

Горобець А. В., Вакулюк П. В., Манжос Н. О., Павленко Д. С.,
Тьортих В. А., Лобок С. І., Бурбан А. Ф.

ФЛУОРОВМІСНІ МЕМБРАНИ, НАПОВНЕНІ ВИСОКОДИСПЕРСНИМИ КРЕМНЕЗЕМАМИ

Розроблено метод формування композиційних флуоровмісних, мембран наповнених високодисперсними кремнеземами різної модифікації, які були рівномірно дисперговані в полімерну матрицю. Методом інверсії фаз сформовано мембрани та досліджені їхні транспортні й експлуатаційні характеристики. Додатково для дослідження впливу введення аеросилів на структуру мембран були зроблені мікрофотографії та калориметричні (ДСК) дослідження. Додавання високодисперсних кремнеземів у формувальний розчин має значний вплив на водопроникність, селективність та морфологію композиційних флуоровмісних мембран.

Ключові слова: композиційні мембрани, флуоровмісний, полімер, матриця, інверсія фаз.

Вступ

Розширення галузей застосування мембранних процесів викликає потребу в розробці мембран з новими властивостями, в яких поєднувались би високі продуктивність і селективність з необхідними гідрофільно-гідрофобними характеристиками, гемо- та біосумісністю, бактерицидністю, можливістю стерилізації, високою термо- і хімічною стійкістю тощо [1]. З цієї точки зору перспективним є розроблення нових полімерних мембран на основі флуоровмісних полімерів завдяки їх фізичній стійкості та хімічній інертності. Застосування неорганічних наночастинок як наповнювачів при формуванні мембран створює можливість отримання полімер-неорганічних нанокомпозитних мембран, що сприятиме прояву в таких мембранах переваг окремих компонентів, а у багатьох випадках одержанню мембран з вищою продуктивністю, селективністю та стійкістю до забруднювачів. Одним із підходів до виготовлення таких гібридних мембранних матеріалів є введення функціональних неорганічних наночастинок (оксиди, метали, вуглець) в полімерну матрицю, що може підвищити механічні властивості та термічну стійкість наповненого полімеру.

Введення наночастинок під час формування мембрани є дуже привабливим методом, що дає змогу створювати структури нанокомпозитних мембран із покращеними механічними та роздільними властивостями. Структура таких мембран зазвичай залежить від фізичних і механічних властивостей полімерної матриці та наночастинок, так само як і від методу введення наночастинок [2]. У нашому дослідженні для формування мембран використано метод інверсії фаз як

найзручніший, що дає змогу одержувати більшість типів мембран.

У низці опублікованих досліджень описано одержання органічних/неорганічних пористих композитних мембран шляхом додавання частинок наповнювача (Al_2O_3 [3, 4], ZrO_2 [5, 6], TiO_2 [7, 8], SiO_2 [9–12], Ag^0 [13, 14]) до розчину мембраноформуального полімеру, зокрема ацетату целюлози (CA) [13, 3], полісульфону (PSf) [9, 10], полівініліденфлуориду (PVDF) [6], поліакрилонітрилу (PAN) [14], поліаміду-іміду (PAI) [15]. Ці дослідження показують, що властивості поверхневого шару мембран (пористість, поверхнева пористість, товщина) та морфологію макропорозниці її розподільного шару (підкладки) можна змінити шляхом введення наночастинок. Обидві ці частини мембрани є важливими, а саме – поверхневий шар визначає проникність, затримувальну здатність та селективність мембран, тоді як структура розподільного шару впливає на її поведінку при стисканні [16]. Хоча викликані наночастинами зміни в структурі мембрани є специфічними для певної комбінації наповнювач/матриця, можна встановити певні загальні тенденції. Зокрема, збільшення ступеня наповнення наночастинами призводить до:

- збільшення товщини поверхневого шару (SiO_2/PSf [9, 10], TiO_2/PSf [8]);
- більшої поверхневої пористості на робочій поверхні (ZrO_2/PSf [1], TiO_2/PSf [17], SiO_2/PSf [10]);
- пригнічення формування макропорозниці (SiO_2/PSf [9, 10], TiO_2/PSf [8], Al_2O_3/CA [3]);
- вищої проникності мембрани (ZrO_2/PSf [18], $SiO_2/PVDF$ [11], $ZrO_2/PVDF$ [6], SiO_2/PSf [10], TiO_2/PSf [8]).

Так, введення більшої кількості наночастинок кремнезему у полісульфонові мембрани збільшувало пористість та зв'язаність стінок макропорожнин, зростали густина і розмір пор поверхні, зменшувалася товщина шару робочої поверхні. У випадку глинисто-полісульфонових композитних мембран товщина шару робочої поверхні також зменшувалась зі збільшенням кількості введеного наповнювача [16]. Крім того, в гібридних TiO_2 -полісульфонових ультрафільтраційних мембранах зі збільшенням концентрації наповнювача спостерігалось пригнічення утворення макропорожнин, збільшувалася пористість і товщина робочої поверхні мембрани [19]. Подібним чином було визначено, що введення активованого вугілля зменшує утворення макропорожнин у композитних полісульфонових мембранах; асиметричність та середній розмір пор мембран збільшувався зі зростанням розміру частинок наповнювача. У випадку наповнення полісульфону багатшаровими вуглецевими нанотрубками єдиною зміною у макроскопічній морфології мембрани було збільшення шорсткості поверхні. На основі опублікованих до сьогодні результатів досліджень, сформувався думка, що мікроструктурні зміни, індуквані введенням наночастинок, потенційно можуть бути використані для виготовлення мембран із бажаними властивостями [16]. При розроблянні пористих нанокompозитних мембран слід враховувати роль таких важливих факторів, як розмір частинок наповнювача (вони мають бути співзмірними з діаметром пор матриці), спорідненість поверхні наповнювача до компонентів формування суміші та вплив пор матриці, що функціонують як нанореактори для розміщення або синтезу частинок наповнювача.

Загальна мета нашої роботи полягала у вивченні впливу умов формування та природи поверхні кремнеземного наповнювача на структуру флуоровмісних нанокompозитних мембран [2].

У дослідженні як наповнювач використано пірогенний кремнезем з розвиненою питомою поверхнею і достатньо однорідними сферичними наночастинками. Це непористий рентгеноаморфний препарат кремнезему, що характеризується хімічною чистотою, значною адсорбційною ємністю до полярних адсорбатів, гідрофільністю поверхні, зумовленою наявністю силанольних груп та адсорбованої води. Досліджувалися також композиції, де як наповнювач використано пірогенний кремнезем із прищепленими метильними групами. Такі органофільні наповнювачі одержано хімічною модифікацією поверхні диметилдихлорсиланом.

Матеріали і методи

Формування мембран

Мембрани формували із флуоровмісного полімеру методом інверсії фаз [20]. З цією метою використовували кополімер полівініліденфлуориду з тетрафлуоретиленом Марки Ф-42Л $[-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2-]_m$ (НВО «Пластполімер», Росія), який розчиняли в ацетоні та диметилформаміді (Aldrich), які перед застосуванням очищували перегонкою. Одержані розчини відфільтровували на вакуумному фільтрі та наносили тонким шаром на скло за допомогою формувального ножа. Нанесений розчин витримували на повітрі для часткового випаровування розчинника з поверхні полімерного розчину протягом 10–15 хв, занурювали у коагуляційну ванну (22 ± 2 °C), де нерозчинний у воді флуорополімер осаджувався з утворенням мембрани.

Методика об'ємного модифікування флуоровмісних мембран

Для об'ємного модифікування використовували пірогенний кремнезем (аеросил) з питомою поверхнею до $300 \text{ м}^2/\text{г}$, вмістом діоксиду кремнію не менше 99,9 мас. % і діаметром частинок близько 9 нм (А-300) та одержаний на його основі метильований аеросил (АМ-300) з вмістом прищеплених диметилсилільних груп до 0,6 ммоль/г. Необхідну кількість наповнювача (А-300, АМ-300) вводили безпосередньо у формувальний розчин. При цьому інші параметри формування мембран лишали незмінними.

Методика визначення проникності

Для дослідження водопроникності та селективності зформованих мембран використовували стандартну циліндричну комірку непротокового типу Amicon 8200 (виробництво Millipore Corporation, USA). Для зниження впливу концентраційної поляризації на процесі розділення комірка обладнана магнітною мішалкою. Досліди з фільтрації проводили при 20 ± 2 °C. Робочий тиск у комірці задавали за допомогою зтисненого азоту (рис. 1).

Об'ємний потік крізь мембрану – питому продуктивність мембрани, J_v л/($\text{м}^2 \cdot \text{год}$) розраховували за формулою:

$$J_v = \frac{\Delta V}{S \cdot \Delta t},$$

де ΔV – об'єм фільтрату, що пройшов крізь мембрану площею S за час Δt .

Методика визначення коефіцієнта затримання речовини мембраною

Для визначення коефіцієнта затримання речовини мембраною використовували водний розчин (2,5 кг/м³) поліетиленгліколю (ПЕГ) з молекулярною масою 35000 (*Fluka*). Концентрації калібранту в початковому розчині й фільтраті визначали на інтерферометрі марки ЛІР-2-УХЛ 4.2.

Коефіцієнт затримання речовини мембраною (R , %) розраховували за формулою:

$$R = \left(1 - \frac{C_{\text{ф}}}{C_{\text{в}}}\right) \cdot 100 \%,$$

де $C_{\text{ф}}$ – концентрація речовини у фільтраті, г/дм³; $C_{\text{в}}$ – концентрація речовини у початковому розчині, г/дм³.

Методика визначення ступеня ущільнення структури мембран

Ступінь ущільнення (SU , %) структури мембран вивчали шляхом дослідження залежності зміни водопроникності мембран від тривалості їх експлуатації при постійному тиску. Пропускання води крізь досліджувану мембрану призводить до поступового зниження її продуктивності, яка з часом досягає певного сталого значення. Ступінь ущільнення розраховували як відношення різниці зміни продуктивності (ΔJ_v^t) мембран до його початкового значення (J_v^0):

$$SU = \frac{\Delta J_v^t}{J_v^0} \cdot 100 \%,$$

де t – час, при якому продуктивність мембран не змінюється.

Оцінка гідрофільності поверхні мембран

Гідрофільність мембран вивчали шляхом вимірювання крайових кутів змочування за методом сидячої краплі. Краєві кути змочування поверхні мембрани вимірювали за допомогою цифрової фотокамери (Olympus C-765 Ultra Zoom) та обробляли у програмі Adobe Photoshop 7.0. Значення контактних кутів усереднювались вибіркою із 10; похибка вимірювання становила $\pm 3^\circ$.

Визначення структури мембран

Структуру мембран досліджували за допомогою сканувальної електронної мікроскопії (SEM). Сухі мембрани було покрито золотом та сфотографовано за допомогою мікроскопа S-3400N (Oxford).

Визначення термоокисної деструкції

За допомогою дериватографа Q-1500 (система Ф. Паулік, І. Паулік, І. Ердеї) визначили термоокисну деструкцію вихідних та ненаповнених аеросолами флуоромісних мембран. Зразки перед дослідженням на дериватографі були прогріті в термошафі при температурі приблизно 110 °С протягом двох годин.

Результати та їх обговорення

Формування мембран

У роботі мембрани отримували з розчинів полімерів методом інверсії фаз шляхом сухомокрого формування [20]. Формувальний (т. з. поливальный) розчин складався із таких компонентів: полімеру, розчинника і нерозчинника (осаджувача) або пороутворювача.

Оскільки основним та вирішальним фактором, який визначає характеристики мембрани, є склад поливального розчину, основною метою роботи було встановлення впливу його складу на параметри мембрани.

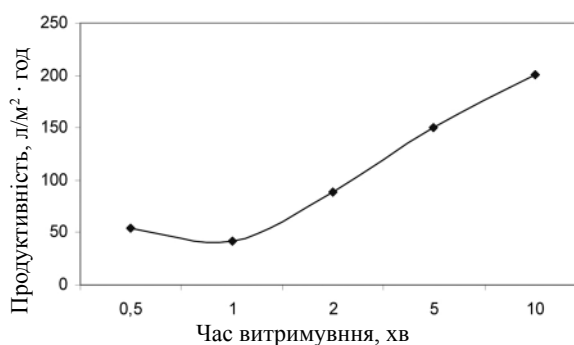


Рис. 1. Залежність продуктивності мембрани від часу витримування поливального розчину, що містить 14 % фторопласту Ф-42 і 86 % ДМФА

Відомо, що витримування розчину полімеру на повітрі перед осадженням суттєво впливає на структуру мембран і, відповідно, на водопроникність. На рис. 1 показана залежність продуктивності мембран від часу витримування на повітрі поливального розчину, що має такий склад: 14 % Ф-42, 86 % ДМФА.

При осадженні розчину полімеру одразу після його поливання на скляну пластинку було одержано малопродуктивну мембрану (54 л/м² · год) з низькою пористістю. При витримувани розчину перед зануренням в осаджувач на 30 сек довше, ніж у попередньому випадку, внаслідок випаровування розчинника відбувається ущільнення поверхневого шару, що призводить до зниження продуктивності мембрани (42 л/м² · год).

За подальшого випаровування розчинника з поверхні відбувається розпад гомогенного

розчину на дві фази: одна збагачена полімером, друга – розчинником. Чим довший час витримання поливального розчину перед зануренням в осаджувальну ванну, тим концентрованішим стає розчин, але водночас розчинник, випаровуючись із розчину полімеру, залишає канали, які згодом перетворюються на пори. Чим концентрованішою є фаза з полімером, тим більшим стає об'єм із розчинником, після випаровування якого залишаються порожнини. Це пояснює збільшення продуктивності мембран із часом витримання перед зануренням у нерозчинник.

Вплив аеросилу та його кількості на транспортні характеристики наповнених флуоровмісних мембран

Модифікування гідрофобних мембран дозволяє, з одного боку, гідрофілізувати їх поверхню (в т. ч. поверхню пор), а з іншого, – надати мембранам спеціальних властивостей за рахунок утворення на їх поверхні тих чи інших функціональних груп [21]. Проблема модифікування поверхні гідрофобних мембран є істотним чинником, який впливає на рівень її забруднення і сприяє підвищенню тривалості експлуатації модифікованих мембран. Серед багатьох методів модифікування гідрофобних мембран одним із найефективніших і простих є введення частинок аеросилів, що мають на своїй поверхні різні функціональні групи, які надають мембрані специфічних властивостей. Введення аеросилів у формувальну суміш флуорополімеру призводить до суттєвої зміни розділювальних характеристик одержаних мембран. Часткове заміщення силанольних груп на метильні у наночастинках аеросилу призводить до часткової гідрофобізації його поверхні та до більшої спорідненості до органічних розчинників, що сприяє утворенню гомогенної суспензії в розчині полімеру в диметилформаміді.

Будь-яка видозміна формувальної суміші призводить до зміни ефективного радіусу пор мембрани, що, в свою чергу, спричинює зміну величини об'ємного потоку води крізь мембрану. Таким чином, введення аеросилів у формувальну суміш при одержанні мембран впливатиме на об'ємний потік води крізь мембрану відносно немодифікованої мембрани (рис. 2). Так, з рис. 2 видно, що введення аеросилів призводить до зростання продуктивності наповнених мембран, що пояснюється впливом аеросилу як пороутворювача. При цьому мембрани, наповнені аеросилом А-300, мають більшу водопроникність порівняно з мембранами, що містять метильований кремнезем АМ-300.

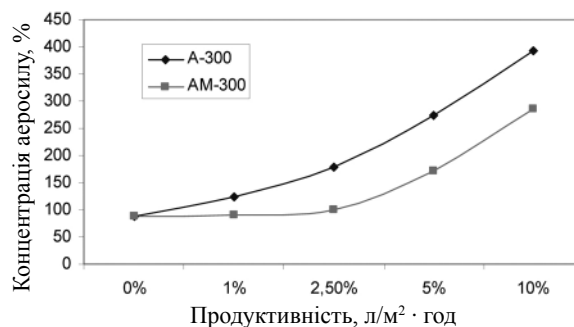


Рис. 2. Залежність продуктивності мембрани від вмісту аеросилів

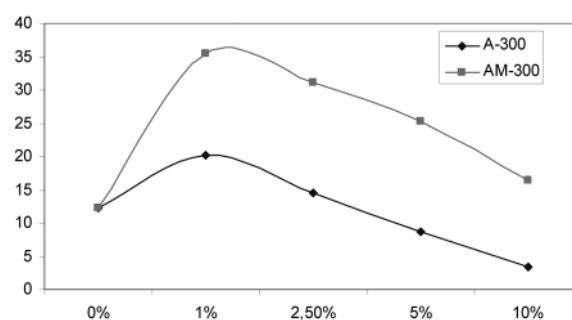


Рис. 3. Залежність селективності мембрани від вмісту аеросилів

На основі досліджень розділювальних властивостей мембран щодо водних розчинів ПЕГ з молекулярною масою 35000 Д були одержані дані (рис. 3), за допомогою яких можна опосередковано зробити висновки про зміну розміру пор модифікованих мембран. Було виявлено, що введення аеросилу у формувальний розчин при невеликих концентраціях призводить до зростання коефіцієнта затримки ПЕГ₃₅₀₀₀ (R), а при подальшому зростанні вмісту наповнювача утворюються мембрани з високою пористістю та меншою селективністю. Зростання продуктивності і, відповідно, зменшення селективності можна також пояснити агрегацією частинок аеросилу в полімерному розчині. Крім того, властивості метильованого аеросилу сприяють його рівномірному розподілу у розчині полімеру, що призводить до утворення щільніших мембран з більшою селективністю.

Вплив аеросилів на гідрофільність флуоровмісних мембран

Введення аеросилів в структуру флуоровмісних мембран призводить також до суттєвої гідрофілізації їхньої поверхні, що свідчить про істотне зменшення крайових кутів змочування поверхні мембран водою (табл. 1).

Як видно з табл. 1, введення аеросилів у формувальний розчин вже при концентрації 1 % (мас.) призводить до значної гідрофілізації поверхні мембран порівняно з немодифікованими мембранами, сформованими без додавання наповнювача. До того ж, помітно різницю між двома видами аеросилів: силанольні групи немодифікованого кремнезему А-300 сприяють більшій гідрофілізації одержаних мембран на відміну від мембран, наповнених АМ-300, в якому силанольні групи частково заміщені метильними.

Таблиця 1. Крайові кути змочування водою (градусів) поверхні флуоровмісних мембран, наповнених аеросилами

Вид кремнеземного наповнювача	Концентрація наповнювача				
	0 %	1 %	2,5 %	5 %	10 %
А-300	105	76	54	48	45
АМ-300	105	91	85	77	73

Вплив введення наповнювачів на ущільнення мембран

Відомо [21], що в процесі експлуатації мембран під впливом тиску відбувається ущільнення («осідання») пористої структури, що призводить до зменшення її водопроникності. У зв'язку з цим була досліджена залежність водопроникності флуоровмісних мембран від тривалості їх експлуатації при постійному тиску (рис. 4). Пропускання води через досліджувані мембрани призводить до поступового зниження їх водопроникності. Найбільш інтенсивно падіння продуктивності мембрани спостерігається протягом перших 5–10 хв її роботи. Повністю водопроникність мембрани стабілізується через 30 хв її експлуатації.

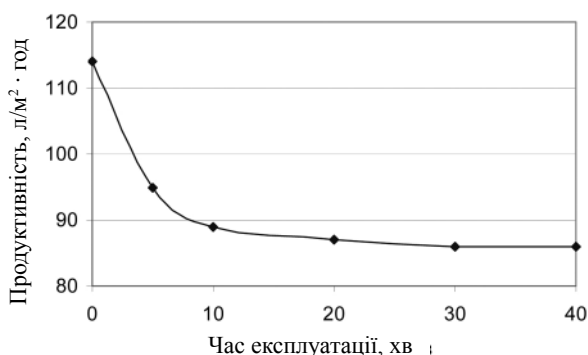


Рис. 4. Залежність водопроникності флуоровмісної мембрани від тривалості її експлуатації. Співвідношення компонентів формуального розчину: 14 % Ф-42 і 86 % ДМФА, $\Delta P = 100$ кПа, час витримування мембрани на повітрі – 2 хв

Як видно із рис. 5, відносне зменшення водопроникності флуоровмісних мембран без наповнювачів становить 22 %. Введення аеросилів призводить до суттєвого зменшення ущільнення мембран, що свідчить про їх досить високу механічну стійкість в результаті наповнення кремнеземами.

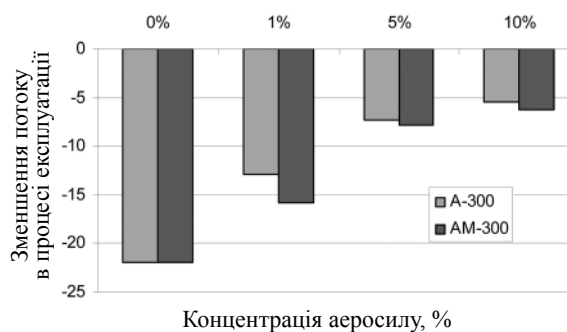


Рис. 5. Зменшення водопроникності мембран залежно від вмісту аеросилів після 30 хв експлуатації. Співвідношення компонентів формуального розчину: 14 % Ф-42 і 86 % ДМФА, $\Delta P = 100$ кПа, час витримування мембрани на повітрі – 2 хв

Дослідження структурних характеристик

Із мікрофотографій поверхні (рис. 6, а, б) та поперечного зрізу (рис. 6, в, г) флуоровмісної мембрани досить добре видно пористу структуру немодифікованої мембрани (рис. 6, а, в). При введенні у склад мембрани дисперсних наповнювачів (рис. 6, б, г) поряд із каналами пор помітно частинки аеросилу, а також спостерігається зміна пористої структури мембрани.

Вплив аеросилу на термоокисну деструкцію флуоровмісних мембран

Термоокисну деструкцію досліджували у мембран із вмістом аеросилів (А-300, АМ-300) кількістю: 1, 2,5, 5, 10 % та у мембран без вмісту аеросилу.

Усі відповідні дані подібні. Однакові піки ДТА і ДТГ свідчать про ідентичність наповнювача усіх зразків, що підтверджується стрімким падінням на кривій ТГ приблизно в одному інтервалі температур. Також можна відмітити підвищення термостійкості за рахунок наповнювача, особливо у зразках наповнених А-300 (табл. 2). Також видно, що маса починає зменшуватися раніше у мембран з більшим вмістом гідрофільного наповнювача, що можна пояснити вивільненням зв'язаної води.

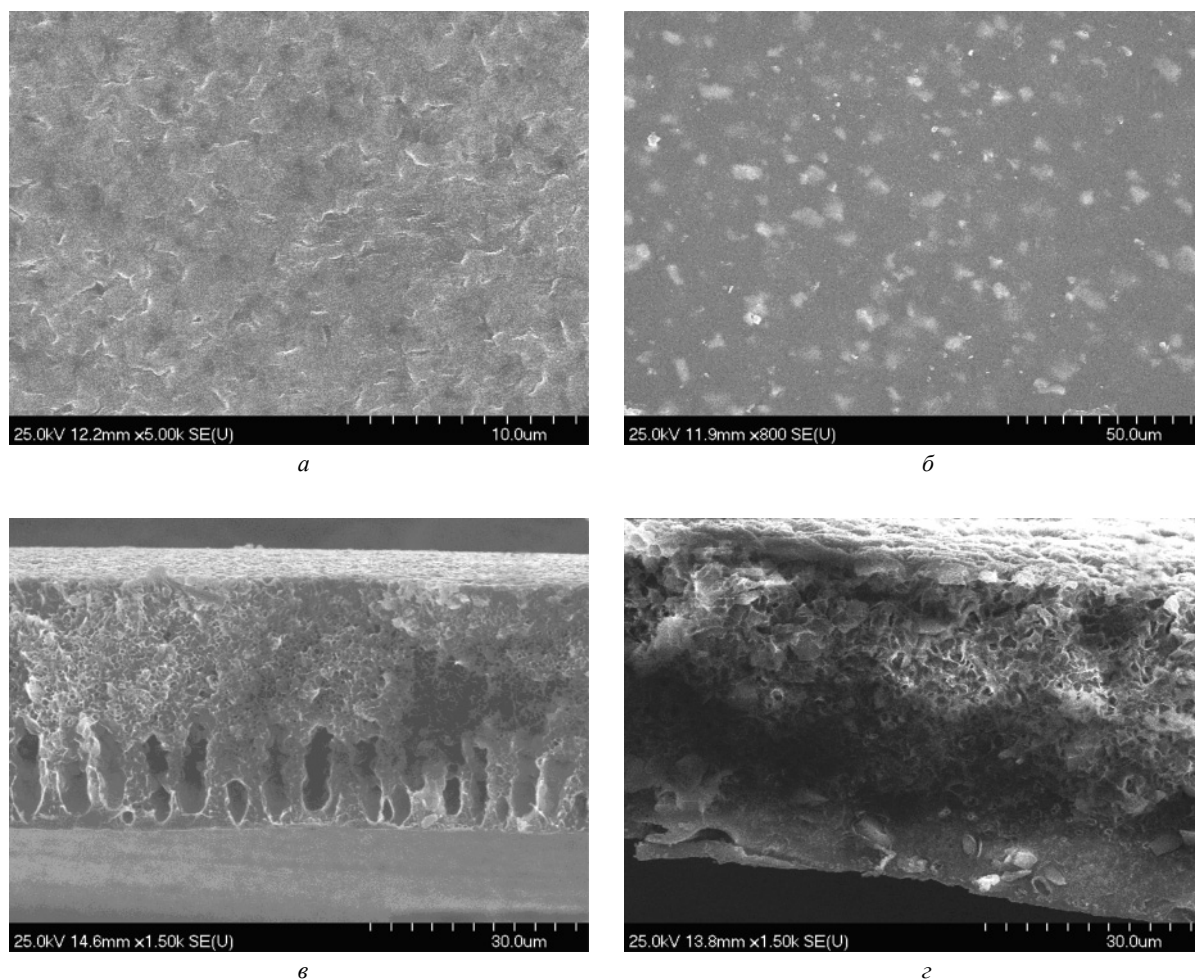


Рис. 6. Мікрофотографії поверхневого шару флуоровмісних мембран: *a, б* – поверхні мембрани; *в, г* – поперечний зріз мембрани

Таблиця 2. Дані термоокисної деструкції

Флуоровмісна мембрана з додаванням аеросилу	Температура, °C при втраті маси, %						Характерні піки, °C		
	Початок процесу	10	20	50	80	100	ДТГ ¹	ДТА ²	
ФП	290	370	400	450	490	520	480	550	
А-300	1 %	300	380	420	460	500	530	490	570
	2,5 %	280	390	440	470	510	540	500	580
	5 %	260	400	460	490	520	550	510	590
	10 %	230	410	480	510	530	550	500	580
АМ-300	1 %	300	360	410	450	490	520	485	550
	2,5 %	290	380	430	460	500	530	490	550
	5 %	280	390	450	480	510	540	500	580
	10 %	260	400	470	490	520	550	500	570

Висновки

Досліджено особливості формування методом інверсії фаз флуоровмісних мембран, наповнених високодисперсними пірогенними кремнеземами. Показано, що розділювальні характеристики сформованих мембран залежать від

вмісту аеросилу, природи його поверхні, тривалості витримки формувального розчину на повітрі. Встановлено, що введення в розчин полімеру аеросилів призводить до значної гідрофілізації поверхні мембран, а також до підвищення їх механічної міцності порівняно з мембранами, що не містять наповнювач. Визначено, що найкращим для одержання ультрафільтраційних

¹ Диференційна термогравіметрія.

² Диференційний термічний аналіз.

флуоровмісних мембран з гідрофілізованою поверхнею є вміст аеросилів в діапазоні 1–2 мас. %. Вищі концентрації наповнювача у формувальній суміші призводять до утворення мікрофільтраційних високопродуктивних мембран з низькою

селективністю. Розроблений метод формування наповнених аеросилами флуоровмісних мембран можна використати як основу при створенні нанокompозитних мембран з новими функціональними властивостями.

- [1] Ulbricht M. Advanced functional polymer membranes / M. Ulbricht // Polymer. – 2006. – V. 47. – P. 2217.
- [2] Taurozzi J. S. Effect of filler incorporation route on the properties of polysulfone silver nanocomposite membranes of different porosities / J. S. Taurozzi, H. Arul V. Z. Bosak [at al] // Journal of Membrane Science. – 2008. – V. 325. – Pp. 58–68.
- [3] Wara N. M. Addition of alumina to cellulose acetate membranes / N. M. Wara, L. F. Francis, and B. V. Velamakanni // Journal of Membrane Science. – 1995. – V. 104. – Pp. 43–49.
- [4] Yan L. Effect of nano-sized Al_2O_3 -particle addition on PVDF ultrafiltration membrane performance / L. Yan, Y. S. Li, C. B. Xiang, and S. Xianda // Journal of Membrane Science. – 2006. – V. 276. – Pp. 162–167.
- [5] Genne I. Effect of the addition of ZrO_2 to polysulfone based UF membranes / I. Genne, S. Kuypers, R. Leysen // Journal of Membrane Science. – 1996. – V. 113. – Pp. 343–350.
- [6] Bottino A. Preparation and characterization of novel porous PVDF- ZrO_2 composite membranes / A. Bottino, G. Capannelli, A. Comite // Desalination. – 2002. – V. 146. – Pp. 35–40.
- [7] Li J.B. Morphologies and properties of poly(phthalazinone ether sulfone ketone) matrix ultrafiltration membranes with entrapped TiO_2 nanoparticles / J.B. Li, J.W. Zhu, M.S. Zheng // J. Appl. Polym. Sci. – 2006. – V. 103. – Pp. 3623–3629.
- [8] The influence of nano-sized TiO_2 fillers on the morphologies and properties of PSF UF membrane / Y. Yang, H. Zhang, P. Wang [at al] // J. Membr. Sci. – 2007. – V. 288. – Pp. 231–238.
- [9] Polysulfone-aerosil composite membranes: Part 2. The influence of the addition of aerosil on the skin characteristics and membrane properties / P. Aerts, I. Genne, S. Kuypers [at al] // J. Membr. Sci. – 2000. – V. 178. – Pp. 1–11.
- [10] Polysulfone-aerosil composite membranes: Part 1. The influence of the addition of Aerosil on the formation process and membrane morphology / P. Aerts, E. Van Hoof, R. Leysen [at al] // J. Membr. Sci. – 2000. – V. 176. – Pp. 63–73.
- [11] Preparation and properties of novel organic-inorganic porous membranes / A. Bottino, G. Capannelli, V. D'Asti, P. Piaggio // Separ. Purif. Technol. – 2001. – V. 22–23. – Pp. 269–275.
- [12] *In situ* composite of nano SiO_2 P(VDF-HFP) porous polymer electrolytes for Li-ion batteries / X. He, Q. Shi, X. Zhou [at al] // Electrochim. Acta. – 2005. – V. 51. – Pp. 1069–1075.
- [13] Chou W.L. The preparation and characterization of silver-loading cellulose acetate hollow fiber membrane for water treatment / W.L. Chou, D.G. Yu, M.C. Yang // Polym. Advan. Technol. – 2005. – V. 16. – Pp. 600–607.
- [14] Characterization and inhibitory effect of antibacterial PAN-based hollow fiber loaded with silver nitrate / D.G. Yu, M. Y. Teng, W. L. Chou, M. C. Yang // J. Membr. Sci. – 2003. – V. 225. – P. 115.
- [15] Influence of inorganic fillers on the compaction behaviour of porous polymer based membranes / K. Ebert, D. Fritsch, J. Koll, C. Tjahjawiguna // J. Membr. Sci. – 2004. – V. 233. – Pp. 71–78.
- [16] Nanotechnology Applications: Solutions for Clean Water / M. Diallo, I. Duncan, N. Savage, V. Tarabara, at al Elsevier, 2008. – 700 p.
- [17] Studies on various reactor configurations for coupling photocatalysis and membrane processes in water purification / R. Molinari, L. Palmisano, E. Drioli, M. Schiavello // J. Membr. Sci. – 2002. – V. 206. – P. 399.
- [18] Genne I. Effect of the addition of ZrO_2 to polysulfone based UF membranes / I. Genne, S. Kuypers, R. Leysen // J. Membr. Sci. – 1996. – V. 113. – Pp. 343–350.
- [19] Ballinas L. Factors influencing activated carbon-polymeric composite membrane structure and performance / L. Ballinas, C. Torras, V. Fierro, R. Garcia-Valls // J. Phys. Chem. Solids. – 2004. – V. 65. – Pp. 633–637.
- [20] Горобець А. В. Формування мембран із флуоровмісних полімерів / А. В. Горобець, П. В. Вакулюк, К. В. Бутенко, А. Ф. Бурбан // Наукові записки НАУКМА: Сер. хім. науки і техн. – 2007. – Т. 66. – С. 19–26.
- [21] Кестинг Р. Е. Синтетические полимерные мембраны. Структурный аспект : Пер. с англ. / Р. Кестинг. – М. : Химия, 1991.

A. Gorobets, P. Vakuliuk, N. Manzhos, D. Pavlenko,
V. Tertykh, S. Lobok, A. Burban

FLUORINE-CONTAINING MEMBRANES FILLED WITH THE FINE SILICA PARTICLES

This paper deals with the preparation and characterization of novel organic-inorganic composite membranes formed by fine silica particles uniformly dispersed in the porous matrix of fluorine-containing membranes. Membranes were prepared by phase inversion process and were characterized by ultrafiltration experiments and scanning electron microscope (SEM). The addition of SiO_2 particles to the casting solution had a marked influence on the permeability, retention and morphology characteristics of the resulting composite fluorine-containing membranes, while no significant changes in the morphological structure of the membrane were observed.

Keywords: composite membrane, phase inversion, ultrafiltration morphological structure.