characterization // Sep. Purif. Technol. 2020. Vol. 241.
 118. Lim Y.P., Mohammad A.W. Physicochemical Properties of Mammalian Gelatin in Relation to Membrane Process Requirement // Food Bioprocess Technol. 2011. Vol. 4, № 2. P. 304–311.
 119. Daufin G. et al. Recent and emerging applications of membrane processes in the food and dairy industry // Food Bioprod. Process. Trans. Inst. Chem. Eng. Part C. 2001. Vol. 79, № 2. P. 89–102.
 120. Jönsson A.S., Trägårdh G. Ultrafiltration applications // Desalination. 1990. Vol. 77, № C. P. 135–179.
 121. Lonsdale H.K. The growth of membrane technology // Journal of Membrane Science. 1982. Vol. 10, № 2–3. P. 81–181.
 122. Ma X. et al. Enhancing the antifouling property of polyethersulfone ultrafiltration membranes through surface adsorption-crosslinking of poly(vinyl alcohol) // J. Memb. Sci. 2007. Vol. 300, № 1–2. P. 71–78.
 123. Le-Clech P., Chen V., Fane T.A.G. Fouling in membrane bioreactors used in

- wastewater treatment // Journal of Membrane Science. 2006. Vol. 284, № 1–2. P. 17–53.
124. Petrus H.B. et al. Enzymatic cleaning of ultrafiltration membranes fouled by protein mixture solutions // J. Memb. Sci. 2008. Vol. 325, № 2. P. 783–792.
 125. Al-Amoudi A., Lovitt R.W. Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency // Journal of Membrane Science. 2007. Vol. 303, № 1–2. P. 4–28.
 126. Su Y.L. et al. Preparation of antifouling ultrafiltration membranes with poly(ethylene glycol)-graft-polyacrylonitrile copolymers // J. Memb. Sci. 2009. Vol. 329, № 1–2. P. 246–252.
 127. Taniguchi M., Belfort G. Low protein fouling synthetic membranes by UV-assisted surface grafting modification: Varying monomer type // J. Memb. Sci. 2004. Vol. 231, № 1–2. P. 147–157.
 128. Rahimpour A. Preparation and modification of nano-porous polyimide (PI) membranes by UV photo-grafting process: Ultrafiltration and nanofiltration performance // Korean J. Chem. Eng. 2011. Vol. 28, № 1. P. 261–266.
 129. Kaeselev B., Pieracci J., Belfort G. Photoinduced grafting of ultrafiltration membranes: Comparison of poly(ether sulfone) and poly(sulfone) // J. Memb. Sci. 2001. Vol. 194, № 2. P. 245–261.
 130. Chiang Y.C. et al. Sulfofobetaine-grafted poly(vinylidene fluoride) ultrafiltration membranes exhibit excellent antifouling property // J. Memb. Sci. 2009. Vol. 339, № 1–2. P. 151–159.
 131. Ju H. et al. Preparation and characterization of crosslinked poly(ethylene glycol) diacrylate hydrogels as fouling-resistant membrane coating materials // J. Memb. Sci. 2009. Vol. 330, № 1–2. P. 180–188.
 132. Hatakeyama E.S. et al. New protein-resistant coatings for water filtration membranes based on quaternary ammonium and phosphonium polymers // J. Memb. Sci. 2009. Vol. 330, № 1–2. P. 104–116.
 133. Yamagishi H., Crivello J. V., Belfort G. Evaluation of photochemically modified poly (arylsulfone) ultrafiltration membranes // J. Memb. Sci. 1995. Vol. 105, № 3. P. 249–259.
 134. Su Y. et al. Modification of polyethersulfone ultrafiltration membranes with

- phosphorylcholine copolymer can remarkably improve the antifouling and permeation properties // J. Memb. Sci. 2008. Vol. 322, № 1. P. 171–177.
135. Zhao W. et al. Fabrication of antifouling polyethersulfone ultrafiltration membranes using Pluronic F127 as both surface modifier and pore-forming agent // J. Memb. Sci. 2008. Vol. 318, № 1–2. P. 405–412.
 136. Razmjou A., Mansouri J., Chen V. The effects of mechanical and chemical modification of TiO₂ nanoparticles on the surface chemistry, structure and fouling performance of PES ultrafiltration membranes // J. Memb. Sci. 2011. Vol. 378, № 1–2. P. 73–84.
 137. Lee S.Y. et al. Silver nanoparticles immobilized on thin film composite polyamide membrane: characterization, nanofiltration, antifouling properties // Polym. Adv. Technol. John Wiley & Sons, Ltd., 2007. Vol. 18, № 7. P. 562–568.
 138. Van Reis R. et al. High-performance tangential flow filtration using charged membranes // J. Memb. Sci. 1999. Vol. 159, № 1–2. P. 133–142.
 139. Nakao S. et al. Separation of proteins by charged ultrafiltration membranes // Desalination. 1988. Vol. 70, № 1–3. P. 191–205.
 140. Shen J. nan et al. Purification and concentration of collagen by charged ultrafiltration membrane of hydrophilic polyacrylonitrile blend // Sep. Purif. Technol. 2009. Vol. 66, № 2. P. 257–262.
 141. Lin S.Y., Suen S.Y. Protein separation using plate-and-frame modules with ion-exchange membranes // J. Memb. Sci. 2002. Vol. 204, № 1–2. P. 37–51.
 142. Ahmad A.L. et al. Recent development in additives modifications of polyethersulfone membrane for flux enhancement // Chemical Engineering Journal. 2013. Vol. 223. P. 246–267.
 143. Munari S. et al. Preparation of ultrafiltration membranes. State of the art // Desalination. 1990. Vol. 77, № C. P. 85–100.
 144. Reid C.E., Breton E.J. Water and ion flow across cellulosic membranes // J. Appl. Polym. Sci. 1959. Vol. 1, № 2. P. 133–143.
 145. Nunes S.P., Peinemann K.V. Membrane Technology: in the Chemical Industry // Membrane Technology: in the Chemical Industry. 2006. 1–340 p.
 146. Mohanty K., Purkait M.K. Membrane technologies and applications // Membrane Technologies and Applications. 2011. 1–485 p.

147. Lonsdale H.K. Synthetic Polymeric Membranes. A Structural Perspective // J. Memb. Sci. 1986. Vol. 26, № 3. P. 341–343.
148. Alspach B. et al. Microfiltration and ultrafiltration membranes for drinking water // J. / Am. Water Work. Assoc. 2008. Vol. 100, № 12. P. 84–97.
149. Ghosh A.K., Hoek E.M.V. Impacts of support membrane structure and chemistry on polyamide-polysulfone interfacial composite membranes // J. Memb. Sci. 2009. Vol. 336, № 1–2. P. 140–148.
150. Abu Tarboush B.J. et al. Preparation of thin-film-composite polyamide membranes for desalination using novel hydrophilic surface modifying macromolecules // J. Memb. Sci. 2008. Vol. 325, № 1. P. 166–175.
151. Nimmanpipug P., Tashiro K., Rangsiman O. Factors governing the three-dimensional hydrogen-bond network structure of poly(m-phenylene isophthalamide) and a series of its model compounds (4): Similarity in local conformation and packing structure between a complicated three-arm model compound and // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110, № 42. P. 20858–20864.
152. Tang C.Y., Chong T.H., Fane A.G. Colloidal interactions and fouling of NF and RO membranes: A review // Advances in Colloid and Interface Science. 2011. Vol. 164, № 1–2. P. 126–143.
153. Nikkola J. et al. Surface modification of thin film composite polyamide membrane using atomic layer deposition method // J. Memb. Sci. 2014. Vol. 450. P. 174–180.
154. Wan J.J. et al. Preparation and characterisation of graphene oxide-enhanced poly (m-phenylene isophthalamide) ultrafiltration membrane with excellent alkali resistance // Polym. Test. 2021. Vol. 95.
155. Pramila J. et al. Permeation characteristics of tailored poly (m-phenylene isophthalamide) ultrafiltration membranes and probing its efficacy on bovine serum albumin separation // Polym. Test. 2018. Vol. 67. P. 218–227.
156. Lin C.E. et al. Poly(m-phenylene isophthalamide) (PMIA): A potential polymer for breaking through the selectivity-permeability trade-off for ultrafiltration membranes // J. Memb. Sci. 2016. Vol. 518. P. 72–78.
157. Fane A.G. Membranes for water production and wastewater reuse // Desalination. 1996. Vol. 106, № 1–3. P. 1–9.
158. Bera A. et al. Anti-organic fouling and anti-biofouling poly(piperazineamide) thin

- film nanocomposite membranes for low pressure removal of heavy metal ions // J. Hazard. Mater. 2018. Vol. 343. P. 86–97.
159. Mehiguene K. et al. Influence of operating conditions on the retention of copper and cadmium in aqueous solutions by nanofiltration: Experimental results and modelling // Sep. Purif. Technol. 1999. Vol. 15, № 2. P. 181–187.
160. Bouranene S. et al. Influence of operating conditions on the rejection of cobalt and lead ions in aqueous solutions by a nanofiltration polyamide membrane // J. Memb. Sci. 2008. Vol. 325, № 1. P. 150–157.
161. Chaudhari L.B., Murthy Z.V.P. Separation of Cd and Ni from multicomponent aqueous solutions by nanofiltration and characterization of membrane using IT model // J. Hazard. Mater. 2010. Vol. 180, № 1–3. P. 309–315.
162. Murthy Z.V.P., Chaudhari L.B. Separation of binary heavy metals from aqueous solutions by nanofiltration and characterization of the membrane using Spiegler-Kedem model // Chem. Eng. J. 2009. Vol. 150, № 1. P. 181–187.
163. Murthy Z.V.P., Chaudhari L.B. Application of nanofiltration for the rejection of nickel ions from aqueous solutions and estimation of membrane transport parameters // J. Hazard. Mater. 2008. Vol. 160, № 1. P. 70–77.
164. Sayed S. et al. Optimum operation conditions of direct capillary nanofiltration for wastewater treatment // Desalination. 2007. Vol. 214, № 1–3. P. 215–226.
165. Frarès N. Ben, Taha S., Dorange G. Influence of the operating conditions on the elimination of zinc ions by nanofiltration // Desalination. 2005. Vol. 185, № 1–3. P. 245–253.
166. Mohammad A.W., Othaman R., Hilal N. Potential use of nanofiltration membranes in treatment of industrial wastewater from Ni-P electroless plating // Desalination. 2004. Vol. 168, № 1–3. P. 241–252.
167. Jakobs D., Baumgarten G. Nanofiltration of nitric acidic solutions from Picture Tube production // Desalination. 2002. Vol. 145, № 1–3. P. 65–68.
168. Peydayesh M., Mohammadi T., Nikouzad S.K. A positively charged composite loose nanofiltration membrane for water purification from heavy metals // J. Memb. Sci. 2020. Vol. 611.
169. Bandehali S. et al. New mixed matrix PEI nanofiltration membrane decorated by glycidyl-POSS functionalized graphene oxide nanoplates with enhanced separation

- and antifouling behaviour: Heavy metal ions removal // Sep. Purif. Technol. 2020.
170. Hoang M.T. et al. Fabrication of thin film nanocomposite nanofiltration membrane incorporated with cellulose nanocrystals for removal of Cu(II) and Pb(II) // Chem. Eng. Sci. 2020. Vol. 228.
171. Meuleman E.E.B. et al. EPDM as a selective membrane material in pervaporation // J. Memb. Sci. 2001. Vol. 188, № 2. P. 235–249.
172. Teixeira M.R., Rosa M.J., Nyström M. The role of membrane charge on nanofiltration performance // J. Memb. Sci. 2005. Vol. 265, № 1–2. P. 160–166.
173. Nasir A.M. et al. Adsorptive nanocomposite membranes for heavy metal remediation: Recent progresses and challenges // Chemosphere. 2019. Vol. 232. P. 96–112.
174. Schlesinger R. et al. Evaluation of alkali resistant nanofiltration membranes for the separation of hemicellulose from concentrated alkaline process liquors // Desalination. 2006. Vol. 192, № 1–3. P. 303–314.
175. Qin J. et al. Desalting and recovering naphthalenesulfonic acid from wastewater with concentrated bivalent salt by nanofiltration process // J. Memb. Sci. 2014. Vol. 468. P. 242–249.
176. Lee K.P. et al. PH stable thin film composite polyamine nanofiltration membranes by interfacial polymerisation // J. Memb. Sci. 2015. Vol. 478. P. 75–84.
177. Tajuddin M.H. et al. Incorporation of layered double hydroxide nanofillers in polyamide nanofiltration membrane for high performance of salts rejections // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2019. Vol. 97. P. 1–11.
178. Azarteimour F. et al. Anionic/Non-ionic surfactants in aqueous phase of thin film composite poly (paraphenylene terephthalamide) nanofiltration membranes // J. Membr. Sci. Res. 2017. Vol. 3, № 1. P. 13–21.
179. Mansourpanah Y., Madaeni S.S., Rahimpour A. Fabrication and development of interfacial polymerized thin-film composite nanofiltration membrane using different surfactants in organic phase; study of morphology and performance // J. Memb. Sci. 2009. Vol. 343, № 1–2. P. 219–228.
180. Misdan N. et al. Study on the thin film composite poly(piperazine-amide) nanofiltration membrane: Impacts of physicochemical properties of substrate on interfacial polymerization formation // Desalination. 2014. Vol. 344. P. 198–205.

181. Ang M.B.M.Y. et al. Correlating PSf support physicochemical properties with the formation of piperazine-based polyamide and evaluating the resultant nanofiltration membrane performance // *Polymers (Basel)*. 2017. Vol. 9, № 10.
182. Chiao Y.H. et al. Novel thin-film composite forward osmosis membrane using polyethylenimine and its impact on membrane performance // *Sep. Sci. Technol.* 2020. Vol. 55, № 3. P. 590–600.
183. Kong X. et al. Polyamide/PVC based composite hollow fiber nanofiltration membranes: Effect of substrate on properties and performance // *J. Memb. Sci.* 2016. Vol. 505. P. 231–240.
184. Mah K.H. et al. Optimisation of interfacial polymerization factors in thin-film composite (TFC) polyester nanofiltration (NF) membrane for separation of xylose from glucose // *Sep. Purif. Technol.* 2019. Vol. 209. P. 211–222.
185. Cheng J. et al. A novel polyester composite nanofiltration membrane formed by interfacial polymerization of pentaerythritol (PE) and trimesoyl chloride (TMC) // *Appl. Surf. Sci.* 2017. Vol. 416. P. 152–159.
186. He Y., Zhao D.L., Chung T.S. Na⁺ functionalized carbon quantum dot incorporated thin-film nanocomposite membranes for selenium and arsenic removal // *J. Memb. Sci.* 2018. Vol. 564. P. 483–491.
187. Xiao F. et al. Thin film nanocomposite membrane containing zeolitic imidazolate framework-8 via interfacial polymerization for highly permeable nanofiltration // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2018. Vol. 83. P. 159–167.
188. De Guzman M.R. et al. Choice of Apposite Dispersing Medium for Silica Nanoparticles Leading to Their Effective Embedment in Nanocomposite Nanofiltration Membranes // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. Vol. 58, № 38. P. 17937–17944.
189. Lee H.S. et al. Polyamide thin-film nanofiltration membranes containing TiO₂ nanoparticles // *Desalination*. 2008. Vol. 219, № 1–3. P. 48–56.
190. Chiao Y.H. et al. Zwitterion augmented polyamide membrane for improved forward osmosis performance with significant antifouling characteristics // *Sep. Purif. Technol.* 2019. Vol. 212. P. 316–325.
191. Jin J. et al. Taurine as an additive for improving the fouling resistance of nanofiltration composite membranes // *J. Appl. Polym. Sci.* 2015. Vol. 132, № 11.

192. Kong C. et al. Controlled synthesis of high performance polyamide membrane with thin dense layer for water desalination // *J. Memb. Sci.* 2010. Vol. 362, № 1–2. P. 76–80.
193. Ang M.B.M.Y. et al. Improved performance of thin-film nanofiltration membranes fabricated with the intervention of surfactants having different structures for water treatment // *Desalination*. 2020. Vol. 481.
194. Borjigin B. et al. Influence of incorporating beta zeolite nanoparticles on water permeability and ion selectivity of polyamide nanofiltration membranes // *J. Environ. Sci. (China)*. 2020. Vol. 98. P. 77–84.
195. Zhang H. et al. Enhanced removal efficiency of heavy metal ions by assembling phytic acid on polyamide nanofiltration membrane // *J. Memb. Sci.* 2021. Vol. 636. P. 119591.
196. Chiang Y.C. et al. Nanofiltration membranes synthesized from hyperbranched polyethyleneimine // *J. Memb. Sci.* 2009. Vol. 326, № 1. P. 19–26.
197. Zhao F.Y. et al. High-Flux Positively Charged Nanocomposite Nanofiltration Membranes Filled with Poly(dopamine) Modified Multiwall Carbon Nanotubes // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2016. Vol. 8, № 10. P. 6693–6700.
198. Wang H., Zhang Q., Zhang S. Positively charged nanofiltration membrane formed by interfacial polymerization of 3,3',5,5'-biphenyl tetraacyl chloride and piperazine on a poly(acrylonitrile) (PAN) support // *J. Memb. Sci.* 2011. Vol. 378, № 1–2. P. 243–249.
199. Jaeger W., Bohrisch J., Laschewsky A. Synthetic polymers with quaternary nitrogen atoms-Synthesis and structure of the most used type of cationic polyelectrolytes // *Progress in Polymer Science (Oxford)*. 2010. Vol. 35, № 5. P. 511–577.
200. Zhu W.P. et al. Poly(amidoamine) dendrimer (PAMAM) grafted on thin film composite (TFC) nanofiltration (NF) hollow fiber membranes for heavy metal removal // *J. Memb. Sci.* 2015. Vol. 487. P. 117–126.
201. Zhang Y. et al. Fabrication of a proton exchange membrane via blended sulfonimide functionalized polyamide // *J. Mater. Sci.* 2014. Vol. 49, № 9. P. 3442–3450.
202. Noel Jacob K. et al. Sulfonated polyethersulfone-based membranes for metal ion removal via a hybrid process // *J. Mater. Sci.* 2014. Vol. 49, № 1. P. 114–122.
203. Dmitrenko M. et al. Development and characterization of new pervaporation PVA

- membranes for the dehydration using bulk and surface modifications // Polymers (Basel). 2018. Vol. 10, № 6.
204. Semsarzadeh M.A., Ghalei B. Characterization and gas permeability of polyurethane and polyvinyl acetate blend membranes with polyethylene oxide-polypropylene oxide block copolymer // J. Memb. Sci. 2012. Vol. 401–402. P. 97–108.
 205. Chapman P.D. et al. Membranes for the dehydration of solvents by pervaporation // J. Memb. Sci. 2008. Vol. 318, № 1. P. 5–37.
 206. Loh C.H. et al. Fabrication of high performance polyethersulfone UF hollow fiber membranes using amphiphilic Pluronic block copolymers as pore-forming additives // J. Memb. Sci. 2011. Vol. 380, № 1–2. P. 114–123.
 207. MIYAZAKI S. et al. Percutaneous Absorption of Indomethacin from Pluronic F127 Gels in Rats // J. Pharm. Pharmacol. 1995. Vol. 47, № 6. P. 455–457.
 208. Schmolka I.R. Artificial skin I. Preparation and properties of pluronic F-127 gels for treatment of burns // J. Biomed. Mater. Res. 1972. Vol. 6, № 6. P. 571–582.
 209. Gilbert J.C. et al. Drug release from Pluronic F-127 gels // Int. J. Pharm. 1986. Vol. 32, № 2–3. P. 223–228.
 210. Batrakova E. V., Kabanov A. V. Pluronic block copolymers: Evolution of drug delivery concept from inert nanocarriers to biological response modifiers // Journal of Controlled Release. 2008. Vol. 130, № 2. P. 98–106.
 211. Susanto H., Ulbricht M. Characteristics, performance and stability of polyethersulfone ultrafiltration membranes prepared by phase separation method using different macromolecular additives // J. Memb. Sci. 2009. Vol. 327, № 1–2. P. 125–135.
 212. Smitha B. et al. Separation of organic-organic mixtures by pervaporation - A review // J. Memb. Sci. 2004. Vol. 241, № 1. P. 1–21.
 213. Li B. et al. Enhanced desulfurization performance and swelling resistance of asymmetric hydrophilic pervaporation membrane prepared through surface segregation technique // J. Memb. Sci. 2009. Vol. 326, № 2. P. 556–563.
 214. Raslan R., Mohammad A.W. Polysulfone/Pluronic F127 blend ultrafiltration membranes: Preparation and characterizations // J. Appl. Sci. 2010. Vol. 10, № 21. P. 2628–2632.
 215. Lv C. et al. Enhanced permeation performance of cellulose acetate ultrafiltration

- membrane by incorporation of Pluronic F127 // J. Memb. Sci. 2007. Vol. 294, № 1–2. P. 68–74.
216. Saraswathi M.S.A. et al. Separation of bovine serum albumin and humic acid contaminants from aqueous stream using tailored poly (amide imide) ultrafiltration membranes // J. Environ. Chem. Eng. 2018. Vol. 6, № 2. P. 1912–1917.
217. Liu B. et al. Low-cost antifouling PVC ultrafiltration membrane fabrication with Pluronic F 127: Effect of additives on properties and performance // Desalination. 2012. Vol. 307. P. 26–33.
218. Zhang Y. et al. Enhanced permeation and antifouling performance of polyvinyl chloride (PVC) blend Pluronic F127 ultrafiltration membrane by using salt coagulation bath (SCB) // J. Memb. Sci. 2018. Vol. 548. P. 32–41.
219. Li Q. et al. Spray assisted layer-by-layer assembled one-bilayer polyelectrolyte reverse osmosis membranes // J. Memb. Sci. 2018. Vol. 564. P. 501–507.
220. Wang Y.Q. et al. Pluronic polymers and polyethersulfone blend membranes with improved fouling-resistant ability and ultrafiltration performance // J. Memb. Sci. 2006. Vol. 283, № 1–2. P. 440–447.
221. Wang Y. et al. Improved permeation performance of Pluronic F127-polyethersulfone blend ultrafiltration membranes // J. Memb. Sci. 2006. Vol. 282, № 1–2. P. 44–51.
222. Wang Y.Q. et al. Remarkable reduction of irreversible fouling and improvement of the permeation properties of poly(ether sulfone) ultrafiltration membranes by blending with pluronic F127 // Langmuir. 2005. Vol. 21, № 25. P. 11856–11862.
223. Faneer K.A., Rohani R., Mohammad A.W. Influence of pluronic addition on polyethersulfone membrane for xylitol purification // Chem. Eng. Trans. 2017. Vol. 56. P. 1855–1860.
224. Venault A. et al. PEGylation of anti-biofouling polysulfone membranes via liquid- and vapor-induced phase separation processing // J. Memb. Sci. 2012. Vol. 403–404. P. 47–57.
225. Melbiah J.S.B., Nithya D., Mohan D. Surface modification of polyacrylonitrile ultrafiltration membranes using amphiphilic Pluronic F127/CaCO₃ nanoparticles for oil/water emulsion separation // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 2017. Vol. 516. P. 147–160.
226. Loh C.H., Wang R. Effects of additives and coagulant temperature on fabrication of

- high performance PVDF/Pluronic F127 blend hollow fiber membranes via nonsolvent induced phase separation // Chinese J. Chem. Eng. 2012. Vol. 20, № 1. P. 71–79.
227. Kanagaraj P. et al. Removal of BSA and HA Contaminants from Aqueous Solution Using Amphiphilic Triblock Copolymer Modified Poly(ether imide) UF Membrane and Their Fouling Behaviors // Ind. Eng. Chem. Res. 2015. Vol. 54, № 46. P. 11628–11634.
228. Qiu Y. et al. Effects of F127 on properties of PVB/F127 blend hollow fiber membrane via thermally induced phase separation // Chinese J. Chem. Eng. 2010. Vol. 18, № 2. P. 207–216.
229. Teli S.B. et al. Effects of amphiphilic pluronic F127 on the performance of PS/SPEEK blend ultrafiltration membrane: Characterization and antifouling study // J. Water Process Eng. 2017. Vol. 18. P. 176–184.
230. Venault A. et al. Formation mechanisms of low-biofouling PVDF/F127 membranes prepared by VIPS process // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2016. Vol. 62. P. 297–306.
231. Sueb M.S.M. et al. High-performance removal of acids and furans from wheat straw pretreatment liquid by diananofiltration // Sep. Sci. Technol. 2017. Vol. 52, № 11. P. 1901–1912.
232. Hoffmann C. et al. Surface modification of polysulfone membranes applied for a membrane reactor with immobilized alcohol dehydrogenase // Mater. Today Commun. 2018. Vol. 14. P. 160–168.
233. Ayyavoo J. et al. Protection of polymeric membranes with antifouling surfacing via surface modifications // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2016. Vol. 506. P. 190–201.
234. Faneer K.A., Rohani R., Mohammad A.W. Nanofiltration of Xylitol Mixed Solution Using Polyethersulfone Membrane in Presence of Silicon Dioxide Nanoparticles or Pluronic F127 Additives : A Comparative Study // Int. J. biomass Renew. 2016. Vol. 5, № 3. P. 21–26.
235. Zhang Y. et al. A feasible post-treatment of drying and rewetting for preparation of high-flux pluronic F127/polyethersulfone nanofiltration membranes // Ind. Eng. Chem. Res. 2011. Vol. 50, № 8. P. 4678–4685.
236. Gribanova E.V., Larionov M.I. APPLICATION OF CONTACT ANGLE

DEPENDENCE ON PH FOR ESTIMATION OF ACID-BASE PROPERTIES OF
OXIDE SURFACES // ВЕСТНИК САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА. СЕРИЯ 4. ФИЗИКА. ХИМИЯ. 2014. Vol. 1, № 59. P. 401–
407.

- 237. Penkova A. V. et al. Effect of Residual Solvent on Physicochemical Properties of Poly(Phenylene Isophthalamide) Membrane // Dry. Technol. 2011. Vol. 29, № 6. P. 633–641.
- 238. Dmitrenko M. et al. Development of Novel Membranes Based on Polyvinyl Alcohol Modified by Pluronic F127 for Pervaporation Dehydration of Isopropanol // Sustainability. 2022. Vol. 14, № 6. P. 3561.
- 239. Dmitrenko M.E. et al. The development and study of novel membrane materials based on polyphenylene isophthalamide - Pluronic F127 composite // Mater. Des. 2019. Vol. 165.
- 240. Kuptsov A.K., Zhizhin G.N. Fourier Raman and Fourier IR Spectra of Polymers // A Handb. (Fizmatlit, 2001). 2001.
- 241. Mirhosseini M.M., Haddadi-Asl V., Zargarian S.S. Fabrication and characterization of hydrophilic poly(ϵ -caprolactone)/pluronic P123 electrospun fibers // J. Appl. Polym. Sci. 2016. Vol. 133, № 17.
- 242. Liu R. et al. Investigation of the porosity distribution, permeability, and mechanical performance of pervious concretes // Processes. 2018. Vol. 6, № 7. P. 78.
- 243. Elahi S.H., Escobar I.C. Investigation of the effects of thickness and presence of pore formers on tailor-made ultrafiltration polysulfone membranes // ACS Symposium Series. 2011. Vol. 1078. P. 271–283.
- 244. Cukier R.I. Diffusion of Brownian Spheres in Semidilute Polymer Solutions // Macromolecules. 1984. Vol. 17, № 2. P. 252–255.
- 245. Nieman G.C., Robinson G.W. Rapid triplet excitation migration in organic crystals // The Journal of Chemical Physics. 1962. Vol. 37, № 9. 2150–2151 p.
- 246. McKelvey S.A., Koros W.J. Phase separation, vitrification, and the manifestation of macrovoids in polymeric asymmetric membranes // J. Memb. Sci. 1996. Vol. 112, № 1. P. 29–39.
- 247. Young T.H., Chen L.W. Pore formation mechanism of membranes from phase inversion process // Desalination. 1995. Vol. 103, № 3. P. 233–247.

248. Liu Y. et al. Preparation of layer-by-layer nanofiltration membranes by dynamic deposition and crosslinking // *Membranes* (Basel). 2019.
249. Saeki D. et al. Stabilization of layer-by-layer assembled nanofiltration membranes by crosslinking via amide bond formation and siloxane bond formation // *J. Memb. Sci.* 2013.
250. Liu C., Shi L., Wang R. Crosslinked layer-by-layer polyelectrolyte nanofiltration hollow fiber membrane for low-pressure water softening with the presence of SO₄²⁻ in feed water // *J. Memb. Sci.* 2015.
251. Wang J. et al. Evaluation of a novel polyamide-polyethylenimine nanofiltration membrane for wastewater treatment: Removal of Cu²⁺ ions // *Chem. Eng. J.* 2020. Vol. 392. P. 123769.
252. Schildknecht C.E. Polyvinyl alcohol, properties and applications, C. A. Finch, Wiley, New York, 1973. 622 pp. \$37.50 // *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 1974. Vol. 12, № 2. P. 105–106.
253. Gohil J.M., Bhattacharya A., Ray P. Studies On The Crosslinking Of Poly (Vinyl Alcohol) // *J. Polym. Res.* Springer Netherlands, 2006. Vol. 13, № 2. P. 161–169.
254. Wang J. et al. Preparation and characterization of chitosan-poly (vinyl alcohol)/ polyvinylidene fluoride hollow fiber composite membranes for pervaporation dehydration of isopropanol. 2015. Vol. 32, № 7. P. 1369–1376.
255. Rao K.S.V.K. et al. Blend membranes of chitosan and poly(vinyl alcohol) in pervaporation dehydration of isopropanol and tetrahydrofuran // *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. Vol. 103, № 3. P. 1918–1926.
256. Abdelrazek E.M., El Damrawi G., Al-Shahawy A. Some studies on calcium phosphate embedded in polyvinyl alcohol matrix before and after γ -irradiation // *Phys. B Condens. Matter.* 2010. Vol. 405, № 3. P. 808–816.
257. Omkaram I., Sreekanth Chakradhar R.P., Lakshmana Rao J. EPR, optical, infrared and Raman studies of VO₂⁺ ions in polyvinylalcohol films // *Phys. B Condens. Matter.* 2007. Vol. 388, № 1–2. P. 318–325.
258. Pirzada T. et al. Hybrid silica-PVA nanofibers via sol-gel electrospinning // *Langmuir.* 2012. Vol. 28, № 13. P. 5834–5844.
259. Abdelghany A.M., Abdelrazek E.M., Tarabiah A.E. Modeling and Physical Properties of Lead Sulphide/Polyvinyl Alcohol Nano-Composite // *Quantum Matter.*

2016. Vol. 5, № 2. P. 257–262.
260. Xie Z. et al. Sol-gel derived poly(vinyl alcohol)/maleic acid/silica hybrid membrane for desalination by pervaporation // J. Memb. Sci. 2011. Vol. 383, № 1–2. P. 96–103.