

И. Ш. Абдуллин, Р. Г. Ибрагимов, О. В. Зайцева,
В. В. Парошин

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН

Ключевые слова: композиционные мембраны, низкотемпературная плазма, модификация, травление треков, спекание порошков, инверсия фаз, нанесение покрытий.

В статье описаны разные методы получения полимерных композиционных мембран и рассмотрены некоторые аспекты физико-химических процессов, происходящих при формировании мембран.

Keywords: composite membranes, low-temperature plasma, modification, etching tracks, baking powder, phase inversion, coating.

This article describes the different methods of preparation of polymeric composite membranes and some aspects of physical and chemical processes occurring in forming membranes.

Полимерные мембраны получили широчайшее распространение в промышленности и для их получения разработан ряд методов.

Для широкого использования мембранных методов разрабатываются технологии изготовления мембран, которые удовлетворяют ряд требований, предъявляемых в конкретных случаях: высокой разделяющей способности при высокой проницаемости, а также высокой прочности и стабильности характеристик в процессе эксплуатации и др.

Разделяющая способность мембран, их производительность и стабильность характеристик зависят не только от химической природы полимера, но и от тонкостей технологии их получения.

Для получения мембран могут быть использованы все виды полимерных материалов. Основным принципом создания этих материалов является получение требуемой структуры мембраны, соответствующей данному процессу разделения. В зависимости от назначения мембраны в ней формируется или не формируется система пор.

Основные методы получения пористых полимерных мембран включают следующие [1]:

- 1 – инверсия фаз (*формование из раствора или расплава полимера*);
- 2 - выщелачивание (*вымывание*) *наполнителя*;
- 3 - травление ядерных треков
- 4 - вытяжка в активных средах;
- 5 - спекание порошков
- 6 - нанесение покрытий.

Инверсия фаз - это процесс фазового разделения, посредством которого полимер контролируемым способом переводится из раствора или расплава в твердое состояние. Процесс образования твердой фазы часто инициируется с помощью перехода из одной жидкой фазы в две (так называемый распад жидкость-жидкость). На определенной стадии этого распада в одной из фаз (фазе с высокой концентрацией полимера) образуется твердая фаза полимера.

Концепция инверсии фаз включает широкий круг различных методик. Фазовое расслоение в исходном растворе можно инициировать следующими способами [2]:

- удалением растворителя (сухой способ формования, *evaporation induced phase inversion (EIPS)*);

- добавлением осадителя (мокрый способ формования, *diffusion induced phase inversion (DIPS)*);

- изменением температуры (метод спонтанного гелеобразования, *temperature induced phase inversion (TIPS)*).

Существуют и комбинированные методы, например, сухо-мокрый способ формования. В этом случае производят частичное испарение растворителя (стадия предформования), а затем проводят осаждение, добавляя осадитель. Этим методом получают асимметричные мембраны для обратного осмоса. При использовании высококипящих растворителей для их полного испарения при комнатной температуре требуется много времени, поэтому процесс ускоряют, нагревая систему. Этот метод получил название TAEPS (*Thermally assisted evaporative phase-separation process*) [3].

Смешанные мембраны на основе полисульфона и полимера А изготовлены по процессу фазовой инверсии из литьевого раствора, содержащего полисульфон, полимер А, диметилацетамид и полиэтиленгликоль [2]. Мембраны, полученные с варьированием молекулярного веса полиэтиленгликолевых-добавок, характеризовали с помощью сканирующего электронного микроскопа, измерения производительности по воде и задерживания трипсина. Опыты по измерению производительности по воде показывают, что они не имеют никакой нелинейной зависимости от молекулярного веса полиэтиленгликоля. Производительность по воде у мембраны, полученной из литьевого раствора, содержащего полисульфон, полимер А, полисульфон-4000 и диметилацетамид, составляла $115,2 \text{ мл./см}^2 \times \text{ч}$, что в 6 раз больше, чем у мембраны без полиэтиленгликоля. Полиэтиленгликоль в качестве нерастворителя изменял термодинамические свойства в полимерном растворе, промотируя фазовое разделение литьевого раствора; другими словами, полиэтиленгликоль увеличивал вязкость раствора, замедляя фазовое расслоение. Два различных эффекта работают одновременно, влияя на структуру и характеристики мембран.

Полиуретан (в виде простого эфира) и сульфированный полисульфон (в виде натриевой соли) в присутствии полиэтиленгликоля 600 смешивали в различном соотношении с использованием N,N-

диметилформамида в качестве растворителя и полученные смеси использовали для получения ультрафильтрационных мембран методом обращения фаз [4].

В работе [5] приведены результаты по синтезу и исследованию свойств ультрафильтрационных мембран на основе полисульфона. Синтез мембран осуществляли с использованием метода обращения фаз, путем изменения концентраций полимера и добавок, с учетом толщины смачивания слоя для установления влияния этих параметров на селективную проницаемость мембраны. Представлены данные по проницаемости каждой из полученных мембран на основании измерений потоков воды и газов с учетом использованного давления; определение селективности осуществляли при разделении водных растворов полисахаридов. Установлено, что увеличение концентрации полимера обуславливает одновременное понижение проницаемости мембран и увеличение молекулярной фракции. Увеличение концентрации добавок проявляется в повышении проницаемости и уменьшении молекулярной фракции. Увеличение толщины смачивания вызывает понижение проницаемости и уменьшение молекулярной фракции.

Асимметричные ультрафильтрационные мембраны получают из растворов полисульфона и полиэфирсульфона [6] в апротонном растворителе, например, N-метилпирролидоне, с добавкой органических веществ [полиэтиленгликоля (ПЭГ) и полиэтиленimina (ПЭИ) (с первичными, вторичными и третичными аминогруппами) фазово-инверсионным методом. Мембраны характеризуют проницаемостью чистой воды и отделением катионов в зависимости от концентрации раствора, давления, pH и засоренности. ПЭГ вводят с молекулярной массой 6000 как порообразователь, ПЭИ с молекулярной массой 50000 в виде 50% водного раствора. ПЭГ и ПЭИ вводят и для образования лигандов с ионами металлов, оседающих на поверхности ультрафильтрационных мембран, улучшающих разделение солей Ca и Mg. Установлено, что ультрафильтрационные мембраны из полисульфона показывают меньшую проницаемость чистой воды по сравнению с полиэфирсульфоновыми- ультрафильтрационными мембранами в одинаковых условиях, но с добавкой добавок очистка воды ускоряется и через полисульфоновые- ультрафильтрационные мембраны. Полисульфоновые мембраны более склонны к засорению. Сепарация Ca и Mg меньше при низких pH и Mg^{2+} отделяется меньше, чем Ca^{+2} при обоих мембранах. С увеличением отношения лиганд-металлический ион улучшается отделение металла. ПЭИ образует высокую ионную прочность и pH раствора, что приводит к эффективности сепарации загрязнению мембран.

Наиболее простая методика приготовления мембран с помощью инверсии фаз - это осаждение испарением растворителя [1]. По этой методике полимер растворяется, и раствор полимера наносится на соответствующую подложку, например, стеклянную пластину. Растворитель может быть испарен в инертной атмо-

сфере, с тем, чтобы исключить контакт с парами воды, что позволяет получить плотную гомогенную мембрану. Для получения пористых структур формование пленки должно идти через стадию разделения фаз. Поэтому для получения пористых мембран формовочные растворы включают три или более компонента: полимер, летучий растворитель и один или несколько порообразователей, относящихся к группе нерастворителей по характеру взаимодействия полимер — растворитель. Нерастворитель должен быть менее летучим, чем растворитель. На практике разница между температурами кипения растворителя и нерастворителя должна составлять не менее 30—40 °С. Поскольку растворитель более летуч, чем нерастворитель, их соотношение в ходе испарения меняется, так что достигается высокое содержание нерастворителя и полимер осаждается с образованием пористой структуры мембраны.

Методом сухого формования получают и полые волокна как с пористыми, так и с непористыми стенками. При этом действуют те же закономерности, что и при получении полимерных плоских мембран.

Формование плоских мембран сухим способом проводят на машинах барабанного или ленточного типов. На рис. 1 представлена барабанная машина [7].

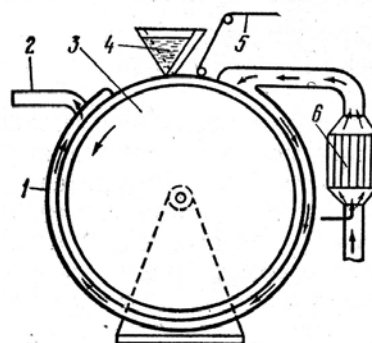


Рис. 1 - Схема машины барабанного типа для получения мембран методом сухого формования 1 - кожух; 2 - патрубок для отсоса газовой смеси; 3 - барабан; 4 - фильера; 5 - мембрана; 6 - подогреватель газовой смеси

Поливочный барабан машины представляет собой стальной цилиндр, поверхность которого отполирована или покрыта тонким зеркальным слоем другого материала, обеспечивающего необходимую гладкость, адгезионность и коррозионную стойкость. Во внутреннюю часть барабана подают теплоноситель для термостатирования. В кожух вокруг барабана подают через подогреватель 6 воздух для поддержания заданной температуры, влажности и давления пара растворителя над мембраной. Воздух и полимерная лента движутся противоточно. Воздух может циркулировать, проходя через систему уловителя паров растворителя. Лента сматывается в рулон.

Машина ленточного типа (рис.2) состоит из двух барабанов, на которые натянута бесконечная лента из нержавеющей стали, меди или никеля

шириной 0,7-1,4 м и длиной 28-86 м. Для натяжения ленты задний барабан выполнен подвижным. Барабаны термостатируются. Вся подвижная часть заключена в кожух, образующий канал для циркуляции газовой смеси.

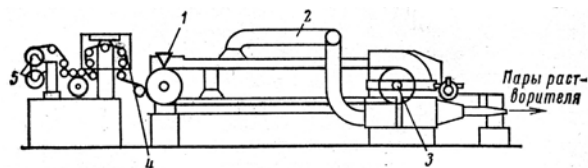


Рис. 2 - Схема машины ленточного типа для получения мембран методом сухого формования: 1 - фильера; 2 - система для циркуляции газовой смеси; 3 - направляющий барабан; 4 - устройство для дополнительной сушки; 5 - намоточное устройство

В случае необходимости досушивание мембран проводится вне машин на сушилках любого типа. В технологическую схему линии могут быть включены и другие стадии (промывка, импрегнирование и т.д.).

Ультрафилтрационные мембраны формовали из смесей ацетата целлюлозы-полиэфирсульфон (95/5; 85/15; 75/25) [8], используя метод фазово-инверсионного осаждения с добавлением 2,5-10% к смеси полимеров ПЭГ 600 и без него. Мембраны использовали для разделения белковых растворов и выделения пепсина, трипсина, альбумина, а также для выделения катионов Cu^{2+} , Ni^{2+} и Cd^{2+} из водных растворов. Производительность и селективность мембран существенно зависят от их состава и количество добавленного ПЭГ и изменяется от 25 до 182 л/м²·ч, удержание протеинов в пределах 68-93%, а катионов тяжелых металлов от 83 до 94%. Производительность мембран из смеси полимеров была выше, чем ацетатцеллюлозных мембран, а селективность ниже.

Исследовали влияние скорости сдвига при формовании ацетатцеллюлозных полых волокон из 25-27% ацетат-формамидных растворов (1:1 и 1:5) на морфологию и производительность волоконных мембран [9]. При формовании мембраны скорость сдвига у наружной стенки фильеры изменяли от 11233 до 22465 с⁻¹, что достигали путем изменения скорости подачи формовочного раствора (2,5-5 мл/мин). Между скоростью сдвига и селективностью мембраны при очистке раствора NaCl установлена четкая корреляция: с увеличением скорости сдвига селективность растет, достигает максимума 96% при скорости сдвига 17972 с⁻¹, после чего начинает снижаться до 86-87%. Производительность мембраны возрастает с увеличением скорости сдвига.

Рассмотрено получение мембран для ультрафилтрации в форме полого волокна формованием из раствора, содержащего полиэфирсульфон [10] и поливинилпирролидон (ПВП) и N-метил-2-пирролидон при 40 К. Мембраны используют для удаления из растворов гуминовых кислот. Мембраны имеют проницаемость 20×10⁻⁵ л/(м² час Па).

Структура мембран исследована методами электронной микроскопии.

Получение полисульфоновых мембран включает получение смешиванием однородной композиции из полисульфонового соединения, растворителя, такого как сульфолан, антипирин, валеролакт, диэтилфталат и их смеси, и нерастворителя, такого как поли(этиленгликоль), ди(этиленгликоль), три(этиленгликоль), глицерин и их смеси [11]. Расплавляют композицию и подвергают ее формованию из расплава. Полученные мембраны обладают высокими физико-химическими свойствами, биологической совместимостью, инертны к отбеливателям, дезинфицирующим веществам и растворам солей.

В работе [12] исследованы процессы отливки мембран из кристаллических сополимеров (СЭВ) этилена и винилового спирта, поливинилиденфторида (ПВДФ) и полиамида 66 (ПА). Морфология получаемых мембран сильно зависит от температуры испарения растворителя. При низких температурах испарения морфология частиц определяет механизм кристаллизации полимеров. При увеличении температуры испарения изменяется структура мембран из СЭВ вследствие перехода от морфологии частиц к морфологии уплотнений. Для мембран из ПВДФ и ПА при увеличении температуры испарения сохраняется морфология частиц. Обсуждена структура получаемых мембран с рассмотрением теоретич. кристаллизации из растворов.

Большинство мембран, производимых в промышленности, получают по мокрому способу формования. Формовочный раствор отливается на соответствующую подложку или продавливается через фильеру и погружается в коагуляционную ванну, содержащую осадитель. Осаждение полимера происходит благодаря обмену растворителя и осадителя. Использование мокрого способа имеет, на наш взгляд, ряд преимуществ по сравнению с сухим или сухо-мокрым. Так, структура и филтрационные характеристики мембран определяются, в основном, составом формовочных растворов и коагуляционной ванны, поэтому отпадает необходимость в создании и поддержании строго детерминированных условий проведения процесса, таких как температура и состав газовой фазы в зоне предформования, продолжительность предформования и т.д. Мокрый способ обеспечивает, как правило, более высокую производительность процесса формования пленки. Это позволяет существенно упростить технологию получения мембран, а также добиться более высокой воспроизводимости результатов вследствие зависимости характеристик мембран от небольшого количества легко поддающихся контролю параметров.

При мокром способе иногда вводится стадия предформования – частичного испарения растворителя на воздухе или паровой фазе (сухо-мокрый способ) [13]. В результате частичного испарения растворителя концентрация полимера на поверхности пленки раствора возрастает. После погружения пленки в коагуляционную ванну формируется анизотропная мембрана. Таким методом получают

обратноосмотические мембраны, а при использовании высококипящих растворителей стадию предформования проводят при повышенных температурах. Если растворитель способен смешиваться с водой, а предформование проводят с участием паровой фазы, то уже на этой стадии будет начинаться осаждение полимера в верхних слоях пленки.

Полимерные мембраны [14] получены из гомогенных растворов 2 различных смесей: полисульфон/диметилформамид и полисульфон/поливинилпирролидон (поливинилпирролидон)/ диметилформамид. Полисульфоновые растворы с концентрацией 15%, после отливки на стеклянной пластинке, отверждали или прямым погружением в дистиллированную воду или выдержкой 5 ч в среде с 72,5% относительной влажностью с последующим погружением в водную ванну. Полученные мембраны сравнивали друг с другом по морфологическим и функциональным характеристикам. В случае выдержки в атмосфере водного пара скорость расслаивания пленки из литьевого раствора увеличивалась при добавлении полимерной добавки (поливинилпирролидон) в литьевой раствор. Однако увеличение скорости расслаивания не приводило к увеличению проницаемости воды или значительно морфологическому изменению получаемых мембран. Наоборот, когда отлитую пленку коагулировали прямым погружением в водную ванну, поливинилпирролидон в отлитой из раствора пленки работал как агент, значительно повышающий производительность мембраны. Сделан вывод, что при приведенной концентрации полимера добавление 15% поливинилпирролидона индуцирует увеличение скорости расслаивания литьевого раствора, в результате чего увеличивается проницаемость полученных мембран, если только коагуляцию отлитой пленки проводят в неравновесном состоянии.

Известен способ получения полисульфоновых мембран в виде капиллярных трубок [15] растворением полисульфона в метилпирролидоне с добавкой поливинилпирролидона при следующем соотношении массовых долей (%) компонентов в рабочем растворе: полисульфон 9-18, поливинилпирролидон 15-20, метилпирролидон - остальное, отливом полученного раствора в осадительную ванну, содержащую (мас.%) метилпирролидона 60, воды 20, изопропилового спирта 20. Отмечено, что вместо поливинилпирролидона рабочий раствор может содержать до 20% полиэтиленгликоля с молекулярной массой порядка 30000.

Сообщается [16] о новом наблюдении - появлении макропустот в тройной системе ацетат целлюлозы/ацетон/вода, образующей мембрану. Мембраны получали путем полива из раствора полимера и ацетона с последующим разделением фаз с помощью коагулянта - чистой воды. Установлено, что образование макропустот при концентрации поливочного раствора 12,5 вес.% сильно зависит от толщины отлитого слоя раствора: макропустоты образуются при толщине слоя 500 мкм и не образуются при толщине слоя 150 и 300 мкм.

Метод спонтанного гелеобразования используется для полимерных систем, имеющих верхнюю критическую температуру смешения (ВКТС). Раствор полимера в смеси или индивидуальном растворителе, приготовленный при температуре выше ВКТС, охлаждается до тех пор, пока не происходит фазовое разделение. Технологически этот метод не отличается от формования пленочных или волоконных материалов из расплава полимера и используется для приготовления микрофильтрационных мембран.

С помощью процесса выщелачивания могут быть приготовлены пористые полимерные мембраны [17]. Раствор или расплав полимера, содержащий соответствующий наполнитель, экструдировать в виде пленки или волокна. Затем наполнитель экстрагируется. Разновидностью выщелачивания является травление треков, образованных в пленке высокоэнергетическими частицами.

Таким методом получают мембраны из политетрафторэтилена (тефлона), например, спеканием смеси порошка ПТФЭ и наполнителя, в качестве которого используют карбонат кальция или коллоидный алюминий. Наполнитель после спекания удаляют выщелачиванием, при этом формируется мембрана с размером пор, определяемый размерами частиц наполнителя.

В работе [18] рассмотрено применение совместной экструзии растворов двух различных полимеров для получения полых волокон, использующихся в качестве полупроницаемых мембран для разделения газовых смесей. Полое волокно состоит из слоя гидрофобного материала типа полисульфонов и гидрофильного покрытия из сульфонированных полиэфирсульфонов. Исследовано влияние соотношения этих компонентов на х-ки капилляров и на адгезию между слоями. Показано, что оптимизированно содержание сульфонированного полиэфирсульфоната в волокне.

Рассмотрено применение совместной экструзии растворов двух различных полимеров для получения полых волокон, использующихся в качестве полупроницаемых мембран для разделения газовых смесей [19]. Полое волокно состоит из слоя гидрофобного материала типа полисульфонов и гидрофильного покрытия из сульфонированных полиэфирсульфонов. Исследовано влияние соотношения этих компонентов на характеристики капилляров и на адгезию между слоями. Показано, что оптимальное содержание сульфонированного полиэфирсульфоната в волокне ~30%.

Исследованы процессы восстановления ионов никеля в пористых полиэтиленовых мембранах [20], сформированных в процессе экструзии расплава с последующим отжигом, одноосным растяжением и термофиксацией. Они содержат сквозные поры размером 100–200 нм. Показано, что при внесении пористого полиэтилена, предварительно выдержанного в растворе солей никеля, в раствор восстановителя (борогидрид натрия) протекают следующие процессы: диффузия восстановителя в поры, диффузия ионов никеля по направлению к фронту реакции, реакция восстановления никеля, зарождение, рост и

адсорбция на поверхности мембран наночастиц никеля, гидролиз борогидрида в растворе и в порах, зарождение, рост и выделение пузырьков водорода. Установлено, что зарождение наночастиц никеля в порах гидрофобной полиэтиленовой мембране протекает по гомогенному механизму. В дальнейшем частицы либо адсорбируются на стенках пор, либо выносятся к поверхности мембраны потоком водорода, выделяющегося при гидролизе восстановителя.

Получение трубчатой керамич. мембраны [21] состоящей из двух коаксиальных вдоль оси X слоев – слоя из материала подложки и слоя из активного материала характеризуется тем, что включает следующие этапы: а) одновременную соэкструзию коаксиально пасты материала подложки со скоростью вдоль оси X V_s и пасты активного материала со скоростью вдоль оси X V_m при $V_s=V_m$; б) сушку сформованного соэкструдата; в) удаление связующего из сухого соэкструдата; г) обжиг. Предлагается также устройство для осуществления данного процесса.

Исследовали влияние времени прокаливания и температуры на плотность потока и пористость микрофильтрационных мембран (MFM), полученных экструзией [22]. Для полного образования муллитовой фазы к каолину добавляли $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Для увеличения пористости и плотности потока использовали Na_2CO_3 . Для сведения числа экспериментов до минимума использовали метод Taguchi. Полученные MFM содержали (%): 30 Al_2O_3 , 3 Na_2CO_3 и 67 каолина. После сушки MFM прокаливали при 1000°C , после чего исследовали рентгеновской дифрактометрий и сканирующей электронной микроскопией. Установлено, что муллит является основной фазой мембран. Максимальный размер пор составляет 5,5 мкм. Водопроницаемость и пористость мембран составили $21,5\text{кг/м}^2 \times \text{ч}$ и 33,92%, соответственно.

Простейшая геометрия пор в мембране - это ансамбль параллельных цилиндрических пор одинакового размера. Такая структура может быть получена с помощью травления треков.

По этому методу пленка (часто поликарбонатная или полиэтилентерефталатная) подвергается облучению потоком высокоэнергетических частиц, направленным перпендикулярно пленке. Частицы повреждают полимерную матрицу и образуют треки. Пленка затем погружается в ванну с кислотой (или щелочью), и полимерная матрица подвергается травлению по этим трекам, что приводит к образованию пор с узким распределением по размерам. Размер пор находится в области от 0,02 до 10 мкм, но поверхностная пористость низка (не выше 10%). Схема методики представлена на рис. 3 [19]. Мембраны, полученные таким способом получили название трековых или ядерных фильтров.

В работе [23] представлен способ изготовления трековой мембраны, включающий облучение полимерной пленки ускоренными заряженными частицами, ее sensibilization излучением в ультрафиолетовом диапазоне, обработку облученной пленки травящим щелочным реагентом, последовательную обработку раствором полиэтиленimina и

раствором полимера, снижающего сорбционную способность пленки по отношению к белкам и ферментам, отличающийся тем, что перед последовательной обработкой в раствор полиэтиленimina и раствор полимера, снижающего сорбционную способность пленки по отношению к белкам, вводят нейтральный электролит в концентрации 0,1-3 моль/л.

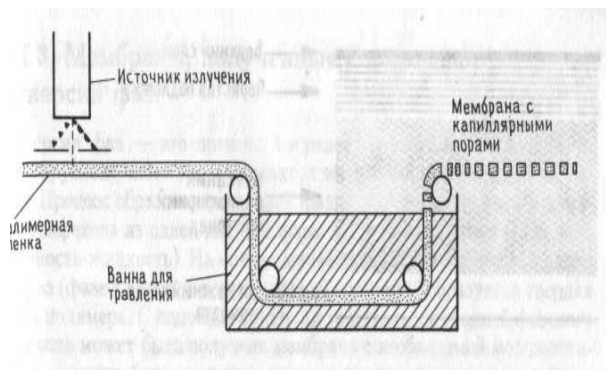


Рис. 3 - Схема травления треков для получения ядерных фильтров

Авторами [24] показан способ изготовления асимметричных полимерных мембран с тонким селективным слоем, содержащим поры микро- и нанометрового диапазона. Технический результат - повышение производительности процесса получения асимметричных трековых мембран путем создания непрерывного технологического процесса. Способ изготовления асимметричной трековой мембраны включает облучение пленки полимера тяжелыми заряженными частицами и последующее химическое травление, в котором проводят дополнительную обработку с одной стороны пленки путем воздействия на пленку в кислородсодержащей атмосфере ультрафиолетовым излучением, или плазмой, или пучком заряженных частиц, а химическое травление проводят в растворе, содержащем, по крайней мере, два растворенных компонента, из которых одним является травящий агент, а вторым - поверхностно-активное вещество.

Способ изготовления трековой мембраны представлен в работе [25], включающий облучение пленки из материала, из которого изготавливается трековая мембрана, потоком тяжелых ионов от ускорителя для создания в пленке одной популяции треков тяжелых ионов, имеющих равномерное угловое распределение в пределах заданных углов в плоскостях, перпендикулярных поверхности пленки, последующую sensibilization материала в объеме трека и химическое вытравливание сквозных отверстий в пленке на месте треков, отличающийся тем, что проводят облучение одновременно нескольких слоев пленки таким образом, что при каждом пересечении одного слоя пленки изменяют угол плоскостей, в которых поток ионов пересекает поверхность пленки и тем самым в пленке создают несколько популяций треков со своим заданным угловым распределением.

Методом вытяжки экструдированная пленка из аморфно-кристаллического полимерного мате-

риала, вытягивается по направлению, перпендикулярному направлению экструзии (Келгард-процесс) [26]. В процессе экструзии кристаллические области оказываются ориентированными параллельно направлению экструзии. При приложении механического напряжения образуются трещины и получается пористая структура. Для этой методики могут быть использованы только аморфно-кристаллические полимерные материалы. Пористость этих мембран выше, чем мембран, полученных с помощью спекания, и достигает 90%.

Таким методом получают мембраны из ПТФЭ. Полимер сначала подвергают деформированию (до 100–150%), при этом он диспергируется на мельчайшие асимметричные агрегаты ориентированных макромолекул – фибриллы диаметром 5–50 нм. Такие агрегаты разобщены в пространстве, причем расстояние между ними составляют от единиц до десятков нанометров. Дальнейшее деформирование приводит к коллапсу возникшей пористой структуры. Преимуществом этого метода создания пористой структуры является возможность создания матриц с различной объемной пористостью (от 30 до 67%) морфологией и размером пор (от 2 до 15 нм).

Разновидностью этого метода является экструзия композиции дисперсного и тонковолокнистого ПЭТФ, содержащей смазку (15–20% керосина) с последующим удалением смазки нагреванием, одноосной или двухосной вытяжкой и спеканием полученного материала. Таким методом получают ПЭТФ мембраны Гоур-Текс.

Принцип метода спекания заключается в формировании из сыпучего материала пленки с последующим спеканием частиц [27]. Пористость мембран обусловлена зазорами между соединенными частицами, а размер пор – размерами частиц.

Часто в порошок полимера добавляют твердые или жидкие органические и минеральные компоненты, которые облегчают связывание частиц при спекании и повышают общую пористость.

При повышении температуры не доходя до температуры стеклования или плавления, взаимодействие между частицами носит вначале поверхностный характер (типа адсорбционного), т.е. без взаимопроникновения молекул или их сегментов в соседние частицы. Зону контакта можно рассматривать как дефектную структуру по сравнению со структурой полимера в объеме частиц. Чем выше температура и чем дольше контакт частиц, тем больше прочность соединения частиц.

В зоне контакта возникают как межмолекулярные связи, так и химическое взаимодействие. Для увеличения зоны контакта полезно порошок сжать.

Очень важна форма контактирующих частиц. Наилучшей является шаровая с точки зрения и контакта, и пористости, и распределения пор по размерам. Поэтому иногда форму частиц нормализуют, например, в потоке горячего газа в состоянии псевдокипения при температурах выше температуры плавления.

Низкомолекулярные добавки (пластификаторы и растворители) влияют на реологические свойства порошковых композиций (система приобретает пластичность, ее можно формовать экструзией и вальцовкой или каландрированием, а также после формовки растягивать).

Кроме того, эти добавки переводят полимер в высокоэластичное состояние, а в поверхностных слоях – даже в вязкотекучее, что облегчает связывание частиц.

Для повышения прочности мембраны в исходную смесь могут вводиться инертные наполнители, которые иногда вымываются после термообработки для повышения пористости.

Этот метод достаточно прост, он позволяет получить пористые мембраны, как из органических, так и из неорганических материалов. Метод включает прессование порошка, содержащего частицы определенного размера, и нагрев при повышенных температурах. Требуемая температура зависит от используемого материала. В ходе спекания поверхность между контактирующими частицами исчезает.

Материалы для процесса спекания должны обладать высокой химической, термической и механической устойчивостью. С помощью спекания можно получить только крупнопористые микрофльтрационные мембраны. Пористость таких мембран обычно низка – от 10 до 20% или немного выше, тогда как у пористых металлических фильтров она может достигать 80%. В основном спекание используется для переработки полимерных материалов плохо или нерастворимых в обычных растворителях или температуры плавления, что не позволяет их перерабатывать через расплав. Наиболее широко этот метод используется для получения пористых материалов из политетрафторэтилена (тефлона)

Порошок со структурой типа флюорита Y_2O_3/ZrO_2 (YSZ) со средним размером частиц 1,74 мкм был синтезирован методом горения при использовании лимонной кислоты [28]. Порошки YSZ были использованы для получения газоплотных полых волокнистых мембран путем вытягивания волокон с последующим спеканием при 1400°C в течение 4 ч. Свойства полученных мембран: пористость 23,04%, прочность на изгиб до 322 МПа, диаметр пор в полых волокнах от 60 до 500 нм.

Разработали и исследовали новые минеральные мембраны для микрофльтрации, нанесенные на апатитовые макропористые подложки. Выбор материала обоснован его низкой стоимостью, а также его термич. и химич. стойкостью. Активные слои получали из синтезированного гидроксиапатита (НА) и природного апатита (АВ). Мембраны, осажденные на трубчатые подложки, на основе АВ получали шликерным литьем.

Термообработка для мембран с гидроксиапатита включала 24 ч сушку при комнатной температуре с последующим спеканием при 600°C и при 750°C для мембран с природным апатитом [29]. Морфология поверхности и поперечного сечения, исследованная сканирующей электронной микроскопией, была гомогенной и не содержала каких-

либо макродефектов (трещин и т. п.). Средний диаметр пор активного слоя составил 0,25 мкм и 0,2 мкм для мембран с гидроксиапатитом и мембран с природным апатитом, соответственно.

Плотные мембраны, в которых транспорт происходит посредством молекулярной диффузии, в основном демонстрируют низкие потоки. Увеличение потоков через эти мембраны может быть достигнуто максимальным уменьшением эффективной толщины мембраны. Это может быть достигнуто приготовлением композиционных мембран. Такие композиционные мембраны состоят из двух различных материалов, причем селективный мембранный материал наносится в виде тонкого слоя на более или менее пористую подложку.

Представлены результаты по разработке гибридных мембранно-каталитических систем путем модификации пористых керамических мембран металлооксидными покрытиями. Были использованы бислойная металлокерамическая мембрана, состоящая из гибкого слоя пористой нержавеющей стали, на поверхности которой сформирован керамический пористый слой TiO_2 , и керамическая мембрана из карбида титана. Модификацию поверхности мембран осуществляли с использованием алкоксо-метода на основе коллоидных органических растворов металлокомплексных предшественников.

Многослойная мембрана полисульфон/полиэтиленоксид (ПЭО)/силиконовый каучук (САК) получена двойным покрытием полисульфонового субстрата ПЭО и СЛК [30].

Эксперименты по газопроницаемости водорода и азота проведены при 30°. Мембраны показали высокую и устойчивую работоспособность по отношению к системе H_2/N_2 , проницаемость H_2 и N_2 составляла 49,51 и 0,601 GPU, соответственно и коэффициент разделения 82,3 для H_2/N_2 был оптимальным. Полагают, что межфазный слой ПЭО действует как среда с селективной проницаемостью и является ответственной за высокий коэффициент разделения H_2/N_2 , который превосходил удельную селективную проницаемость для трех изучаемых полимеров.

Синтезированы мембраны на основе цеолита ZSM-5 для выделения CO_2 путем гидротермальной обработки различных пористых трубок из α -оксида алюминия в реакционной смеси темплатов [31]. Исследовано влияние каждого твердого носителя, действующего как источник Al в растворе с высоким pH в процессе гидротермальной обработки, и молярное отношение SiO_2 в реакционных смесях на формирование кристаллических слоев ZSM-5. Синтезированные мембраны были также поверхностно модифицированы нанесением покрытия с использованием полимерного силиказоля, который заполнял межкристаллитные полости для улучшения разделительной эффективности в отношении CO_2 . Мембраны на основе цеолита ZSM-5 были оценены по степени разделения CO_2/N_2 и измерениям проницаемости как функции от степени отсеивания фракции, скорости потока гелия, давления питающей среды и температуры проникновения. Максимальная степень разделения для смеси газов

CO_2/N_2 (50% CO_2) составила около 54,3 при 25°C и 14,9 при 100°C, соответственно, а проницаемость составила $3,6 \times 10^{-8}$ моль/ $\text{м}^2 \times \text{с} \times \text{Па}$.

Нанесение при погружении часто используется для получения композиционных мембран с очень тонким, но плотным поверхностным слоем для процессов обратного осмоса, газоразделения и первапорации. Принцип этой методики показан схематично на рис. 4 [13].

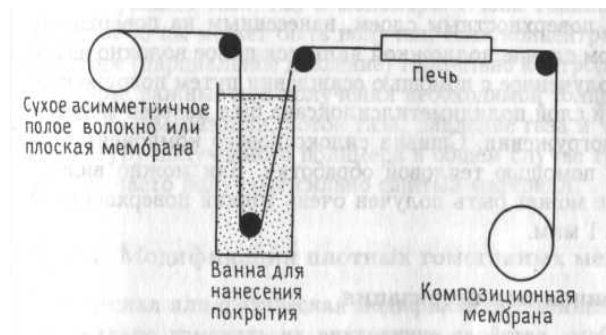


Рис. 4 - Схема нанесения при погружении

В этом случае асимметричные мембраны погружаются в специальный раствор, содержащий полимер, олигомер или мономер, причем концентрация растворенного вещества в растворе очень мала. Затем импрегнированная мембрана помещается в сушильный шкаф, где растворитель испаряется и образуется слой модифицирующего полимера. В ряде случаев для фиксации нанесенного слоя к пористой подложке производят химическую сшивку. Такая сшивка часто необходима, поскольку нанесенный слой не имеет механической и химической устойчивости или его структура не обеспечивает необходимые разделительные характеристики. Разновидностью этого способа является нанесение покрытий в режиме фильтрации. В этом случае мембрана или мембранный элемент обрабатывается раствором модифицирующего агента (как правило, полимерного) с последующей фиксацией покрытия обработкой сшивающими агентами или γ -излучением.

Новые гетерогенные катионообменные мембраны [32], использующие полиэфирсульфон в качестве связующего и порошок сульфированного полифениленсульфида (СПФС) в качестве электролита, получены методом полива раствора погружения. По сравнению с традиционной методикой получения гетерогенных мембран, стадии измельчения смолы в тонкодисперсные порошки и прессования при высокой температуре исключены, и таким образом обеспечена простая технология получения мембраны. Исследовано влияние размера частиц и загрузки СПФС-смолы на свойства мембран, такие как ионообменная емкость, водосодержание, электрическое сопротивление, транспортное число, коэффициент диффузии электролитов и т. д. Показано, что фундаментальные свойства мембран сильно зависят как от загрузки смолы, так и от размера частиц СПФС-смолы. Путем регулирования этих двух важных параметров можно получить гетерогенные мембраны с хорошей проводимостью, селективностью и надлежащим водосодержанием для

различных промышленных целей, таких, как электродиализ, диффузионный диализ и т. д.

Получены две системы в виде плоских керамических листов [33], предназначенные для осаждения мезопористых мембран с высоким объемом пор. Системы состоят из подложки и разного числа осажденных на нее промежуточных слоев. Подложки получены прессованием, промежуточные слои осаждали методом погружения. Проведены исследования реологических свойств с целью регулирования вязкости суспензий. Для оценки качества промежуточных слоев и полученных мембран проведены измерения проницаемости, исследования методом ртутной порометрии и микроскопии.

Получена мембрана на основе цеолита NaA на внешней поверхности керамической трубки из пористого оксида алюминия с использованием гидротермального метода и микроволнового метода в герметичных условиях [34]. Исследованы четыре различных молярных отношения и четыре различных метода погружения. Кристаллическая структура мембраны исследована методами рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии. Разделительные свойства мембраны оценены при перапарации смеси (95:5) этанол/вода. Установлено, что мембрана, синтезированная герметическим микроволновым методом при молярном отношении $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1.3:6:100$ с погружением в чистый затравочный раствор, обладает наилучшими свойствами. Смесь, подвергнутая пропусканию через эту мембрану и состоящая из 79 вес.% воды и 21 вес.% этанола, имела степень разделения 63.8, что указывает на то, что мембрана на основе цеолита NaA является селективной по отношению к воде.

Межфазная конденсация представляет собой один из методов нанесения тонкого слоя на подложку. В этом случае происходит реакция поликонденсации на межфазной границе двух несмешивающихся растворителей.

Слой подложки, которая обычно представляет собой ультрафильтрационную или микрофильтрационную мембрану, погружается в водный раствор, содержащий активный мономер или олигомер, как правило, аминного типа. Водный раствор заполняет поры мембраны и его избыток удаляют. Пленка (или волокно) затем погружается во вторую ванну, содержащую не смешивающийся с водой растворитель, в котором растворен другой активный мономер, часто хлорангидрид двух или трехосновной кислоты. Эти два активных компонента реагируют с образованием плотного полимерного слоя. Часто применяется обработка нагреванием для более полной реакции на межфазной поверхности. Преимуществом межфазной полимеризации является то, что реакция является самоингибируемой в результате ограниченного притока реагентов через уже образованный слой, при этом формируется очень тонкая пленка толщиной менее 50 нм.

При межфазной полимеризации для получения полимерной композиц. нанофильтрационных полиамидных мембран могут быть достигнуты как высокая производительность по пермеату, так и высокое солеудержание. Условия синтеза, такие как

концентрация мономера, продолжительность реакции и вид вызывающего набухание агента, значительно влияют на разделит. способность композиционных мембран. Композиционная полиамидная мембрана имела проницаемость $>3,2-8$ л/м²·ч и степень солеудержания 94–99%, когда водный раствор соли (2000 ч./млн.) подавали при 1379 кПа и 25° [35]. Кроме того, нанофильтрационная мембрана с повышенной производительностью можно было получить путем надлежащего набухания матрицы подложки в период полимеризации. Результаты при различных фидовых концентрациях показали, что производительность по пермеату понижалась с увеличением концентрации соли в фидовом растворе. Этот результат может быть обусловлен концентрационной поляризацией поверхности у полиамидных мембран. Сепарационная производительность полиамидных мембран показала почти полную независимость от рабочего давления вплоть до 1379 кПа.

Композитные мембраны в виде тонких пленок получают полимеризацией на границе раздела фаз тримезоилхлорида (I) и м-фенилендиамин (II). Проницаемость и селективность полиамидных мембран [36] и механические свойства получаемых пленок после отслаивания от основы исследованы в зависимости от концентрации реагентов в реакционной смеси. Показано, что при высоком содержании I получают пленки с увеличенными толщиной и гидрофильностью поверхности, тогда как при высоком содержании II толщина пленок и гидрофильность уменьшаются. Проницаемость воды через мембраны зависит от толщины пленок и их гидрофильности и уменьшается с увеличением содержания м-фенилендиамина.

Исследована наномасштабная структура композитных полиамидных мембран [37] для обратного осмоса и для нанофильтрации методами просвечивающей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии. Установлено, что плотность полимера и заряд распределены поперек активного полимерного слоя чрезвычайно неоднородно. Полиамидные пленки, по-видимому, построены из отрицательно заряженного внешнего слоя, расположенного поверх внутреннего слоя, обладающего небольшим положительным зарядом. Такая структура, по-видимому, является общей для всех типов композитных мембран. Резкая граница между слоями относится к области наибольшей плотности полимера, т. е. к действительному селективному барьеру.

Представлена технология получения тонких катионообменных мембран с сульфокислотными группами [38]. Пленочные мембраны изготавливались методом плазменной полимеризации с последующим гидролизом галогеносульфоновых групп. В качестве исходного материала использовались бензолсульфонилфторид и бензолсульфонилхлорид. У сульфонила хлорида в режиме плазменной полимеризации связи S-Cl легко расщепляются с образованием радикала Cl; связь S-F у бензолсульфонилфторида в этих условиях является более устойчивой. Плазменный полимер, образованный с использованием бензолсульфонилфторида, имеет катионооб-

менную емкость, сравнимую с коммерческими полимерными катионообменными мембранами.

Полипропиленовые мембраны модифицированы плазменным травлением SO_2 , $\text{SO}_2\text{-O}_2$ или $\text{SO}_2\text{-H}_2\text{O}$ с последующим нанесением покрытия плазменной полимеризацией из SO_2 и ацетилена [39]. Условия плазменного SO_2 -травления оптимизированы измерением ионообменной емкости (ИОЕ) как функции мощности плазменного травления (10-30 Вт), давления газа (40-60 мм) и продолжительности обработки (15-120 с). Для плазменного травления $\text{SO}_2\text{-O}_2$ и $\text{SO}_2\text{-H}_2\text{O}$ только отношение давления (SO_2 и $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$) оптимизировано при оптимальных условиях, определенных из травления SO_2 -плазмой. Плазменное травление затем комбинировали с нанесением покрытия плазменной полимеризацией из SO_2 и ацетилена, для которой условия снова оптимизировали путем измерения ИОЕ как функции мощности плазмы (10-40 Вт), давления в камере (50-200 мкм), отношения $\text{SO}_2/\text{ацетилен}$ (15:135-60:90) и продолжительности обработки (0-10 мин.). После этого оценивали электрическое сопротивление и водопоглощение. Модифицированные мембраны анализировали также сканирующей электронной микроскопией, тогда как покрытие плазменной полимеризации характеризовали ИК-спектроскопией нарушенного полного внутреннего отражения с фурье-преобразованием.

Описано получение сульфокатионитовых мембран на основе привитых СПЛ глицидилметакрилата на пористые подложки из полипропилена [40]. Представлены данные ИК- и эмиссионной электронной спектроскопии, а также электронного микроанализа, описывающие структурные особенности полученных СПЛ. Изучены основные электрохимические свойства мембраны и показано, что их емкость составляет 2,53-3,30 ммоль/г и электропроводность 0,349-0,589 Ом $\times$ см².

В работе [41] рассмотрен трубчатый мембранный фильтрующий элемент, содержащий открытопористую трубку, стенка которой выполнена из слоев волокнистых материалов, пропитанных термореактивным связующим, с образованием после отверждения связующего по всей площади их контактов открытопористого клеевого соединения, а внутренняя поверхность покрыта полупроницаемой щелочестойкой полимерной мембраной, отличающийся тем, что внутренний слой стенки открытопористой трубки выполнен плоской лентой или рукавом из смеси плотного переплетения полипропиленовых (основа) и хлориновых (уток) нитей, а наружный слой - плоской лентой плотного переплетения смеси тех же нитей.

В работе [42] представлен способ изготовления трубчатого мембранного модуля для фильтрации жидкостей пропиткой волокнистых материалов термореактивным связующим, формированием из них многослойных опорных открытопористых трубок, отверждением в них связующего и нанесением на их внутреннюю поверхность полупроницаемой мембраны, отличающийся тем, что внутреннюю часть стенки каждой опорной открытопористой трубки формируют размещением на жесткой оправке рукава плотного плетения и обмоткой его по спирали лентой нетканого

волокнистого материала, пропитанных термореактивным связующим, при следующем соотношении компонентов, мас. %: Рукав и нетканый материал - 65 - 80; Термореактивное связующее - 20 - 35.

Авторами [43] представлен способ который может быть использован для тангенциальной фильтрации жидких смесей, их концентрирования, разделения и очистки их компонентов. Жидкую пленку формируют на подложке из раствора, содержащего 20-40 мас. % сополимера трифторхлорэтилена с 20-30 мас. % винилиденфторида и 5-16 мас. % порообразователя - низшего спирта, ацетона или метилпирролидона в диметилацетамиде, тетрагидрофуране или этилацетате. Затем пленку отверждают. Улучшается адгезия мембраны к подложке, предотвращается образование вздутий, повышается устойчивость к растрескиванию.

ФГБОУ ВПО «КНИТУ» предлагает внедрение процесса обработки ВЧЕ-плазмой в технологический процесс изготовления каркаса трубчатого ультрафильтра БТУ-0,5/2 после проведения операции продувка каркаса перед сборкой их в блок [44-47].

Внедрение процесса ВЧЕ-плазменной обработки на этапе формирования мембраны позволяет отказаться от технологической операции отжига трубчатого ультрафильтра БТУ-0,5/2.

Использование ВЧЕ-плазменной обработки сокращает время технологических операции при формировании мембраны на этапах предформирования мембраны, коагуляции мембранообразующего полимера, отмывка БТУ- 05/2, а также отказ от операции отжиг мембраны.

Таким образом, в статье описаны разные методы получения полимерных мембран и рассмотрены некоторые аспекты физико-химических процессов, происходящих при формировании мембран.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Наноматериалы и нанотехнологии» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» по госконтракту 16.552.11.7060.

Литература

1. http://www.membrane.msk.ru/books/?id_b=12&id_bp=326
2. Ke Lin-nan, Wu Guang-xia, Xu Shu-guang. Влияние полиэтиленигликолевых добавок на структуру и характеристики смешанных ультрафильтрационных мембран/ Lin-nan Ke, Guang-xia Wu, Shu-guang Xu // Environ. Sci. 2005. 26, № 1, с. 108-111.
3. Hellman Diana J., Greenberg Alan R., Krantz William B.. A novel process for membrane fabrication: thermally assisted evaporative phase separation (TAEPS) / Diana J. Hellman, Alan R. Greenberg, William B. Krantz. // Journal of Membrane Science. - 2004. - Volume 230, issue 1-2, p. 99-109.
4. Malaisamy Ramamoorthy, Mohan Doraiswamy Raju, Rajendran Munnuswamy. Polyurethane and sulfonated polysulfone blend ultrafiltration membranes. I. Preparation and characterization studies / Malaisamy Ramamoorthy, Mohan Doraiswamy Raju, Rajendran Munnuswamy. // J. Colloid and Interface Sci. - 2002. - 254, № 1, с. 129-140.

5. Diaz Georgina, Marchese Jose, Ochoa Ariel, Saavedra Aldo. Sintesis y caracterizacion de membranas de polisulfona para ultrafiltracion de carbohidratos / Georgina Diaz, Jose Marchese, Ariel Ochoa, Aldo Saavedra. // *Afinidad*.- 2002.- 59, № 498, с. 134-140.
6. Ghosh A. K., Ramachandran V., Singh Shiv Pal, Hanra M. S., Trivedi M. K., Misra B. M. Preparation and characterization of polysulfone and polyethersulfone membranes for calcium (Ca²⁺) and magnesium (Mg²⁺) separation by complexation ultrafiltration / A. K. Ghosh, V. Ramachandran, Singh Shiv Pal, M. S. Hanra, M. K. Trivedi, B. M. Misra // *J. Macromol. Sci. A*. - 2002.- 39, № 6, с. 557-572.
7. Брык М.Т., Цапюк Е.А.; отв. ред. Пилипенко А.Е. Ультрафильтрация.- Киев: Наук. Думка, 1989.- 288 с.
8. Mahendran R., Malaisamy R., Arthanareeswaran G., Mohan D.. Cellulose acetate-poly(ether sulfone) blend ultrafiltration membranes.. II. Application studies / R. Mahendran, R. Malaisamy, G. Arthanareeswaran, D. Mohan // *J. Appl. Polym. Sci.*- 2004.- 92, № 6, с. 3659-3665.
9. Idris Ani, Noordin M. Y., Ismail A. F., Shilton S. J.. Study of shear rate influence on the performance of cellulose acetate reverse osmosis hollow fiber membranes / Ani Idris, M. Y. Noordin, A. F. Ismail, S. Shilton // *J. Membr. Sci.*- 2002.- 202, № 1-2, с. 205-215.
10. Qin Jian-Jun, Cao Yi-Ming, Oo Maung-Htun. Preparation of poly(ether sulfone) hollow fiber UF membrane for removal of NOM/ Jian-Jun Qin, Yi-Ming Cao/ O Maung-Htun // *J. Appl. Polym. Sci.*- 2006.- 99, №1, с. 430-435.
11. Патент 2198725. Сформованные из расплава полисульфоновые полупроницаемые мембраны и способы их получения.
12. Choi Jae-Hoon, Fukushi Kensuke, Yamamoto Kazuo. A submerged nanofiltration membrane bioreactor for domestic wastewater treatment: the performance of cellulose acetate nanofiltration membranes for long-term operation/ Jae-Hoon Choi, Kensuke Fukushi, Kazuo Yamamoto. // *Separ. and Purif. Technol.*- 2007.- 52, № 3, с. 470-477.
13. Дубяга В.П., Перепечкин Л.П., Каталевский Е.Е. Полимерные мембраны.- М.: Химия, 1981.- 232 с.
14. Yeo Ho-Taek, Lee Sang-Taek, Han Myeong-Jin. Role of a polymer additive in casting solution in preparation of phase inversion polysulfone membranes / Ho-Taek Yeo, Sang-Taek Lee, Myeong-Jin Han // *J. Chem. Eng. Jap.*- 2000.- 33, № 1, с. 180-184.
15. Process for continuous spinning of hollow-fiber membranes using a solvent mixture as a precipitation medium. № 5151227. Application Number: 6710662. W. R. Grace & Co.-Conn.
16. Vogrin Nusa, Stropnik Crtomir, Musil Vojko, Brumen Milan. The wet phase separation: the effect of cast solution thickness on the appearance of macrovoids in the membrane forming ternary cellulose acetate/acetone/water system / Nusa Vogrin, Crtomir Stropnik, Vojko Musil, Milan Brumen. // *J. Membr. Sci.*- 2002.- 207, № 1, с. 139-141.
17. Дубяга В. П., Дзюбенко В. Г. Современные отечественные конкурентоспособные обратноосмотические, нанофильтрационные и микро-фильтрационные мембранные элементы, установки и технологии для ликероводочной и спиртовой промышленности// Критические технологии Мембраны. 2004. №23. С.21.
18. He Tao, Mulder Marcel, Wessling Matthias. Preparation of composite hollow fiber membrane by coextrusion.. EUROMEMBRANE 2000: Conf., Jerusalem, Sept. 24-27, 2000: Program and Abstr. Tel Aviv. 2000, с. 139-140.
19. Изаак Т. И., Бабкина О. В., Ельяшевич Г. К. Металл-полимерные нанокомпозиты на основе пористого полиэтилена. Труды 9 Международной научно-технической конференции "Композиты – в народное хозяйство" ("Композиты-2005"), Барнаул, нояб., 2005.. Барнаул. Изд-во АлтГТУ. 2005, с. 7-8.
20. Procédé d'elaboration de reacteurs membranaires catalytiques ceramiques par coextrusion: Заявка 2870161 Франция, МПК7 В 32 В 31/30, С 04 В 35/622. L'air liquide SA pour l'étude et l'exploitation des procédés georges claude. Reynaud Christophe, Del Gallo Pascal, Chartier Thierry. №0405124; Заявл. 12.05.2004; Опубл. 18.11.2005.
21. Mohammadi T., Pak A., Nourian Z., Taherkhani M. Experimental design in mullite microfilter preparation./ T. Mohammadi, A. Pak, Z. Nourian, M. Taherkhani // *Desalination*.- 2005.- 184, №1-3, с. 57-64.
22. Головкин В.М., Сохорева В.В. и др. Трековые мембраны, особенности получения, модификация мембранных свойств и темплетные металлические структуры./В.М. Головкин, В.В. Сохорева // *Физика.-Изд. ТГУ.-№10.-т.3.- 2007.-с.270-275.*
23. Способ изготовления трековой мембраны. № 2325944. Заявка 2006135370/04, 09.10.2006. Общество с ограниченной ответственностью "РЕАТРЕК-Фильтр".
24. Способ получения асимметричной трековой мембраны. №2220762. Заявка 2002125557/12, 24.09.2002. Объединенный институт ядерных исследований.
25. Способ изготовления трековых мембран. №2077938. Заявка 94042795/26. 02.12.1994. Объединенный институт ядерных исследований.
26. Кестинг Р.Е. Синтетические полимерные мембраны/ под ред. Ежова В.К.- М.: Химия. 1991.-336 с.
27. Мулдер М. Введение в мембранную технологию: Пер. с англ. – Москва: Мир, 1999 г. – 513 с.
28. Meng Xiu-Xia, Yang Nai-tao, Meng Bo, Tan Xiao-yao. Получение и свойства мембран из полых волокон Y2O2/ZrO2 (YSZ) / Xiu-Xia Meng, Nai-tao Yang, Bo Meng, Xiao-yao Tan // *Chem. J. Chin. Univ.*- 2006.- 27, № 4, с. 599-601.
29. Masmoudi S., Larbot A., El Feki H., Ben Amar R. Elaboration and properties of new ceramic microfiltration membranes from natural and synthesised apatite / S. Masmoudi, A. Larbot, H. El Feki, R. Ben Amar // *Desalination*.- 2006.- 190, № 1-3, с. 89-103.
30. Цодиков М. В., Тепляков В. В., Марсумов М. И., Школьников Е. И., Сидорова Е. В., Волков В. В., Каптейн Ф., Гора Л., Трусов Л. И., Уваров В. И. Керамические мембраны, модифицированные оксидными каталитическими покрытиями, как "ансамбль" каталитических нанореакторов / М. В. Цодиков [и др.]// *Кинет. и катал.*- 2006.- 47, № 1, с. 29-39.
31. Shin Dong Wook, Hyun Sang Hoon, Cho Churl Hee, Han Moon Hee. Synthesis and CO2/N2 gas permeation characteristics of ZSM-5 zeolite membranes / Dong Wook Shin, Sang Hoon Hyun, Churl Hee Cho, Moon Hee Han. // *Microporous and Mesoporous Mater.*- 2005.- 85, № 3, с. 313-323.
13. Дубяга В.П., Перепечкин Л.П., Каталевский Е.Е. Полимерные мембраны.- М.: Химия, 1981.- 232 с.
32. Hu Keyan, Xu Tongwen, Yang Weihua, Fu Yanxun. Preparation of novel heterogeneous cation-permeable membranes from blends of sulfonated poly(phenylene sulfide) and poly(ether sulfone) / Keyan Hu, Tongwen Xu, Weihua Yang, Yanxun Fu.// *J. Appl. Polym. Sci.*- 2004.- 91, № 1, с. 167-174.
33. Benito J. M., Conesa A., Rodriguez M. A. Preparation of multilayer ceramic systems for deposition of mesoporous membranes/ J. M. Benito, A. Conesa, M. A. Rodriguez // *J. Mater. Sci.*- 2005.- 40, № 23, с. 6105-6112.
34. Chen Yi-liang, Zhao Jun-hong, Li Jing-ru, Guo Shi-ling, Zhan Yu-zhong, Xu Jun, Fan Jun-lin, Yin Liang-guo. Синтез и исследование мембраны на основе цеолита NaA./ Yi-liang Chen, Jun-hong Zhao, Jing-ru Li, Shi-ling Guo, Yu-zhong Zhan, Jun Xu, Jun-lin Fan, Liang-guo Yin. // *J. Zhengzhou Univ. Eng. Sci.*- 2006.- 27, № 1, с. 103-105, 128.

35. Chen Shih-Hsiung, Chang Dong-Jang, Liou Rey-May, Hsu Ching-Shan, Lin Shiow-Shyung. Preparation and separation properties of polyamide nanofiltration membrane. / Shih-Hsiung Chen, Dong-Jang Chang, Rey-May Liou, Ching-Shan Hsu, Lin Shiow-Shyung Lin // J. Appl. Polym. Sci.- 2002.- 83, № 5, с. 1112–1118
36. Roh Il Juhn, Greenberg Alan R., Khare Vivek P. Synthesis and characterization of interfacially polymerized polyamide thin films/ Il Juhn Roh, Alan R. Greenberg, Vivek P. Khare // Desalination.- 2006.- 191, № 1–3, с. 279–290.
37. Freger V. Nanoscale heterogeneity of polyamide membranes formed by interfacial polymerization/ V. Freger // Langmuir.- 2003.- 19, № 11.
38. Uchimoto Yoshiharu, Endo Eishi, Yasuda Kazuaki, Yamasaki Yuki, Takehara Zen-ichiro, Ogumi Zempachi, Kitao Osamu. Preparation of thin cation-exchange membranes using glow discharge plasma polymerization and its reactions / Yoshiharu Uchimoto, Eishi Endo, Kazuaki Yasuda, Yuki Yamasaki, Zen-ichiro Takehara, Zempachi Ogumi, Osamu Kitao // J. Electrochem. Soc.- 2000.- 147, № 1, с. 111-118.
39. Basarir F., Choi E. Y., Moon S. H., Song K. C., Yoon T. H. Electrochemical properties of polypropylene membranes modified by the plasma polymerization coating of SO₂/acetylene/ F. Basarir, E. Y. Choi, S. H. Moon, K. C. Song, T. H. Yoon // J. Appl. Polym. Sci.- 2006.- 99, № 6, с. 3692–3699.
40. Choi Eun-Young, Strathmann Heiner, Park JiMin, Moon Seung-Hyeon. Characterization of non-uniformly charged ion-exchange membranes prepared by plasma-induced graft polymerization/ Eun-Young Choi, Heiner Strathmann, JiMin Park, Seung-Hyeon Moon // J. Membr. Sci.- 2006.- 268, № 2, с. 165–174.
41. Мембранный трубчатый фильтрующий элемент и способ его получения. № 2325944. Заявка 2005105845/15, 03.03.2005. ЗАО "Научно-технический центр "Владипор".
42. Трубчатый мембранный модуль для фильтрации жидкости и способ его изготовления. №2156645. Заявка 99117008/12, 04.08.1999. ЗАО НТЦ "Владипор"
43. Способ получения фторполимерных мембран для фильтрации жидкостей. № 2158625. Заявка 99105956/04. 23.03.1999. ТОО Фирма "Родник"
44. Абдуллин И.Ш., Нефедьев Е.С., Ибрагимов Р.Г., Парошин В.В. Усовершенствование технологии производства трубчатых ультрафильтров БТУ-0,5/2// Вестник Казанского технологического университета.- 2012.- №6.- С.50-54.
45. Абдуллин И.Ш., Нефедьев Е.С., Ибрагимов Р.Г., Парошин В.В. Применение мембранной технологии для очистки сточных вод кожевенно-обувных предприятий// Вестник Казанского технологического университета.- 2012.- №6.-С.21-27.
46. Абдуллин И.Ш. Модификация композиционных мембран/ И.Ш. Абдуллин [и др.] // Вестник Казанского технологического университета.- 2012.- №15.-С.76-84.
47. Абдуллин И.Ш. Композиционные мембраны/ И.Ш. Абдуллин [и др.] // Вестник Казанского технологического университета.- 2012.- №15.-С.63-66.

© **И. Ш. Абдуллин** - д.т.н., проф., проректор по НР КНИТУ; **Р. Г. Ибрагимов** - к.т.н. доцент кафедры ТОМЛП КНИТУ, modif@inbox.ru; **О. В. Зайцева** – асп. каф. ПНТБМ КНИТУ, olesya-zef@yandex.ru; **В. В. Парошин** – асп. той же кафедры, dulchi_vlad@mail.ru.