



УДК 542.816:66.081

© 2007

В. З. Босак, П. В. Вакулук, А. Ф. Бурбан, Н. Г. Антонюк,
С. Д. Ісаєв, В. І. Лаврик

Отримання заряджених полісульфонових ультрафільтраційних мембран та вивчення їх властивостей

(Представлено членом-кореспондентом НАН України М. Т. Картелем)

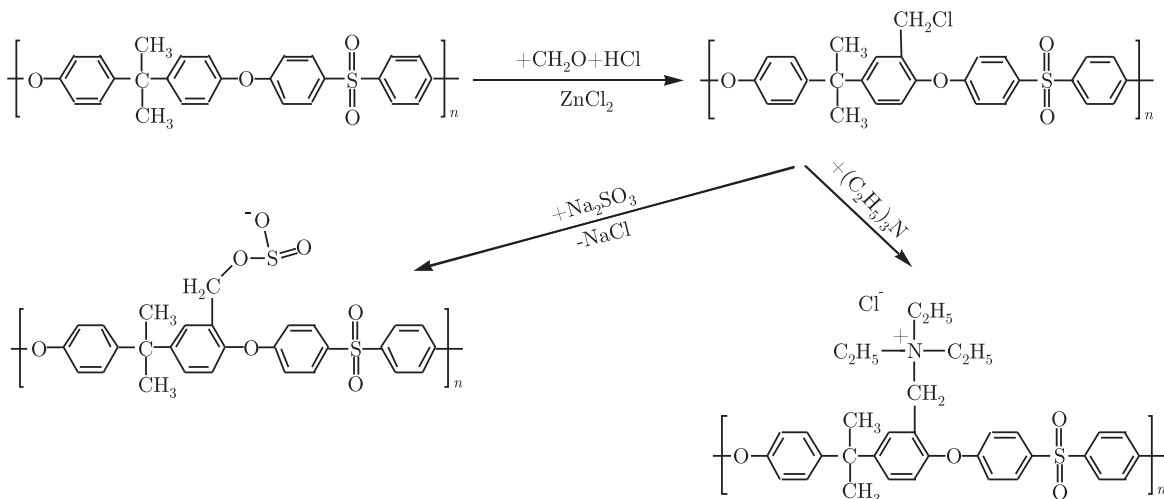
We have got the charged membranes and explored their properties. The method of chloromethylation of the surface of polysulfone membranes by grafting the functional group ($-\text{CH}_2\text{Cl}$) with a subsequent treatment with triethylamine and sodium sulfite has been developed. It is established that the rejection coefficient of modified membranes relative to polyethylene glycol, albumin, and humic acids from their water solutions substantially depends on the chemical nature of the membrane surface.

На сьогодні в багатьох галузях промисловості ультрафільтраційні мембрани відіграють провідну роль у процесах водопідготовки, водоочищення та при концентруванні різноманітних рідин [1]. Однак при ультрафільтрації розчинів, які містять органічні сполуки, спостерігається падіння продуктивності мембрани, спричинене її забрудненням складними речовинами внаслідок їх адсорбції на поверхні та в порах мембрани. Цей ефект проявляється тим сильніше, чим гідрофобніша поверхня мембран [2]. Підвищення її гідрофільності викликає зменшення величини адсорбції білкових молекул, що супроводжується значно меншим падінням продуктивності мембран у процесі їх використання та продовженням їх експлуатації [1].

Останнім часом проводяться численні дослідження щодо модифікування полісульфону (ПС) для покращення властивостей мембран на його основі. Наприклад, авторами статті [3] описано модифікування ПС мембран вінільними полімерами, які містять амідно- й аміногрупи в бічному ланцюзі. Такі мембрани пройшли успішні випробування у процесах виділення ферментів з розбавлених розчинів. Інша група дослідників [4, 5] модифікувала поверхню полісульфонові мембрани методом ініційованої прищепленої полімеризації ряду мономерів для зменшення забруднення їх білками. В роботі [6] описано метод прищеплення функціональних груп на поверхні хлорометильованого ПС, а також вивчено гемосумісні

властивості отриманого полімеру. Характерними особливостями даного методу є його низька собівартість, що пов'язана з використанням води як розчинника, і те, що він не потребує складного технологічного обладнання.

Метою даної роботи було розроблення методу отримання мембран із гідрофільною, зарядженою поверхнею шляхом хімічного прищеплення сульфогруп та груп четвертинного амонію через стадію попереднього хлорометилування (реакція Фріделя–Крафтса) за такою схемою:



Матеріали та методи. Формування мембран проводили за методикою, описаною у роботі [7]. Для цього використовували ПС марки UDEL-3500 (“Solvay Advanced Polymers”); поліетиленгліколь (ПЕГ) молекулярною масою 400 (“LOBA FEINCHEMIE”, Австрія); розчинник — N,N-диметилацетамід (ДМАА) “Aldrich”.

Для **модифікування мембран** використовували формальдегід, хлорид цинку, сульфід натрію та триметиламін (“Fluka”) без додаткового очищення.

Хлорометилування поверхні полісульфонових мембран проводили за методом Фріделя–Крафтса протягом 72 год при 60–70 °С. За каталізатор брали хлорид цинку (кислота Льюїса) [8].

Сульфування хлорометильованої мембрани проводили шляхом пропускання крізь неї 30%-го розчину Na_2SO_3 (розчинник вода : етанол) зі швидкістю 26 л/($\text{м}^2 \cdot \text{год}$) при кімнатній температурі.

Амінування хлорометильованих мембран проводили шляхом витримування їх у 10%-му етанольному розчині триетиламіну при кімнатній температурі.

Тривалість сульфування та амінування варіювала від 10 до 70 хв. Після цього отримані мембрани промивали деіонізованою водою.

Для **дослідження транспортних характеристик мембран** (продуктивність та коефіцієнт затримки) використовували стандартну циліндричну комірку непроточного типу Amicon 8200 (Millipore Corporation, USA) та модельні розчини речовин різної хімічної природи: 3%-й розчин гумінових кислот (ГК); 0,1%-й водний розчин бичачого сироваткового альбуміну (БСА) молекулярною масою 67000, водний розчин (0,25%-й) ПЕГ молекулярною масою 35000 (“Fluka”).

Концентрацію білка і гумінових речовин у початковому розчині та фільтраті вимірювали при 280 та 254 нм відповідно, використовуючи спектрофотометр СФ-46. рН розчинів

регулювали додаванням 0,01 N розчину HCl та 0,01 N розчину NaOH. Контроль рН розчинів здійснювали за допомогою рН-метра – 150 МА. Концентрацію ПЕГ у початковому розчині та фільтраті визначали на інтерферометрі “ЛІР-2-УХЛ 4.2”.

Об’ємний потік води крізь мембрану (J_V , л · м⁻² · год⁻¹) розраховували за формулою

$$J_V = \frac{\Delta V}{S \cdot \Delta \tau},$$

де ΔV – об’єм фільтрату (м³), що пройшов крізь мембрану площею S (м²) за час $\Delta \tau$ (год).

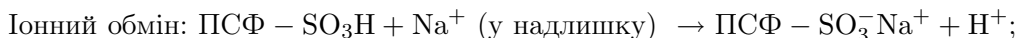
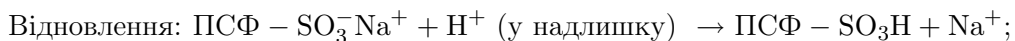
Коефіцієнт затримки речовин мембраною (R , %) розраховували за формулою:

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

де $C_{\text{в}}$, C_{Φ} – концентрація речовини у початковому водному розчині та фільтраті, г · дм⁻³.

Оцінку гідрофільності поверхні модифікованих мембран вивчали шляхом вимірювання крайових кутів змочування методом сидячої краплі. Крайові кути змочування поверхні мембрани вимірювали за допомогою цифрової фотокамери (Olympus C-765 Ultra Zoom) та обробляли в програмі Adobe Photoshop 7.0. Значення контактних кутів усереднювалися вибіркою із 10; похибка вимірювання $\pm 3^\circ$. Вимірювання поверхневого заряду мембран проводили на електрокінетичному аналізаторі (ЕКА, Anton Paar GmbH). Наявність хлорометильних груп на поверхні мембрани досліджували методом ядерно-магнітного резонансу (ЯМР-метр “Varian NMR System 300 MHz”).

Іонообмінну ємність (ІОЄ) модифікованих полісульфонових мембран визначали методом іонообмінного титрування [9]. Для підготовки мембрани з використанням статичного методу, при якому зразок мембрани обробляли розчином HCl для відновлення сульфатних груп, ретельно відмивали деіонізованою водою, та переводили в Na-форму. Підготовлений зразок мембрани занурювали в 50 мл розчину 0,001 N HCl і залишали на добу. Відбирали аліквоту (об’ємом 20 мл) та титрували 0,001 N розчином NaOH, використовуючи метод потенціометричного титрування. Хімізм цього процесу зображено такою схемою:



Іонообмінну ємність (ІОЄ) опишемо формулою

$$\text{ІОЄ} = \frac{\left(VC - \frac{V_{\text{т}} C_{\text{т}} V}{V_{\text{а}}} \right)}{a},$$

де V – об’єм відповідного реагенту (л), який взаємодіє з мембраною; $V_{\text{т}}$ – об’єм відповідного реагенту (л) концентрацією $C_{\text{т}}$ (моль/л), витраченого на титрування; $V_{\text{а}}$ – об’єм аліквоти (л); a – маса мембрани (г).

Результати та їх обговорення. Наявність хлорометильних груп поверхні полісульфонових мембран якісно підтверджено за допомогою ¹H ЯМР спектроскопії (рис. 1). Як видно з рисунку, поява піку при 4,5 ppm характеризує наявність протонів –CH₂Cl-групи.

Отримані хлорометильовані полісульфонові мембрани сульфували за методикою, описаною вище. Кількісно модифіковану поверхню зразків мембран характеризували шляхом

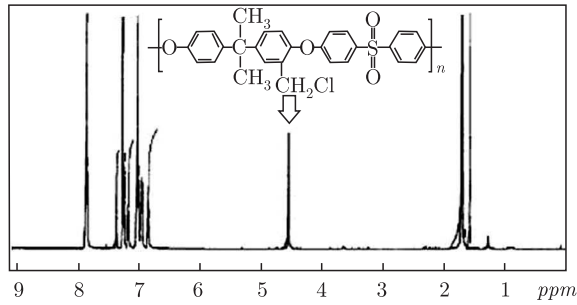


Рис. 1. ^1H ЯМР-спектр хлорометильованих полісульфонових мембран

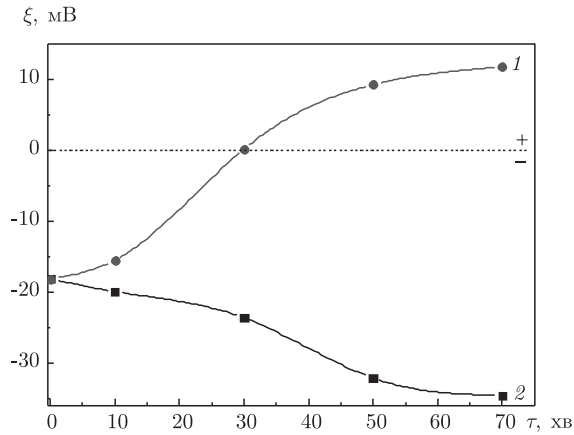


Рис. 2. Залежність потенціалу поверхні мембран ξ , від тривалості τ модифікування: 1 — аміно- й 2 — сульфїтвмісна мембрана

вимірювання їх ІОЄ методом іонообмінного титрування. Наведемо залежність ІОЄ сульфонованих полісульфонових мембран від тривалості хлорометилування:

τ , хв: 0; 10; 30; 50; 70;

ІОЄ, моль \cdot г $^{-1}$: 0; 0; $(1,17 \pm 0,41)10^{-4}$; $(2,22 \pm 0,62)10^{-4}$; $(2,56 \pm 0,55)10^{-4}$.

Згідно з цими даними, модифіковані полісульфононі мембрани значно відрізняються за іонообмінними характеристиками порівняно з немодифікованими (ІОЄ немодифікованих полісульфононих мембран становить 0 моль \cdot г $^{-1}$). Збільшення тривалості модифікування полісульфононих мембран приводить до зростання їх ІОЄ. Однак подальша тривалість часу модифікування мембран не спричиняє істотного зростання ІОЄ.

Відомо, що заряд поверхні характерний для більшості полімерів та полімерних мембран. Введення на поверхню мембрани будь-яких функціональних груп приводить до зміни поверхневого заряду, що може бути кількісною характеристикою ступеня модифікування мембран.

З рис. 2 видно, що потенціал поверхні мембран в процесі модифікування істотно змінився. У випадку сульфонування полісульфононих мембран спостерігається збільшення величини негативного заряду у порівнянні з немодифікованими. З іншого боку, амінування поверхні мембран призводить до зміни заряду їх поверхні, тобто до отримання мембран з позитивним потенціалом. Потенціали немодифікованої та хлорометильованої мембран істотно не відрізняються і становлять $-(18,1 \pm 0,2)$ та $-(17,9 \pm 0,3)$ мВ відповідно.

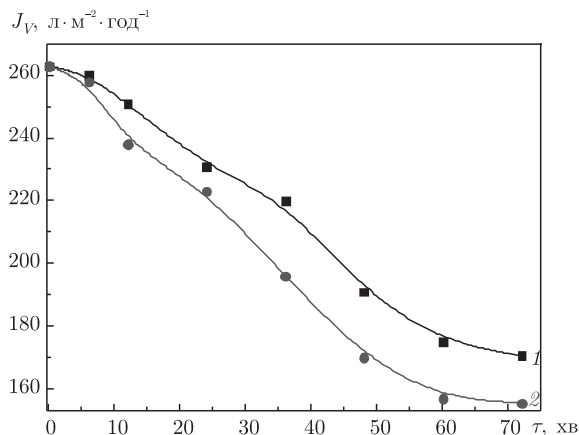


Рис. 3. Залежність об'ємного потоку води J_V крізь мембрану від тривалості τ модифікування: 1 — сульфонована мембрана, 2 — амінована мембрана

Відомо [3], що модифікування поверхні мембран у багатьох випадках призводить до зміни їх селективності та величини об'ємного потоку води крізь мембрану. Об'ємний потік води крізь немодифіковану мембрану становить $263 \text{ л} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$. Таким чином, ступінь модифікування мембран можна характеризувати за зміною продуктивності мембрани до і після модифікування (рис. 3). Як видно з рисунку, в результаті модифікування мембран спостерігається зниження її водопроникності, що можна пояснити зменшенням ефективного радіуса пор мембран у процесі модифікування. Зі збільшенням часу модифікування цей ефект посилюється, і в певний момент (приблизно 70 хв) досягає сталого значення. Отриманий результат може бути свідченням повного модифікування поверхні мембрани. Це характерно як для сульфо-, так і аміновмісних мембран. Однак для останніх падіння об'ємного потоку води крізь мембрану з часом модифікування більш значне. Враховуючи викладене, оптимальна тривалість модифікування 70 хв.

Зміну гідрофільності мембран в результаті модифікування оцінювали шляхом вимірювання крайових кутів змочування мембран водою:

номер зразка: 0; 1; 2; 3;

кут змочування, град: 68; 62; 46; 48.

Примітка. Мембрана: 0 — немодифікована полісульфонова, 1 — хлорометильована, 2 — суфонована, 3 — амінована.

Отримані результати вказують на істотну гідрофілізацію поверхні мембран залежно від способу модифікування.

Сульфування та амінування приводить не лише до отримання гідрофільних мембран з тим або іншим зарядом поверхні, а також і до зміни їх транспортних характеристик.

Оскільки модифікування поверхні ПС мембран спричинює зміни ефективного розміру їх пор, то про величину такої зміни можна судити за результатами вимірювання коефіцієнта затримки ПЕГ, білків та гумінових кислот (табл. 1), пропускаючи їх водні розчини через досліджувані мембрани. Згідно з даними табл. 1, модифікування мембран спричинило значне зростання коефіцієнта затримки згаданих речовин модифікованими мембранами в порівнянні з немодифікованими.

Таким чином, в результаті проведеної роботи доведено, що модифікування поверхні полісульфованих мембран зумовлює утворення на ній позитивно та негативно заряджених

Таблиця 1. Транспортні характеристики модифікованих мембран у порівнянні з немодифікованими

| Номер зразка | R, % | | |
|--------------|--------|------|------|
| | ПЕГ, % | БСА* | ГР |
| 0 | 49,6 | 72,3 | 45,6 |
| 1 | 55,2 | 83,3 | 56,9 |
| 2 | 66,1 | 87,6 | 84,7 |
| 3 | 70,8 | 89,9 | — |

Примітка. Мембрана: 0 — немодифікована полісульфонова, 1 — хлорометильована, 2 — суфвоана, 3 — амінована.

*Коефіцієнт затримки БСА проводи з його водних розчинів при рН ізоелектричної точки білка.

функціональних груп, кількість яких залежить від тривалості модифікування. Наявність хлорометильних груп на поверхні мембран підтверджено ¹H ЯМР спектроскопічними дослідженнями. Встановлено, що коефіцієнт затримки поліетиленгліколю, білку та гумінових кислот з їх водних розчинів на модифікованих мембранах істотно залежить від хімічної природи їх поверхні. Реакції сульфування та амінування з хлорометильованими полісульфованими мембранами є ефективним методом для створення мембран з високою гідрофільністю їх поверхні, що, в свою чергу, створює передумови для отримання мембран з низькою здатністю до забруднення у процесах розділення та продовження терміну їх експлуатації.

1. Шапошник В. А. Мембранные методы разделения смесей веществ // Соросов. образоват. журн. – 1999. – № 9. – С. 27–32.
2. Бриж М. Т. Енциклопедія мембран: У 2 т. – Київ: ВД “Києво-Могилянська академія”, 2005. – [Т.] 1. – 658 с.
3. Касперчик В. П., Яскевич А. Л., Вильдюкевич А. В. Модификация ультрафильтрационных мембран из полиакрилонитрила и полисульфона // Критичес. технологии. Мембраны. – 2005. – **28**, № 4. – С. 35–40.
4. 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.
5. Ulbricht M., Riedel M. Ultrafiltration membrane surfaces with grafted polymer 'tentacles': preparation, characterization and application for covalent protein binding // Biomaterials. – 1998. – **19**, No 14. – P. 1229–1237.
6. Park J. Y., Metin H. Acar. Ariya Akthakul. Kuhlman W., Mayes A. M. Polysulfone-graft-poly(ethylene glycol) graft copolymers for surface modification of polysulfone membranes // Biomaterials. – 2006. – **27**, No 6. – P. 856–865.
7. Kaiser V., Stropnik C. Membranes from polysulphone/N, N-dimethylacetamide/Water system; structure and water flux // Acta Chim. Slov. – 2000. – **47**, No 2. – P. 205–213.
8. Беккер Х., Домшке Г., Фангхенель Э. и др. Органикум: в 2-х т. – [Пер. с нем.] – Москва: Мир, 1992. – [Т.] 1. – 487 с.
9. Гельферих Ф. Иониты: Основы ионного обмена / Под ред. С. М. Черноброва. – [Пер. с нем.]. – Москва: Изд-во иностр. лит., 1962. – 490 с.
10. Ласкорин Б. И., Смирнова Н. М., Гантман М. Н. Ионообменные мембраны и их применение. – Москва: Госатомиздат, 1961. – 287 с.

Національний університет “Києво-Могилянська академія”

Надійшло до редакції 07.02.2007