



УДК 678.664:66.081:542.81

© 2007

В. З. Босак, П. В. Вакулюк, А. Ф. Бурбан, С. Д. Ісаєв,
М. Я. Вортман, Н. С. Клименко, член-кореспондент НАН України
В. В. Шевченко

Заряджені полісульфонові ультрафільтраційні мембрани, сформовані в присутності іоногенних поверхнево-активних олігомерів

The ultrafiltration polysulfone membranes with charged (positive and negative) surface are formed by the phase inversion method from polysulfone solutions containing ionogenic oligomeric surfactants (IOS). It is determined that the IOS content substantially affects the transport and selective characteristics of the formed membranes.

Полісульфони (ПС) широко застосовуються при формуванні мікро- та ультрафільтраційних мембран, що використовуються в процесах очищення води [1–3]. Дані полімери характеризуються високими хімічною та термічною стійкостями, хорошими механічними властивостями тощо. Однак їхня гідрофобність значною мірою обмежує можливості застосування в багатьох важливих і перспективних напрямках мембранної технології [2, 3]. Гідрофільність, а також заряд поверхні мембран важливі не тільки з погляду механізму знесолення води, а й з метою запобігання їх забрудненню гідрофобними речовинами, природного та синтетичного походження [4, 5]. Наявність іоногенних груп у структурі мембран зумовлює також їх застосування як заряджених, селективних, іонообмінних мембран та мембран з додатковими функціями.

Для підвищення гідрофільності поверхні полімерних мембран та надання їм поверхневого заряду застосовують різні методи хімічного [1], фізичного [6] і фізико-хімічного [7] модифікування як мембраноутворюючих полімерів, так і сформованих мембран. Одним з підходів регулювання пористих характеристик мембран, їхньої молекулярної архітектури [8], антибактеріальних [9] та біосумісних [10] властивостей є введення традиційних іоногенних ПАР як компонентів формувальних розчинів полімерів [11]. Однак у цьому випадку не вдається досягти необхідного рівня гідрофільності та зарядженості поверхні мембран у силу вимивання названих сполук як в процесі формування мембран, так і подальшої їхньої експлуатації.

Виходячи з наведеного вище, вважається перспективним застосування в формувальних розчинах ПС іоногенних амфифільних олігомерних ПАР блочної будови, зокрема олігомерних ПАР біанкерного типу [12]. Здатність таких сполук до інтенсивної міжмолекулярної взаємодії може сприяти їх закріпленню в структурі полімерної мембрани та, відповідно, наданню їй заряду і гідрофільних властивостей.

Матеріали та методи досліджень. Для надання мембранам заряджених і гідрофільних властивостей, їх формували, використовуючи ПС марки UDEL-3500 (Solvay Advanced Polymers, ММ — 3500) без додаткового очищення. Як пороутворювач використовували поліетиленгліколь (ПЕГ) з молекулярною масою 400 (“LOBA FEINCHEMIE”, Австрія), а як розчинник — N,N-диметилацетамід (ДМАА). Для модифікації використовували олігомери розгалуженої будови з молекулярною масою в межах 3000–4000 г/моль, що містять на кінцях ланцюга аніоноактивні (А-ОПАР) або катіоноактивні (К-ОПАР) групи.

Формування мембрани проводили у такій послідовності: у ДМАА вводили необхідну кількість ПЕГ з подальшим розчиненням відповідної кількості полісульфону і проводили вакуумне фільтрування отриманого розчину. Після цього у полімерний розчин вводили відповідну кількість ОПАР та перемішували до отримання гомогенної прозорої системи жовтуватого кольору без сторонніх домішок та пухирців повітря. Одержаний формувальний розчин наносили на скло за допомогою поливального ножа (товщина шару $(0,20 \pm 0,05)$ мм), витримували на повітрі для часткового випаровування розчинника ($t = (60 \pm 5) ^\circ\text{C}$), занурювали скляну пластину із нанесеною полімерною плівкою у коагуляційну ванну ($t = (22 \pm 2) ^\circ\text{C}$), де нерозчинний у воді ПС осаджується з утворенням мембрани. Експериментально був підібраний склад розчину для формування ПС мембран із суміші ПС : ПЕГ : (ДМАА-Х) : Х, де Х — концентрація ОПАР у діапазоні від 0,1 до 3% за масою.

Для вивчення транспортних (продуктивність) та селективних (коефіцієнт затримки та величина Cut-off — властивість ультрафільтраційних мембран, яка вказує, що 90% високодиспергованої або розчиненої з певною молекулярною масою речовини мембраною не пропускається [3]) характеристик сформованих мембран використовували стандартну циліндричну комірку непроточного типу Amicon 8200 (Millipore Corporation, USA) та модельні водні розчини (0,25%) ПЕГ з молекулярними масами в діапазоні від 1500 до 100000 г/моль (Fluka).

Концентрацію ПЕГ у початковому розчині і фільтраті визначали з допомогою інтерферометра ЛІР-2-УХЛ4.2. Оцінку гідрофільності поверхні мембран проводили шляхом вимірювання крайових кутів змочування поверхні мембрани бідистильованою водою методом сидячої краплі. Значення контактних кутів усереднювались вибіркою з 10 вимірювань; похибка вимірювання $\pm 3^\circ$. Вимірювання поверхневого заряду мембран проводили на електрокінетичному аналізаторі (ЕКА, Anton Paar GmbH). Вимірювання ξ потенціалу проводили відносно розчину КСІ концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ М.

Результати та їх обговорення. Як відомо, будь-яка зміна складу формувального розчину приводить до зміни ефективного радіуса пор мембрани та, відповідно, водопроникності мембрани і характеристик молекулярно-масового відсікання (Cut-off). Таким чином, введення олігомеру у формувальний розчин викликатиме зміну її транспортних властивостей в порівнянні із мембраною без ОПАР. Результати досліджень залежності продуктивності мембран і коефіцієнта затримки R , що проводились при використанні ПЕГ з молекулярною масою 60000 г/моль від природи ОПАР та їх концентрації у формувальному розчині, наведені в табл. 1.

Як свідчать дані табл. 1, оптимальним, щодо отримання ультрафільтраційних мембран, є вміст 1% за масою ОПАР. Більш високі концентрації ОПАР у формувальній су-

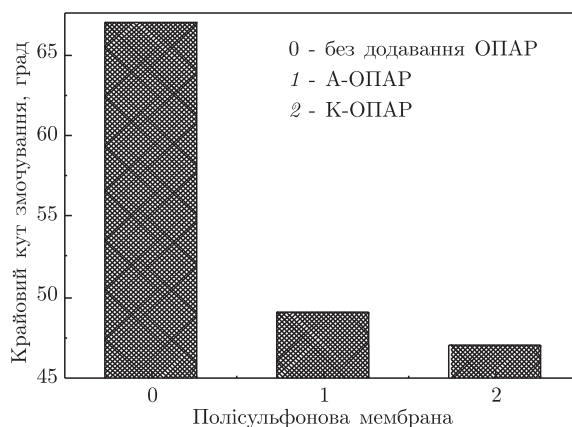


Рис. 1. Результати вимірювання крайових кутів змочування поверхні отриманих мембран водою

міші спричиняють утворення мікрофільтраційних мембран (низька затримувальна здатність, висока водопроникність), а масові концентрації понад 2,5% зумовлюють утворення дефектних мембран. Тому подальші наші дослідження проводилися саме при цій концентрації олігомеру.

Введення ОПАР у структуру отриманих ПС мембран приводить до істотної гідрофілізації їх поверхні в порівнянні з мембраною без ОПАР, про що свідчить значне зменшення крайових кутів змочування поверхні отриманих мембран водою (рис. 1).

Формування мембран із введеним олігомером у розчин ПС приводить до зміни їх поверхневого заряду та водопроникності, що підтверджує значний вплив ОПАР на характеристики мембран. Результати вимірювань ξ -потенціалу поверхні отриманих мембран та їх водопроникність представлені на рис. 2. Як видно з рис. 2, а, для отриманих мембран із катіоноактивною та аніоноактивною ОПАР характерні істотні відмінності ξ -потенціалу поверхні порівняно до мембран, сформованих без ОПАР ($-18,3 \pm 0,2$) мВ).

Наявність аніоноактивної ОПАР у структурі мембрани приводить до зростання негативного значення ξ -потенціалу ($-32,1 \pm 0,08$) мВ), а у випадку із катіоноактивною ОПАР відбувається перезарядка поверхні мембрани ($+14,7 \pm 0,14$) мВ).

Після 6 год пропускання деіонізованої води крізь мембрани спостерігається певна зміна величини заряду їх поверхні, а саме: зменшення негативного заряду поверхні мембран з $-32,1$ до $(-29,6 \pm 0,08)$ мВ у випадку 1 та з $+14,7$ до $(+12,4 \pm 0,14)$ мВ у випадку 2 (див. рис. 2, а) та водопроникності мембрани: зростання з 405,5 до 436,3 л/(м² · год) у ви-

Таблиця 1. Залежність водопроникності (J_v) та коефіцієнта затримки (R) мембран від вмісту ОПАР (C) у формульованому розчині

C , % (мас.)	$J_v, \frac{\text{л}}{\text{м}^2 \cdot \text{год}}$		R , %	
	Мембрана			
	А-ОПАР	К-ОПАР	А-ОПАР	К-ОПАР
0	262,9		99	
0,1	276,2	269,8	99	99
0,5	357,5	295,8	99	99
1	405,5	330,7	96	96
2	991,1	1090	38	45
2,5	1820	1867	8	15

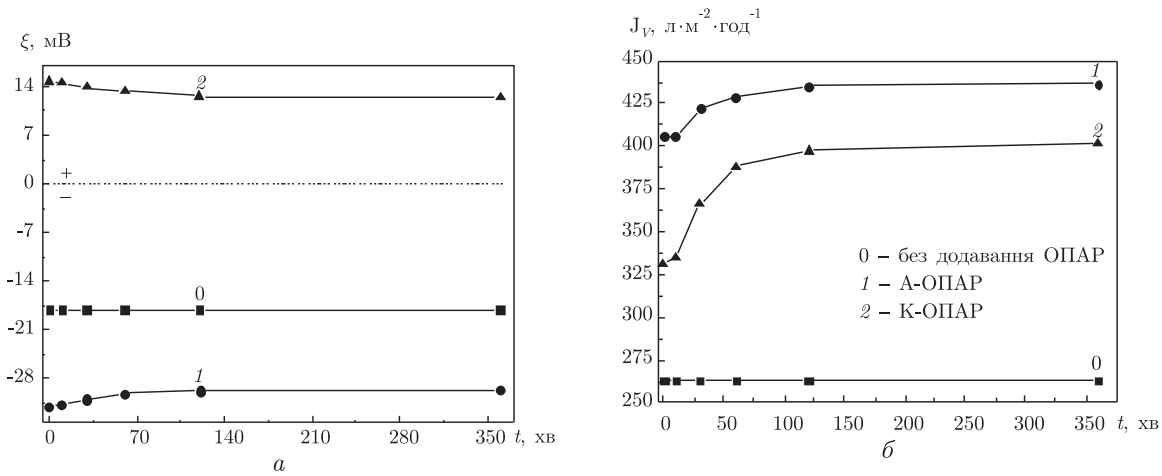


Рис. 2. Залежність величини ξ -потенціалу (ξ) поверхні мембран (а) та їх водопроникності (J_v) (б) від тривалості експлуатації

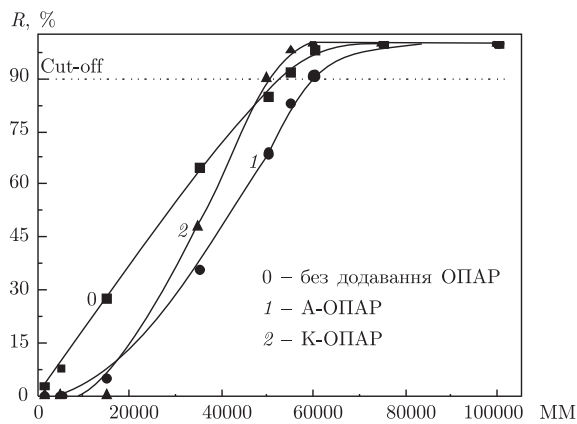


Рис. 3. Криві молекулярно-масового відсікання ПЕГ мембранами

падку — А-ОПАР та з 330,7 до 401,5 л/(м² · год) у випадку — К-ОПАР (див. рис. 2, б), що можна пояснити частковим вимиванням ОПАР із тіла мембрани.

Про розмір пор ультрафільтраційної мембрани можна судити з результатів вимірювань коефіцієнта затримки стандартних речовин-калібрів [3], зокрема ПЕГ різних молекулярних мас. ПЕГ — це водорозчинні неіоногенні речовини, які слабо адсорбуються на мембранах; при їх фільтрації відсутні електрохімічні взаємодії, а також, при малих концентраціях і робочих тисках практично не проявляються ефекти гелеутворення, деформації і орієнтації макромолекулярних клубків [3]. На основі досліджень коефіцієнтів затримки різних фракцій ПЕГ із їх водних розчинів отриманими мембранами були побудовані криві молекулярно-масового затримання, які дозволили визначити значення Cut-off (рис. 3), а також оцінити їх розподіл пор за розміром.

Було виявлено (див. рис. 3), що отримані модифіковані мембрани характеризуються більш вузьким розподілом пор за розміром у порівнянні з не модифікованою мембраною, про що свідчить діапазон молекулярно-масового відсікання між мінімальною ММ калібранта до ММ Cut-off мембран. При цьому Cut-off отриманих мембран несуттєво змінився (Cut-off (0) — 55 кДа, (1) — 60 кДа і (2) — 50 кДа).

Таким чином, встановлено, що застосування олігомерних ПАР як аніоно-, так і катіоно-активного типу в процесі формування ПС мембран дозволяє отримати ультрафільтраційні мембрани з гідрофілізованою і зарядженою як позитивно, так і негативно поверхнею, які забезпечують підвищення продуктивності та вузький діапазон розподілу пор за розміром порівняно до мембран без ОПАР. Даний метод формування гідрофільних заряджених мембран може бути використаний для запобігання їх забрудненню гідрофобними речовинами, природного та синтетичного походження у процесах водоочищення та фракціонування.

1. Касперчик В. П., Яскевич А. Л., Бильдюкевич А. В. Модификация ультрафильтрационных мембран из полиакрилонитрила и полисульфона // Критические технологии // Мембраны. – 2005. – **28**, № 28. – С. 35–40.
2. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. – Москва: Мир, 1999. – 513 с.
3. Брик М. Т. Енциклопедія мембран. У 2-х т. – Київ: ВД “Києво-Могилянська академія”, 2005. – **1**. – 535 с.
4. Ramamoorthy M., Ulbricht M. Molecular imprinting of cellulose acetate-sulfonated polysulfone blend membranes for Rhodamine B by phase inversion technique // J. Membr. Sci. – 2003. – **217**, No 1. – P. 207–214.
5. Rahimpour A., Madaeni S. S., Barzin J. Preparation of Polysulphone Ultrafiltration Membranes for Milk Concentration: Effect of Additives on Morphology and Performance // Iranian Polym. J. – 2005. – **14**, No 5. – P. 421–428.
6. Даниленко Е. Е., Брик М. Т., Бурбан А. Ф. и др. Разделительные свойства ультрафильтрационных полисульфоновых мембран, модифицированных олигомерными банкерными ПАВ // Химия и технология воды. – 1993. – **15**, № 11./12. – С. 779–780.
7. Taniguchi M., Belfort G. Low protein fouling synthetic membranes by UV-assisted surface grafting modification: varying monomer type // J. Membr. Sci. – 2004. – **231**, No 1–2. – P. 147–157.
8. Tsai H. A., Li L. D., Lee K. R. et al. Effect of surfactant addition on the morphology and pervaporation performance of asymmetric polysulfone membranes // Ibid. – 2000. – **176**, No 15. – P. 97–103.
9. Помогайло А. Д. Металлополимерные наноккомпозиты с контролируемой молекулярной архитектурой // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева). – 2002. – **46**, № 5. – С. 64–73.
10. Yoshida K., Tanagawa M., Matsumoto S. et al. Antibacterial activity of resin composites with silver-containing materials // Eur. J. Oral. Sci. – 1999. – **107**, No 4. – P. 290–296.
11. Hayama M., Ken-ichiro Yamamoto, Fukashi Kohori, Kiyotaka Sakai. How polysulfone dialysis membranes containing polyvinylpyrrolidone achieve excellent biocompatibility // J. Membr. Sci. – 2004. – **234**, No 1–2. – P. 41–49.
12. Липатов Ю. С., Шевченко В. В., Шрубович В. А. и др. Бианкерные поверхностно-активные вещества олигомерного типа // Докл. АН УССР. – 1989. – № 2. – С. 360–364.

Національний університет
“Києво-Могилянська академія”, Київ
Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ

Надійшло до редакції 11.05.2007