

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТОВ СОПОЛИИМИД/НАНОАЛМАЗЫ

© 2022 г. А. Ю. Пулялина^{а, *}, Н. С. Тянь^а, И. И. Файков^а, Г. А. Полоцкая^{а, b}, В. А. Ростовцева^а

^аФедеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Санкт-Петербургский Государственный Университет, Институт Химии, Санкт-Петербург, Россия

^bФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: a.pulyalina@spbu.ru

Поступила в редакцию 04.05.2022 г.

После доработки 31.05.2022 г.

Принята к публикации 09.06.2022 г.

В данной работе показана возможность формирования мембран асимметричной пористой структуры из композитов сополиимид/наноалмазы (соПИ/НА). Исследовано влияние наноалмазов, а также варьирования природы растворителя путем введения ионной жидкости, на структуру и термические свойства мембран с использованием методов рентгенофазового анализа, термогравиметрического анализа, сканирующей электронной микроскопии и ИК спектроскопии. Транспортные свойства мембран изучены в процессе ультраfiltrации водных растворов белков. Проведено исследование влияния добавок ионной жидкости на оптимизацию транспортных характеристик. Показано, что мембраны на основе композитов соПИ/НА обладают повышенной гидравлической производительностью: введение до 3 мас. % НА и использование ионной жидкости в качестве растворителя приводит к возрастанию производительности разделения по сравнению с мембраной на основе ПА до 600 л/м²ч · бар.

Ключевые слова: полимерные мембраны, ультраfiltrация, ионная жидкость, наноалмазы

DOI: 10.31857/S2218117222050091

ВВЕДЕНИЕ

Мембранные технологии обладают большими преимуществами перед традиционными методами разделения и эффективно используются для решения актуальных экологических и промышленных задач, что требует активной разработки функциональных мембранных материалов [1–3]. Ультраfiltrация (УФ) как метод разделения жидких смесей обладает рядом очевидных технологических достоинств, таких как простота применения, высокая скорость процесса, безреагентность, легкость масштабирования и др. [4–9]. В последнее время растет потребность к устойчивым для широкого круга растворителей мембранам, необходимым для извлечения растворителей в фармацевтической, нефтехимической и пищевой промышленности [10].

В настоящей работе исследуется мембрана на основе устойчивого к растворителям сополиимид Р84 – (BTDA-TDI/MDI), который обычно получают путем поликонденсации диангида 3,3'-4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты и смеси двух диаминов: мета-фенилендиамина (80%) и диаминодифенилметана (20%). Сополиимид Р84 (далее соПИ) является коммерчески доступным ароматическим сополиимидом, обладает хорошими механическими свойствами, химической стойкостью и низкой гидрофильностью. соПИ был широко исследован в качестве мембранного материала для газоразделения [11, 12], ультра- и наноfiltrации [13–15] и первапорации [16–18]. В этих мембранных процессах требуются мембраны с плотной структурой или мембраны с размером пор в диапазоне нанометров. В работе [19] исследованы ультраfiltrационные мембраны из соПИ, пористую структуру которых формировали методом инверсии фаз.

Обращают на себя внимание возможности регулирования транспортных свойств мембран, состоящих из диспергированных в полимерной матрице наночастиц: неорганических [20–22], углеродных [23, 24] или наночастицы другой природы [25, 26]. Наноалмазы (НА) или ультрадисперсные алмазы относятся к углеродным наночастицам (диаметр ~5 нм), обладают уникальными физико-химическими свойствами, большой и доступной поверхностью, содержащей функциональные группы, такие как –COOH, –OH, =C=O и др. [27, 28].

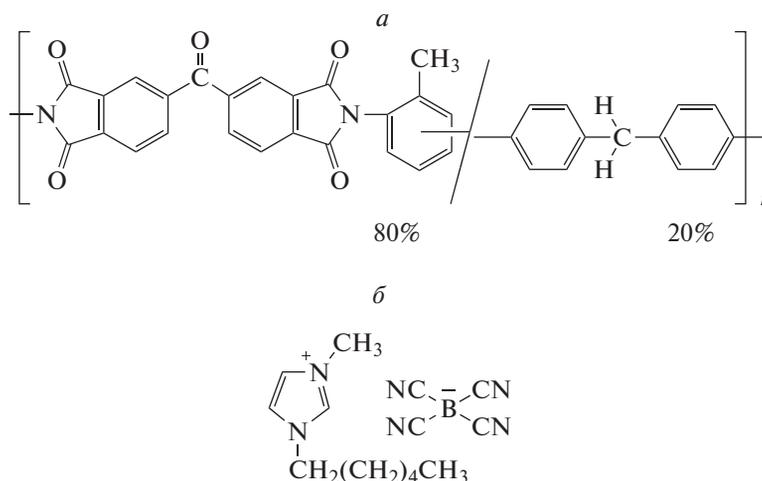


Рис. 1. Структура (а) сополиимида Р84 (соПИ) и (б) 1-гексил-3-метилимидазолия тетрацианобората (ИЖ).

Благодаря высокой поверхностной активности и способности образовывать ковалентные связи с полимерами, наноалмазы являются перспективными наполнителями. НА уже нашли применение в составе композитных мембран на основе поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксида) [29], где исследовали НА влияние на оптические, механические и транспортные свойства мембран в процессах газоразделения. Включение частиц НА в матрицу поли(*m*-фенилизофталамида) способствовало существенному улучшению транспортных свойств как в процессе газоразделения [30], так и при перапорационном разделении смеси метанола и метилацетата [31].

Внедрение наноалмазов в матрицу соПИ при создании плотных диффузионных мембран привело к еще более интересным результатам. В процессах газоразделения наблюдали повышение селективности при выделении водорода из газовых смесей, образующихся при паровом риформинге метана: H_2 , CO_2 и CH_4 [32]. Включение до 3 мас. % НА в матрицу соПИ способствовало увеличению производительности и фактора разделения при перапорационной очистке кислорода из азеотропной смеси этил-*трет*-бутиловый эфир/этанол [33].

Целью данной работы является использование композитов соПИ/НА для приготовления УФ асимметричных мембран; изучение структуры, проницаемости и термических свойств полученных мембран.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В работе были использован коммерческий сополиимид Р84 (соПИ) компании “HP Polymer

GmbH” (Австрия) (рис. 1а). Наноалмазы с плотностью 3 г/см^3 были получены детонационным синтезом и предоставлены СКТБ “Технолог” (Россия) [28]. Ионная жидкость 1-гексил-3-метилимидазолия тетрацианоборат (ИЖ) (рис. 1б) была приобретена у компании Merck (Германия). В качестве растворителя был использован *N*-метилпирролидоне (НМП) производства фирмы “Вектон” (Россия).

Приготовление мембран

Для приготовления композитов соПИ/НА, содержащих 1, 2 и 3 мас. % НА, порошки соПИ и НА тщательно смешивали в агатовой ступке в течение 1 ч. После чего порошок композита растворяли в НМП с концентрацией твердой фазы 15 мас. %. Для полной гомогенизации смеси использовали интенсивное перемешивание механической мешалкой в течение 1 ч при 80°C , а затем в ультразвуковой ванне при 40°C в течение 40 мин.

Асимметричные мембраны соПИ/НА были получены поливом растворов композитов на стеклянную подложку с использованием шелевой фильеры с толщиной зазора 0.2 мм. Затем стеклянную пластину сразу опускали в коагуляционную ванну, содержащую смесь вода/этанол (60/40 мас. %) в качестве осадителя, при комнатной температуре. Образующуюся мембрану выдерживали в осадителе в течение ~ 1 ч. для протекания процесса инверсии фаз.

Для изучения влияния природы растворителя на структуру и свойства асимметричных мембран была также приготовлена серия композитов соПИ/НА с использованием в качестве растворителя смеси ИЖ и НМП. Соотношение (соПИ/НА)/ИЖ/НМП в формовочном растворе со-

ставляло 15/15/70 мас. %, соответственно. Мембраны были получены по методике, описанной выше.

Сканирующая электронная микроскопия

Морфология мембран была изучена методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием растрового микроскопа Zeiss SUPRA 55VP (Германия). Для получения сколов мембран образцы были предварительно обработаны жидким азотом. Перед проведением испытаний поверхность образца покрывали слоем углерода с помощью катодного распыления с использованием установки Quorum 150 (Великобритания).

ИК-спектроскопия

Анализ состава мембран был проведен с помощью ИК-Фурье спектрометра Bruker Tensor 27 (США) с разрешением 1 см^{-1} в диапазоне $4000\text{--}500\text{ см}^{-1}$ при 25°C .

Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ образцов мембран проводили на дифрактометре D8 DISCOVER (США) с источником излучения CuKa с длиной волны 1.54 \AA . Сканирование производилось с шагом 0.058 в диапазоне от 5° до 50° .

Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический (ТГ) анализ проводили на термоанализаторе TG 209 F3 Iris Netzsch (Германия) с образцами массой $10\text{--}14\text{ мг}$ в условиях динамического повышения температуры от 30 до 450°C при потоке воздуха $50\text{ см}^3/\text{мин}$ со скоростью нагрева 10 град./мин .

Ультрафильтрация

Ультрафильтрационные эксперименты проводили в ячейке непроточного типа, снабженной мешалкой и изготовленной из нержавеющей стали, с диаметром мембраны 25 мм . Скорость перемешивания составляла $\sim 300\text{ об./мин}$, трансмембранное давление поддерживали на уровне $\sim 1\text{ атм}$. Количество фильтрата определяли с помощью аналитических весов.

Удельную производительность мембраны J ($\text{л м}^{-2}\text{ ч}^{-1}\text{ бар}^{-1}$) определяли как объем жидкости, прошедшей через единицу площади мембраны за единицу времени согласно формуле:

$$J_0 = \frac{V}{StP}, \quad (1)$$

Таблица 1. Белки для калибровки мембран

Белок	$M \times 10^{-3}$, г/моль	r_s , Å
Овальбумин	44.0	28.6
Бычий сывороточный альбумин (БСА)	67.0	34.0
γ -глобулин	160.0	46.5

M – молекулярная масса белка, r_s – Стоксов радиус молекулы белка.

где V – объем фильтрата, м^3 ; S – площадь поверхности мембраны, м^2 ; t – время, с; P – трансмембранное давление, бар.

Разделительные свойства мембран были исследованы в ходе ультрафильтрации растворов белков различной молекулярной массы (табл. 1) с концентрацией 1 г/л в фосфатном буфере ($\text{pH } 7$) в соответствии с методикой калибровки, описанной в [34].

Содержание белка в исходной смеси и пермеате определяли с использованием спектрофотометра ПЭ-5400УФ. Измерения проводились на длине волны 280 нм . Полученные данные использовали для расчета коэффициента задержания R согласно формуле:

$$R = 1 - C_p/C_0, \quad (2)$$

где C_p – концентрация белка в пермеате, C_0 – концентрация белка в исходной смеси.

Для оценки устойчивости мембран к загрязнению, вызванному возможной адсорбцией белков в ходе ультрафильтрации, после проведения процесса калибровки мембраны промывали фосфатным буфером в течение 10 мин при перемешивании. Затем повторно измеряли удельную производительность по воде (J_{0r}) и рассчитывали степень восстановления производительности (FRR) по формуле:

$$FRR = J_{0r}/J_0, \quad (3)$$

где J_0 – удельная производительность по воде до проведения калибровки мембраны белковыми растворами, J_{0r} – удельная производительность по воде после ультрафильтрации белков.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Транспортные свойства асимметричных мембран из чистого соПИ и его композитов с НА, исследованные в процессах ультрафильтрации, представлены на рис. 2 в виде зависимости от содержания НА в мембране соПИ/НА. На рис. 2а представлена зависимость производительности (J) по воде и по раствору БСА от содержания НА в мембране.

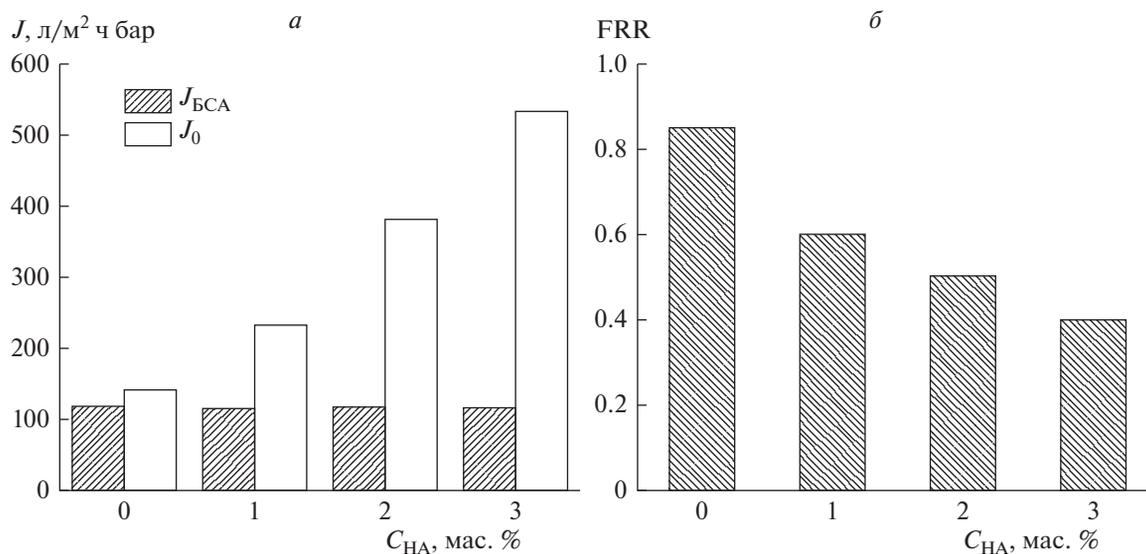


Рис. 2. Зависимость (а) проницаемости по воде (J_0) и по раствору БСА ($J_{БСА}$) и (б) степень восстановления проницаемости воды (FRR) от содержания НА в мембране соПИ/НА.

Производительность мембраны по воде увеличивается с ростом содержания в мембране до 3 мас. % НА. Для всех исследованных мембран производительность по раствору белка БСА существенно ниже таковой для воды. Основными источниками увеличения гидравлического сопротивления и, следовательно, уменьшения проницаемости считаются: концентрационная поляризация, образование слоя осадка на мембране и адсорбционная забивка. При прочих равных условиях последний процесс зависит, в основном, от химической структуры фильтруемых молекул и полимера мембраны. Именно адсорбционная забивка является основной причиной уменьшения потока в случае фильтрации белков и других гидрофильных соединений, согласно работе [35].

Предположение о том, что причиной снижения проницаемости в нашем случае является адсорбция белков на поверхности и в порах мембран, было проверено сравнением степени восстановления производительности после контакта с раствором БСА в условиях ультрафильтрации. На рис. 2б представлена степень восстановления производительности воды (FRR) в зависимости от содержания НА в мембране соПИ/НА. Мембрана соПИ/НА(1%) демонстрирует степень восстановления потока воды (FRR) порядка 0.6. Для мембраны из соПИ/НА(3%), производительность восстанавливается лишь на 0.4. Понижение значения FRR свидетельствует о том, что соПИ/НА(3%) мембрана сильно сорбирует белки в условиях ультрафильтрации. Следует отметить, что подобное поведение характерно для большинства известных полимерных мембран [36].

Для регулирования свойств полимерных мембран в процессе их изготовления можно использовать ионные жидкости (ИЖ) – органические соли, которые сохраняют жидкое состояние при комнатной температуре, обладают хорошими термическими и химическими свойствами [37]. В работе [38] показано, что использование 1-этил-3-метилимидазолия тетрафторбората в качестве добавки (до 17% ИЖ) к растворителю ДМФА при формировании УФ мембран из полиэфирсульфона приводит к существенному увеличению производительности при УФ водного раствора БСА и повышению степени восстановления потока.

В настоящей работе был использован этот подход с добавлением в формовочный раствор ионной жидкости 1-гексил-3-метилимидазолия тетрацианобората (ИЖ). На рис. 3 сравниваются производительность по воде (J_0) и степень восстановления производительности (FRR) для соПИ/НА мембран, а также для мембран соПИ/НА(ИЖ), приготовленных с использованием ИЖ.

В соПИ мембранах, модифицированных НА и приготовленных с использованием ИЖ, гидравлическая проницаемость заметно повышается, однако степень восстановления потока воды (FRR) уменьшается.

В воздействии ИЖ на транспортные характеристики УФ мембран нет четкой закономерности. Как отмечалось в работе [39] на примере целлюлозы и ацетата целлюлозы, влияние ИЖ зависит от типа полимеров. Добавки ИЖ (1-этил-3-метилимидазолий ацетат) до 50 мас. % к формовочному раствору 8 мас. % целлюлозы в ДМСО почти не влияют на структуру и свойства мембран. Однако аналогичные добавки ИЖ к раствору ацетата цел-

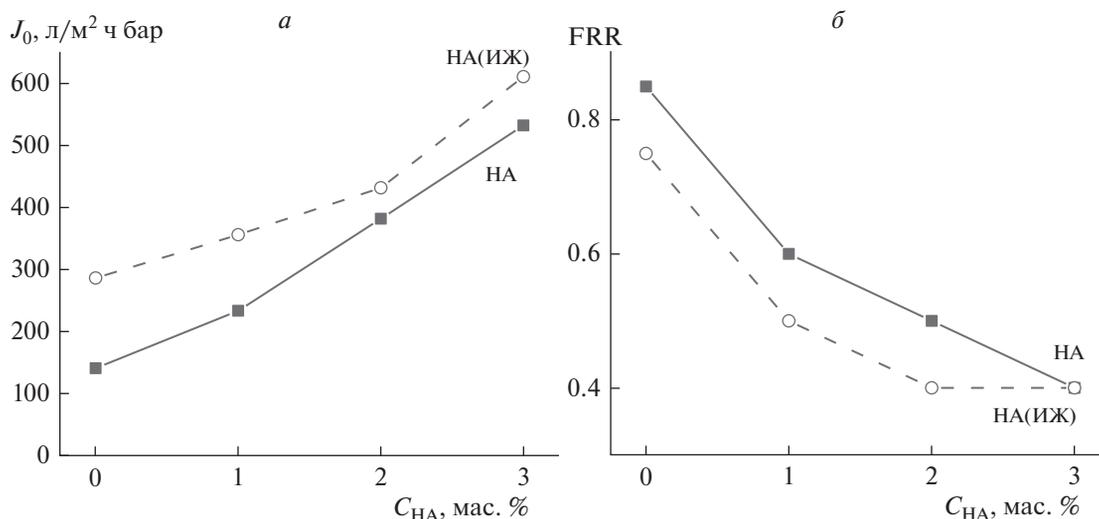


Рис. 3. Зависимость (а) проницаемости по воде (J_0) и (б) степени восстановления проницаемости воды (FRR) от содержания НА в мембранах соПИ/НА, а также в мембранах соПИ/НА(ИЖ), приготовленных с использованием ИЖ.

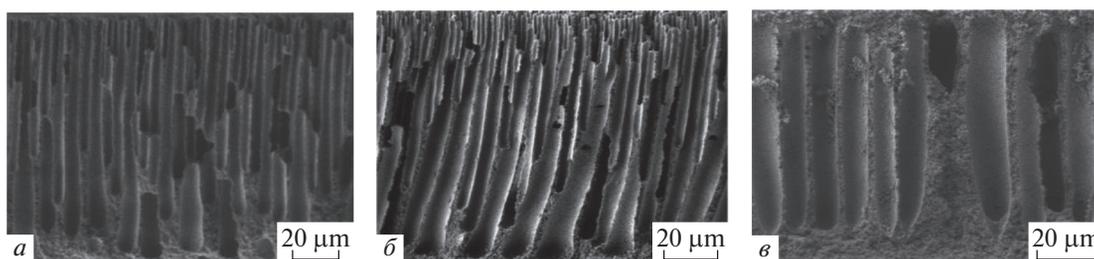


Рис. 4. СЭМ изображения мембран (а) соПИ, (б) соПИ/НА(3%) и (в) соПИ/НА(3%)(ИЖ).

люлозы приводят к изменению морфологии мембран, увеличению удельной производительности, но к уменьшению коэффициента задержания декстрана синего.

Для изучения морфологии разработанных мембран был использован метод сканирующей электронной микроскопии. На рис. 4 представлены микрофотографии поперечного скола мембран на основе соПИ, соПИ/НА(3%) и соПИ/НА(3%) (ИЖ). Поперечное сечение всех исследуемых образцов имеет анизотропную структуру, состоящую из тонкого верхнего слоя и пористой подложки, характерных для УФ-мембран. Следует отметить, что для мембран соПИ и соПИ/НА(3%) подложка имеет пальцеобразную пористую структуру. Введение ИЖ приводит к образованию губчатой структуры по направлению к нижней поверхности наряду с пальцеобразной структурой, и формированию пор большего диаметра. Данный факт, вероятно, связан с изменением кинетики процесса инверсии фаз ввиду введения более вязкого соразтворителя (ИЖ) при формовании мембран.

Для оценки селективных свойств (разделительной способности) исследуемых мембран, на примере соПИ/НА(1%) и соПИ/НА(1%)(ИЖ) были проведены УФ калибровочные тесты, в которых использовали 1 мас. % раствор белков, представленных в табл. 1. На рис. 5 представлена зависимость коэффициента задерживания от молекулярной массы белка. Данные кривые использовали для определения величины молекулярно-массовой отсечки, которая соответствует массе белка, задерживаемого исследуемой мембраной на 90%. [40]. Величина молекулярно-массовой отсечки (MWSO) для мембран соПИ/НА(1%) и соПИ/НА(1%)(ИЖ) практически не меняется и находится в интервале $(44-67) \times 10^3$ г/моль.

Для характеристики состава мембран и определения наличия межмолекулярного взаимодействия между соПИ и НА была проведена ИК-спектроскопия.

На рис. 6а представлены ИК-спектры для чистой ИЖ, чистого соПИ и композита соПИ(ИЖ). На основании сравнения представленных спектров можно заключить, что ИЖ полностью вы-

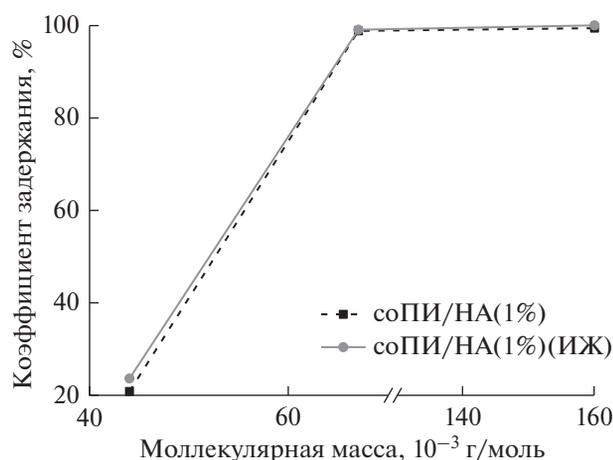


Рис. 5. Зависимость коэффициента задержания от молекулярной массы белка для мембраны соПИ/НА (1%).

мывается из композита соПИ(ИЖ) в ходе формирования мембраны, так как характеристические пики ИЖ в спектре соПИ(ИЖ) отсутствуют.

На рис. 6 (б, в) приведены ИК-спектры для чистого соПИ и соПИ/НА(3%). Характеристические пики в районе 720 см⁻¹ свидетельствует о наличии С=О связи, пики при 1780 см⁻¹ соответствуют ассиметричным колебаниям связи С=О, пики при 1720 см⁻¹ соответствует симметричным колебаниям связи С=О, а пики в районе 1360 см⁻¹ соответствует колебаниям связи С–N в сополиимиде. Присутствие НА в композитах соПИ/НА подтверждается отличиями, наблюдаемыми в спектрах чистого соПИ и соПИ/НА(3%). В частности, взаимодействие НА и соПИ можно оценить по изменению интенсивности и сдвигу сигналов, характерных для колебаний С=О групп соПИ в спектре соПИ/НА(3%). Кроме того, в спектре соПИ/НА(3%) прослеживаются незначительные изменения в области 3070 и 3400 см⁻¹, соответствующей валентным колебаниям групп N–H и O–H, которые могут присутствовать на поверхности НА [30].

Термогравиметрический (ТГ) анализ мембран был проведен для изучения термостойкости мембран. На рис. 7 представлены ТГ кривые для мембран на основе соПИ, композитов соПИ/НА(3%), отлитых из НМП, а также раствора, содержащего ИЖ.

Для исследуемых мембран можно наблюдать три диапазона потери массы. Первый диапазон потери массы ~2 мас. % в области до 100°C обусловлен выделением влаги и низкомолекулярных примесей. В области от 150 до 350°C наблюдается потеря массы от 2 до ~5 мас. %, связанная с выделением остаточного растворителя НМП, образующего донорно-акцепторные связи с полимерами гетероатомной структуры, что усложняет его

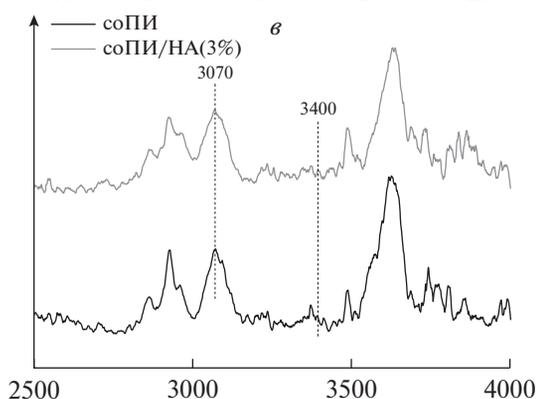
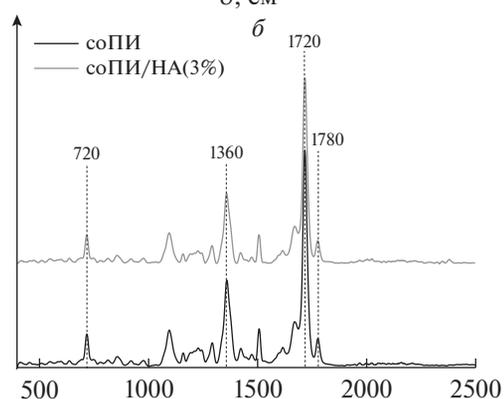
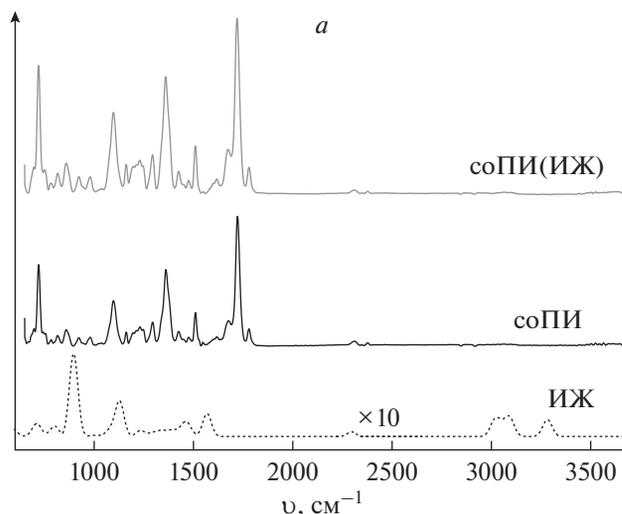


Рис. 6. ИК-спектры ультрафильтрационных мембран (а) соПИ, ИЖ и соПИ(ИЖ), соПИ и соПИ/НА(3%) в диапазоне от 400–2500 см⁻¹ (б), от 2500–4000 см⁻¹ (в).

удаление из состава мембран. В диапазоне температур от 400°C, связанная с термической деструкцией полимера. Следует отметить, что введение НА в качестве наполнителей и использование ИЖ как соразтворителя не ухудшает термической стабильности мембран на основе соПИ.

Рентгенофазовый анализ был проведен для определения структурных изменений в мембранах при введении нанодiamondов в состав компози-

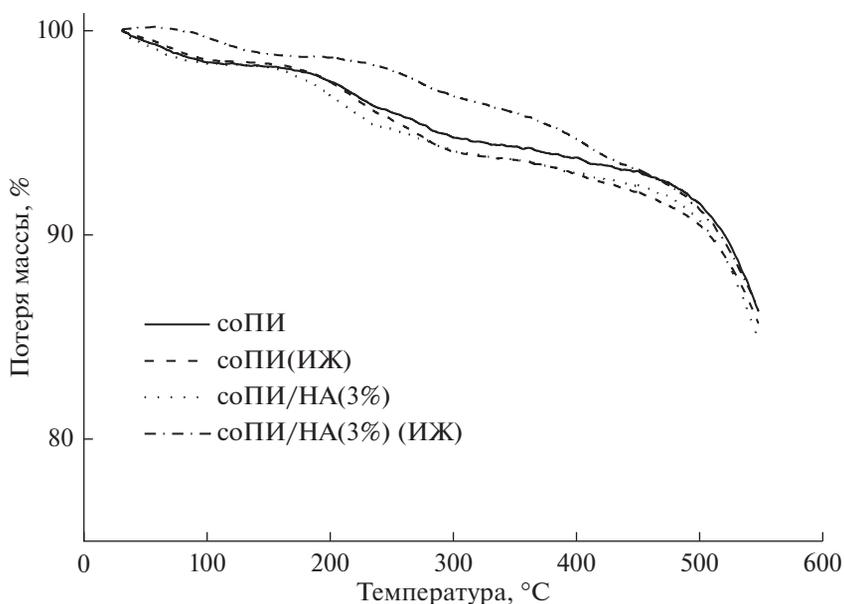


Рис. 7. Кривые ТГ мембран соПИ, соПИ(ИЖ), соПИ/НА(3%) и соПИ/НА(3%)(ИЖ).

тов. Полученные результаты представлены на рис. 8.

Широкие пики, появляющиеся при $2\theta \sim 10-35^\circ$, соответствуют аморфной структуре сополимерной мембраны соПИ, что согласуется с ранее опубликованными работами [41, 42]. При введении НА в полимерную матрицу интенсивность аморфного ореола значительно уменьшилась. Помимо этого, сдвиг пика вправо в сторону более высоких значений также указывает на значительную перестройку полимерных цепей за счет их координации с функциональными группами мо-

дификатора и переход структуры в более жесткую фазу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе показана возможность формирования асимметричных пористых мембран из композитов соПИ/НА. Было изучено влияние наноалмазов на структуру и транспортные характеристики мембран из соПИ/НА композитов. Разделительные свойства мембран исследованы в процессах УФ водных растворов белков. Установлено, что повышение содержания НА в композите значительно увеличивает гидравлическую производительность соПИ/НА мембран. Для улучшения транспортных свойств произведена добавка ИЖ в формовочный раствор соПИ/НА, что способствовало изменению морфологии мембран, дальнейшему повышению производительности мембран, однако понижению степени восстановления производительности.

Рентгенофазовый анализ показал, что в результате включения НА наполнителя и применения ИЖ морфология композитов изменяется, структура переходит в более жесткую фазу. Согласно ТГ анализу, введение НА в состав композита и использование ИЖ как соразтворителя не ухудшает термической стабильности мембран на основе соПИ. Полученные результаты свидетельствуют о том, что мембраны асимметричной пористой структуры из композитов соПИ/НА обладают повышенной гидравлической производительностью, что согласуется с данными [25] о повышенной производительности плотных пле-

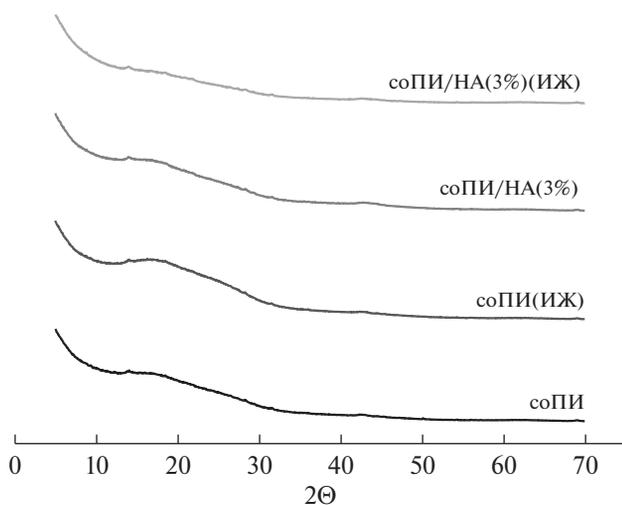


Рис. 8. Дифрактограммы образцов мембран соПИ, соПИ(ИЖ), соПИ/НА(3%) и соПИ/НА(3%)(ИЖ).

нок из данных композитов для процессов переработки.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Разработка полимерных мембран и изучение их физических параметров и транспортных свойств были выполнены при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 18-79-10116). Авторы работы выражают благодарность ресурсным центрам СПбГУ: РЦ “Термогравиметрические и калориметрические методы исследования”, РЦ “Рентгенодифракционные методы исследования”, РЦ “Криогенный отдел”, РЦ “Методы анализа состава веществ”, РЦ “Вычислительный центр”, Междисциплинарный РЦ по направлению “Нанотехнологии”, “Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники”

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

А.Ю. Пулялина, И.И. Файков, В.А. Ростовцева, Г.А. Полоцкая проводили разработку мембран, исследование их физических параметров, а также оценивали разделительные свойства в процессах ультрафильтрации, ими готовилось обсуждение результатов и текст статьи. Н.С. Тянь проводила исследование транспортных свойств полученных мембран, участвовала в обсуждении результатов и при подготовке текста публикации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ярославцев А.Б. Мембраны и мембранные технологии. М.: Научный мир, 2013. 612 с.
2. Дзюбенко В.Г. // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10. № 4. С. 232.
3. Baker R.W. Membrane Technology and Applications, 3rd ed., Wiley, Chichester. 2012.
4. Свитцов А.А. Введение в мембранные технологии. М.: ДеЛипринт, 2007. 170 с.
5. Матвеев Д.Н., Плиско Т.В., Волков В.В., Василевский В.П., Баженов С.Д., Шустиков А.А., Черникова Е.В., Бильдюкевич А.В. // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9. № 6. С. 451. (английская версия: Matveev D.N., Plisko T.V., Volkov V.V., Vasilevsky V.P., Bazhenov S.D., Shustikov A.A., Chernikova E.V., Bilydykevich A.V. // Membranes and Membrane Technologies. 2019. V. 1. P. 386.)
6. Бильдюкевич А.В., Глевицкая Т.А., Мельникова Г.Б. // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10. № 5. С. 295.
7. Pulyalina A., Tyun N., Senchukova A., Faykov I., Ryabikova M., Novikov A., Saprykina N., Polotskaya G. // Membranes. 2022. V. 12. № 5. P. 489.
8. Pulyalina A., Grekov K., Tataurova V., Senchukova A., Novikov A., Faykov I., Polotskaya G. // Scientific Reports. 2022. V. 12. P. 8200.
9. Polotskaya G., Pulyalina A., Goikhman M., Podeshvo I., Gofman I., Shugurov S., Rostovtseva V., Faykov I., Tataurov M., Toikka A., Polotsky A. // Polymers. 2019. V. 11. № 10. P. 1542.
10. Юшкин А.А., Балынин А.В., Нехаев А.И., Волков А.В. // Мембраны и мембранные технологии. 2021. Т. 11. № 2. С. 155. (английская версия: Yushkin A.A., Balynin A.V., Nekhaev A.I., Volkov A.V. // Membranes and Membrane Technologies. 2021. V. 3. P. 139.)
11. Barsema J.N., Kapantaidakis G.C., van der Vegt N.F.A., Koops G.H., Wessling M. // J. membrane science. 2003. V. 216. P. 195.
12. Sapalidis A.A., Karantzis P.I., Vairis A., Nitodas St., Barbe S., Favvas E. // Polymers. 2020. V. 12. P. 1381.
13. White L.S. // J. membrane science. 2002. V. 205. P. 191.
14. Ren J., Li Zh. // Desalination. 2012. V. 285. P. 336.
15. Grosso V., Vuono D., Bahattab M.A., DiProfio G., Curcio E., Al-Jilil S.A., Alsubaie F., Alfije M., Nagy J.B., Drioli E., Fontananova E. // Separation Purification Technology. 2014. V. 132. P. 684.
16. Qiao X., Chung T.-S., Pramoda K.P. // J. Membrane Science. 2005. V. 264. P. 176.
17. Liu R., Qiao X., Chung T.-S. // Chemical Engineering Science. 2005. V. 60. P. 6674.
18. Qiao X., Chung T.S. // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2005. V. 44. P. 8938.
19. Beerlage M.A.M., Heijnen M.L., Mulder M.H.V., Smolders C.A., Strathmann H., Smolders C.A., Strathmann H. // J. Membrane Science. 1996. V. 113. P. 259.
20. Li Y., Chung T.S., Huang Z., Kulprathipanja S. // J. Membrane Science. 2006. V. 277. P. 28.
21. Yao A., Hua D., Zhao F., Zheng D., Pan J., Hong Y., Liu Y., Rao X., Zhou Sh. // Separation and Purification Technology. 2017. V. 186. P. 243.
22. Pulyalina A., Rostovtseva V., Minich I., Silyukov O., Toikka M., Saprykina N., Polotskaya G. // Symmetry. 2020. V. 12. № 7. P. 1142.
23. Vu D., Koros W.J., Miller S.J. // J. Membrane Science. 2003. V. 221. P. 233.
24. Kim S., Pechar T.W., Marand E. // Desalination. 2006. V. 192. P. 330–339.
25. Li Y.F., He G.W., Wang S.F., Yu S.N., Pan F.S., Wu H., Jiang Z.Y. // J. Material Chemistry A. 2013. V. 1. 10058.
26. Huang F., Cornelius C. J. // J. Membrane Science. 2017. V. 542. P. 110.
27. Gogotsi Y. Eds., Nanomaterials Handbook, CRC Press, Boca Raton. 2006.
28. Dolmatov V.Y. // Russian Chemical Reviews. 2007. V. 76. № 4. P. 339.
29. Polotskaya G.A., Avagimova N.V., Toikka A.M., Tsvetkov N.V., Lezov A.A., Strelina I.A., Gofman I.V., Pientka Z. // Polymer Composites. 2017. V. 39. № 11. P. 3952.
30. Avagimova N., Polotskaya G., Toikka A., Pulyalina A., Morávková Z., Trchová M., Pientka Z. // J. Applied Polymer Science. 2018. V. 135. № 23. P. 1.

31. *Авагимова Н.В., Тойкка А.М., Полоцкая Г.А.* // Мембраны и мембранные технологии. 2015. Т. 5. № 1. С. 21. (английская версия: *Avagimova N.V., Toikka A.M., Polotskaya G.A.* // *Petroleum Chemistry*. 2015. V. 55. № 4. P. 276.)
32. *Pulyalina A., Polotskaya G., Rostovtseva V., Pientka Z., Toikka A.* // *Polymers*. 2018. V. 10. P. 828.
33. *Пулялина А.Ю., Путинцева М.Н., Полоцкая Г.А., Ростовцева В.А., Тойкка А.М.* // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9. № 2. С. 122. (английская версия: *Pulyalina A.Yu., Putintseva M.N., Polotskaya G.A., Rostovtseva V.A., Toikka A.M.* // *Membranes and Membrane Technologies*. 2019. V. 1. № 2. P. 99.)
34. *Cherkasov A.N.* // *Separation Science Technology*. 2005. V. 40. P. 2775.
35. *Zularisam A.W., Ismail A.F., Salim M.R., Sakinah M., Ozaki H.* // *Desalination*. 2007. V. 212. P. 191.
36. *Wei J., Helm G.S., Hou X.* // *Desalination*. 2006. V. 199. P. 378.
37. *Wanga H.H.* // *J. Membrane Science*. 2019. V. 574. P. 44.
38. *Lessan F., Foudazi R.* // *Polymer*. 2020. V. 210. P. 122977.
39. *Durmaz E.N., Zeynep Çulfaz-Emecen P.* // *Chemical Engineering Science*. 2018. V. 178. P. 93.
40. *Мулдер М.* Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999. 513 с
41. *Widiastuti N., Gunawan T., Fansuri H., Salleh W.N.W., Ismail, A.F., Szazali N.* // *Membranes*. 2020. V. 10. P. 267.
42. *Sheng L., Guo Y., Zhao D., Ren J., Wang S., Deng M.* // *J. Natural Gas Science and Engineering*. 2020. V. 75. P. 103 123.

Transport Properties of Ultrafiltration Membranes Based on Copolyimide/Nanodiamond Composites

A. Yu. Pulyalina^{1, *}, N. S. Tyan¹, I. I. Faykov¹, G. A. Polotskaya^{1, 2}, and V. A. Rostovtseva¹

¹*Federal State-Funded Educational Institution of Higher Education St. Petersburg State University, Institute of Chemistry, St. Petersburg, Russia*

²*Federal State Budgetary Institution of Science Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russia*

*e-mail: a.pulyalina@spbu.ru

In this work, the possibility of membrane formation with an asymmetric porous structure based on copolyimide/nanodiamonds (coPI/ND) composites were studied. The influence of nanodiamonds, as well solvent nature by ionic liquid involving, on the structure and thermal properties of the membrane were investigated using the methods of X-ray analysis, thermogravimetric analysis, scanning electron microscopy and IR spectroscopy. The transport properties of the membranes were investigated by ultrafiltration of protein aqueous solutions. The effect of ionic liquid on the optimization of transport characteristics was carried out. It has been shown that membranes based on coPI/NA composites have increased ultrafiltration performance: the introduction of up to 3 wt. % NA and the use of an ionic liquid as a co-solvent leads to increase the flux up to 600 L/m²h · bar compared to a membranes based on PA.

Keywords: polymer membranes, ultrafiltration, ionic liquid, nanodiamonds