

- лентного ванадія / Р. М. Лившиц, Л. М. Левитес // Высокомолек. соед. – 1964. – № 9. – С. 1624–1628.
18. Пиккеринг У. Ф. Современная аналитическая химия / У. Ф. Пиккеринг. – М.: Химия, 1977. – 396 с.
19. Васильев В. П. Практикум по аналитической химии / В. П. Васильев, Р. П. Морозова, Л. А. Кочергина. – М.: Химия, 2000. – 241 с.

A. Burban, L. Solodka, I. Boris, L. Momot

GRAFT COPOLYMERIZATION OF THE SULFOCONTAINING MONOMERS ON THE SURFACE OF CELLULOSE MEMBRANES

The effective methods of the chemical modification of cellulose membranes surface were developed. By radical graft copolymerization of styrenesulfonic acid to the surface of cellulose membranes the charged membranes with new functional characteristics were obtained, that extends the fields of their application considerably. By the method of IR spectroscopy the chemical grafting of styrenesulfonic acid to the surface of cellulose membrane was established. The complete exchange capacity of the chemically modified membranes was determined by potentiometer titration and the presence of charge on their surface it was confirmed data on the change of ζ -potential of cellulose membranes surface.

УДК 542.816:66.081

*Горобець А. В., Вакулюк П. В., Фуртат І. М., Бурбан А. Ф.,
Вортман М. Я., Лемешко В. М., Клименко Н. С., Шевченко В. В.*

БАКТЕРИЦИДНІ ФЛУОРОВМІСНІ МЕМБРАНИ, СФОРМОВАНІ В ПРИСУТНОСТІ ГУАНІДИНІЙВМІСНИХ НИЗЬКОМОЛЕКУЛЯРНИХ ПОЛІМЕРІВ

*Отримано бактерицидні флуоровмісні мембрани шляхом їх формування методом інверсії фаз з розчинів кополімеру вініліденфлуориду та тетрафлуоретилену, що містили добавки гуанідинійвмісних низькомолекулярних полімерів. Показано, що вміст поліоксипропіленгуанідинійвмісних сполук (ПОГС) у формувальному розчині суттєво впливає на транспортні характеристики сформованих мембран. Досліджено бактерицидні властивості флуоровмісних мембран відносно грампозитивної (*Staphylococcus aureus*) та грамнегативної (*Escherichia coli*) бактерій. Встановлено, що вміст низькомолекулярних полімерів у формувальній суміші надає отриманим мембранам стабільних бактерицидних властивостей.*

Мембранні технології широко застосовуються в промисловості, однак загальною проблемою при експлуатації мембранних установок є біообросання мембран, яке веде до погіршення продуктивності процесу та вторинної біоконтамінації очищеної води клітинами та продуктами їх метаболізму [1]. Сьогодні в світовій практиці використовується дезинфекція обладнання, яка погіршує властивості мембран та збільшує експлуатаційні затрати, а у випадку щільних зворотнотісних мембран часто не досягає своєї мети. Мембрани, що містять на поверхні та в об'ємі речовини з функціональни-

ми групами, які здатні не тільки пригнічувати, а й знешкоджувати мікроорганізми, дозволять значною мірою вирішити цю проблему.

Бактерицидні властивості виявляють речовини, що містять такі іоногенні групи, як четвертинні амонієві, альдегідні, пероксидні, амінні, хлорамінні та інші [2–5]. З метою надання мембранам функціональних властивостей зазначені групи вводять у полімер мембрани з допомогою хімічного та фізико-хімічного модифікування поверхні мембрани речовинами певних складу та хімічної будови [6, 7].

Флуоромісні мембрани вже тривалий час застосовуються для вирішення різноманітних технологічних завдань [1, 3], однак, бактеріальне забруднення характерне для них, як і для більшості відомих мембран.

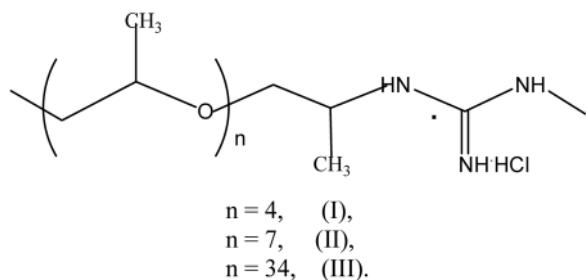
Одним з підходів регулювання порушуваних характеристик мембран, їх молекулярної архітектури та біосумісних властивостей є введення традиційних іоногенних ПАР як компонентів формувальних розчинів полімерів [8, 9]. Однак в цьому випадку не вдається досягти необхідного рівня функціоналізації поверхні мембран внаслідок вимивання зазначених сполук як в процесі формування мембран, так і подальшої їхньої експлуатації.

Бактерицидні властивості катіонних поверхнево-активних речовин відомі давно [1]. Ці речовини завдяки своїй дифільній молекулярній структурі здатні концентруватися на поверхні бактеріальної клітини, що призводить до її перезарядки або створення надлишкового поверхневого заряду. Внаслідок цього відбувається екстрагування вмісту клітини, денатурація білка і, як результат, пригнічення життєдіяльності чи загибель мікроорганізму.

Враховуючи викладене, представляється перспективним застосування як компонента формувальних розчинів флуорополімерів іоногенних поверхнево-активних низькомолекулярних полімерів лінійної будови з гуанідинієвими фрагментами вздовж ланцюга [10, 11]. Здатність таких сполук до інтенсивної міжмолекулярної взаємодії з ланцюгами флуорополімеру може сприяти їх закріпленню в структурі полімерної мембрани та, відповідно, наданню їй бактерицидних властивостей.

Матеріали та методи

Мембрани формували, використовуючи кополімер вініліденфлуориду та тетрафлуоретилену марки Ф-42Л (НПО «Пластполімер», Росія) без додаткового очищення. Як розчинники використовували – N,N-диметилформамід (ДМФА) («Aldrich») та ацетон («Aldrich»). Для модифікування використовували синтезовані поліоксипропіленглікольгуанідинієві сполуки (ПОГС) з різною молекулярною масою поліоксипропіленового фрагмента загальної формули:



Як видно зі схеми, сполуки I – III відрізняються молекулярною масою ОПГ фрагмента, з її збільшенням процентний вміст гуанідинієвих фрагментів (гідрофільних залишків) в елементарному ланцюгу поліоксипропіленглікольгуанідину падає, а гідрофобних поліоксипропіленових фрагментів зростає.

Формування мембрани проводиться у такій послідовності: до флуорополімеру (ФП) додають ПОГС та розчиняють у розчиннику (суміш диметилформамід (ДМФА)/ацетон (А) = 1/1), потім отриманий розчин відфільтровують на вакуумному фільтрі. Одержану гомогенну суміш наносять тонким шаром на скло за допомогою формувального ножа (товщина шару $0,30 \pm 0,05$ мм), витримують протягом 10–15 хв на повітрі для часткового випаровування розчинника з поверхні полімерного розчину, занурюють скляну пластину із нанесеною полімерною плівкою у коагуляційну ванну ($t = 22 \pm 2$ °C) де нерозчинний у воді флуорополімер осаджують з утворенням мембрани. Експериментально було підбрано склад розчину для формування флуоромісних мембран із суміші ФП:ДМФА:А-х – 14:43:43-х, де х – концентрація ПОГС у діапазоні 0,1–3 мас. %. Отримані мембрани промивали дистильованою водою, досліджували транспортні та функціональні характеристики протягом 60 діб. Зразки мембран зберігали в дистильованій воді і через певні проміжки часу спростерігали зміну їхніх характеристик.

Для вивчення транспортних характеристик (водопроникність) сформованих мембран використовували стандартну циліндричну комірку непроточного типу Amicon 8200 (Millipore Corporation, USA). Гідрофільність поверхні мембран оцінювали шляхом вимірювання крайових кутів змочування поверхні мембрани бідистильованою водою методом сидячої краплі.

Бактерицидну активність отриманих мембран визначали фільтруванням суспензії грамнегативної бактерії *Escherichia coli* HB 101 та грампозитивної бактерії *Staphylococcus aureus* ССМ 209 у стерильному фізіологічному розчині NaCl крізь досліджувану мембрану. Контролем слугувала немодифікована мембрана [12]. Бактерицидну активність визначали як відсоток колонієтворних одиниць на отриманій мембрані порівняно з початковою мембраною.

Результати та їх обговорення

Як відомо, зміна складу формувального розчину призводить до зміни ефективного радіуса пор мембрани та, відповідно, водопроникності мембрани. Таким чином, введення аміновмісних низькомолекулярних полімерів у формувальний розчин викликатиме зміну її транспортних властиво-

стей порівняно з мембраною без нього. Результати досліджень залежності продуктивності мембран (J_v) від природи ПОГС та його концентрації в формувальному розчині наведені на рис. 1.

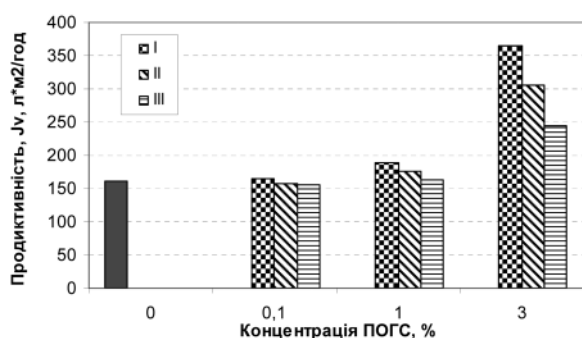


Рис. 1. Залежність водопро проникності (J_v) мембран від вмісту ПОГС (С, %) в формувальному розчині: I – перша, II – друга, III – третя сполуки

На цьому рисунку простежується тенденція до зростання продуктивності сформованих ПОГС-вмісних мембран залежно від концентрації ПОГС та від його типу, а саме від співвідношення гідрофільно-гідрофобних фрагментів. Як бачимо, у сполуки I процентний вміст гідрофільних гуанідинієвих фрагментів у елементарному ланцюгу найбільший (29,3 %), тому введення її у формувальний розчин найбільше сприяє зростанню продуктивності порівняно зі сполуками II та III, гідрофільна частина яких відповідно становить 13 % та 2,9 %.

З даних (табл. 1), одержаних в результаті вимірювання ξ потенціалу поверхні мембран, сформованих з додаванням у формувальну композицію ПОГС, та мембран без нього, видно, що відбувається зміна електроповерхневих властивостей сформованих мембран щодо мембран без ПОГС, для яких характерний слабкий поверхневий негативний ξ потенціал. Додавання катіоноактивних ПОГС викликає перезарядку поверхні, тобто мембрана набуває позитивного заряду.

Як показано нами раніше [13], введення в мембрану низькомолекулярних полімерів з йоногенними групами призводить до значної зміни розділювальних властивостей сформованих мембран щодо низькомолекулярних електролітів

(йонів SO_4^{2-} та Ca^{2+}). Селективність отриманих мембран вища порівняно з мембраною без ПОГС. Оскільки затримка іоногенних речовин на заряджених мембранах свідчить про наявність електрохімічного механізму затримання (на мембранах без введення поліоксипропіленглікольгуанідину у формувальну композицію спостерігається незначна затримка SO_4^{2-} -йонів та Ca^{2+} -йонів), то чим більша величина позитивного заряду мембрани, тим вищий буде коефіцієнт затримки йонів Ca^{2+} .

Введення ПОГС у структуру отриманих флуоромісних мембран також призводить до суттєвої гідрофілізації їх поверхні порівняно з мембраною без олігомеру, про що свідчить істотне зменшення крайових кутів змочування поверхні отриманих мембран водою (табл. 2).

Як було показано [13], формування мембран із введеними гуанідинвмісними низькомолекулярними полімерами у розчин флуорополімеру приводить до значної зміни функціональних та транспортних характеристик, що підтверджує суттєвий вплив ПОГС на властивості мембран. Отримані мембрани з введеним ПОГС містять на поверхні та в об'ємі функціональні четвертинні амонієві групи, які здатні не тільки пригнічувати ріст, а й знешкоджувати мікроорганізми. Це підтверджується дослідженнями бактерицидної активності мембран відносно грамнегативної бактерії *Escherichia coli* HB 101 та грампозитивної бактерії *Staphylococcus aureus* CCM 209 (табл. 2).

Наведені результати (рис. 2, табл. 1, 2) свідчать, що концентрація ПОГС в діапазоні 0,5–1,5 мас % є для отримання бактерицидних мембран з гідрофілізованою поверхнею. Низькі концентрації ПОГС у формувальній суміші спричиняють нестійку бактерицидність мембран, а концентрації більші 3 мас % не дозволяють отримати гомогенний розчин, необхідний для формування мембран. Тому подальші дослідження проводили при концентрації ПОГС 1 мас %.

Отримані бактерицидні мембрани з гідрофілізованою поверхнею протестовано протягом 60 діб та вивчено стабільність їхніх функціональних і транспортних властивостей (табл. 3).

Таблиця 1. Визначення гідрофільності (кут змочування) та заряду поверхні мембран (ξ – потенціал, мВ) сформованих у присутності ПОГС.

I		II		III		Вміст ПОГС, мас %
ξ , мВ	Кут змочування	ξ , мВ	Кут змочування	ξ , мВ	Кут змочування	
+4,1±0,4	81°	+2,4±0,1	85°	-2,7±0,3	92°	0,1
+10,8±0,6	57°	+8,4±0,3	62°	+3,9±0,5	70°	1
+12,1±0,4	43°	+11,0±0,4	46°	+6,1±0,4	53°	3

Примітки: вимірювання проводили відносно розчину KCl концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ М. Заряд мембран без ПОГС становить $-11,19 \pm 0,2$ мВ. Кут змочування мембран без ПОГС 105°

Таблиця 2. Залежність бактерицидності мембран від вмісту в ній гуанідинівмісного низькомолекулярного полімеру

C, мас %	Бактерицидність мембран, %					
	Escherichia coli HB 101			Staphylococcus aureus CCM 209		
	I	II	III	I	II	III
0,1	100	75	20	100	100	59
0,5	100	100	37	100	100	90
1	100	100	51	100	100	100
2	100	100	59	100	100	100
3	100	100	60	100	100	100

Як свідчать дані табл. 3, протягом перших діб дослідження стабільності спостерігається незначне зростання продуктивності мембрани, що пояснюється частковим вимиванням ПОГС

із тіла мембрани. Варто зауважити, що мембрани, отримані без додавання низькомолекулярних гуанідинійвмісних полімерів у формувальну суміш, втрачають транспортні властивості вже через 10 діб їхньої експлуатації.

Таким чином, в результаті виконаних експериментальних досліджень одержано флуоровмісні мембрани з гідрофілізованою поверхнею, що мають бактерицидні властивості, які залишаються стабільними тривалий час при відносно незмінній водопроникності. Цей метод формування напівпроникних мембран, що пригнічують розвиток мікроорганізмів на своїй поверхні під час експлуатації, може бути використаний для запобігання їхнього забруднення у процесах водоочищення та фракціонування.

Таблиця 3. Характеристики отриманих флуоровмісних мембран

Тривалість дослідження, діб	I		II		III		Початкова мембрана	
	J, л/м ² х год	Б, %	J, л/м ² х год	Б, %	J, л/м ² х год	Б, %	J, л/м ² х год	Б, %
0	189,3	100	175,3	100	163,4	51	160,9	0
1	203,4	100	185,3	100	176,4	50	135,2	0
5	204,1	100	195,1	100	150,3	46	66,4	0
10	190,9	100	188,3	100	121,6	40	29,7	0
30	184,4	89	182,6	95	91,4	32	—	0
60	180,1	23	159,2	31	43,7	25	—	0

- Брик М. Т. Енциклопедія мембран у двох томах / М. Т. Брик // К. : Видавничий дім «Києво-Могилянська академія», 2005. – Т. 1. – 658 с.
- Tatsuo Tashiro. Antibacterial and Bacterium Adsorbing Macromolecules / Tatsuo Tashiro // Macromol. Mater. Eng. – 2001. – Vol. 286, № 2. – P. 63–87.
- Wang P. Synthesis, characterization and anti-fouling properties of poly(ethylene glycol) grafted poly(vinylidene fluoride) copolymer membranes / P. Wang, K. L. Tan, E. T. Kang, K. G. Neoh // J. Materials Chemistry. – 2001. – Vol. 11, № 3. – P. 783–789.
- Massi L., Guittard F., G ribaldi S., Levy R., Duccini Y. Antimicrobial properties of highly fluorinated bis-ammonium salts. International Journal of / L. Massi, F. Guittard, S. G ribaldi, R. Levy, Y. Duccini // Antimicrobial Agents. – 2003. – Vol. 21, № 1. – P. 20–26.
- Tang H. Synthesis of urea oligomers and their antibacterial activity / T. Haizhong, R. J. Doerksen, N. Gregory // Tew Chem. Commun. – 2005. – Vol. 217, № 22. – P. 1537–1539.
- Wang Y.-Q. et al. Generation of anti-biofouling ultrafiltration membrane surface by blending novel branched amphiphilic polymers with polyethersulfone / Y.-Q. Wang et al. // J. Membr. Sci. – 2006. – Vol. 286, № 1–2. – P. 228–236.
- Park J. Y. et al. Polysulfone-graft-poly(ethylene glycol) graft copolymers for surface modification of polysulfone membranes / J. Y. Park et al. // Biomaterials. – 2006. – Vol. 27, № 6. – P. 856–865.
- Govender S. Surfactant formulations for multi-functional surface modification / S. Govender, P. Swart // Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Engineer. Aspects. – 2008. – Vol. 331, № 1–2. – P. 97–102.
- Moon Suk Kim, Gilson Khang and Hai Bang Lee. Gradient polymer surfaces for biomedical application / Moon Suk Kim, Gilson Khang, Hai Bang Lee // Progress in Polymer Sci. – 2008. – Vol. 33, No 1. – P. 138–164.
- Босак В. З. Заряджені полісульфонові ультрафільтраційні мембрани, сформовані в присутності йоногенних поверхнево-активних олігомерів / В. З. Босак, П. В. Вакулюк, А. Ф. Бурбан, С. Д. Ісаєв, М. Я. Вортман, Н. С. Клименко, В. В. Шевченко // Доповіді НАН України. – 2007. – № 11. – С. 130–134.
- Липатов В. В. Бианкерные поверхностно-активные вещества олигомерного типа / В. В. Липатов, В. А. Шевченко, Шрубович и др. // Докл. АН УССР. – 1989. Т. 306, № 2. – С. 360–364.
- Деклараційний патент України на корисну модель «Спосіб отримання напівпроникних флуоровмісних мембран» / Горобець А. В., Вакулюк П. В., Вортман М. Я., Фуртат І. М., Лемешко В. М., Клименко Н. С., Бурбан А. Ф., Шевченко В. В. – ⁽¹⁹⁾UA₍₁₁₎ 31948₍₁₃₎ U, 25.04.2008, Бюл. №8, 2008 р.
- Деклараційний патент України на корисну модель «Формувальна композиція для напівпроникних флуоровмісних мембран» Горобець А. В., Вакулюк П. В., Вортман М. Я., Фуртат І. М., Лемешко В. М., Клименко Н. С., Бурбан А. Ф., Шевченко В. В. – ⁽¹⁹⁾UA₍₁₁₎ 31949₍₁₃₎ U, 25.04.2008, Бюл. №8, 2008 р.

A. Gorobets, P. Vakuliuk, I. Furtat, A. Burban,
M. Vortman, V. Lemeshko, N. Klimenko, V. V. Shevchenko

BACTERICIDAL FLUOR-CONTAINING MEMBRANES WHICH ARE FORMED IN PRESENCE OF GUANIDINE LOW MOLECULAR POLYMER

The bactericidal fluor-containing membranes were formed by phase inversion method from poly(tetrafluoroethylene-co-vinylidene) solutions containing guanidine low molecular polymer (GLMP). Bactericidal properties relative to gram-positive (Staphylococcus aureus) and gram-negative (Escherichia coli) bacteria of the formed membranes were investigated. It is determined that GLMP-content substantially affects on the transport and selective characteristics of the formed membranes.

УДК 544.076.34

Бортишевський В. А., Каменських Д. С., Євдокименко В. О.,
Мельникова С. Л., Болдирева Н. О.

МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОТОННОЇ ПРОВІДНОСТІ МЕМБРАН ЗА ВИСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

Розроблено електрохімічний пристрій для вимірювання протонної провідності мембран за високих температур. Як високотемпературну мембрану запропоновано використовувати матеріал на основі продукту дегідрополіконденсації ацетилену. Показано, що в діапазоні 40–460 °C значення питомої протонної провідності досліджуваної мембрани у зневодненому водневому середовищі ($2,0 \cdot 10^{-6}$ – $1,2 \cdot 10^{-4}$ С/см) характеризують її інжектовану протонну провідність.

Створення протонопровідних мембран стало великим досягненням на шляху вдосконалення широкого кола електрохімічних систем – електролізерів, електрохімічних сенсорів і чутливих датчиків, концентраторів, а також паливних елементів – екологічно чистих джерел енергії [1–3]. Нами було виявлено перспективність використання протонопровідних мембран як каталізаторів реакцій кислотно-основного типу в присутності протонного потоку [4–6]. Зокрема, наявність потоку протонів дозволяє підвищити продуктивність реакції гідратації олефінів до низькомолекулярних спиртів у 5 разів [4, 5], а дегідратації спиртів до простих ефірів – у 2–3 рази [6]. У зазначених процесах функцію протонопровідних каталізаторів виконують сульфовані (перфторосульфовані) іонітові мембрани [2, 3]. Тривала експлуатація сульфокатіонітів, у тому числі найбільш широковідомих мембран типу Nafion, за температур, понад 100–110 °C можлива лише при підвищеному тискові. Однак, подальше вдосконалення конструкції паливних

елементів і розвиток протонного каталізу потребує використання матеріалів, що мають протонну провідність при температурах 150–500 °C. З підвищенням температури зростає активність електродів, які традиційно виготовляють із металів платинової групи, що сприяє окисненню доступного рідкого палива (спиртів, вуглеводнів) як джерел енергії в паливних елементах. Крім того, за температур понад 240 °C виникає можливість заміни дорогих і дефіцитних платинових електродів на доступніші матеріали, наприклад, нікель чи вуглець, створюються умови для вивчення впливу протонного потоку на протікання назку високотемпературних каталітичних процесів – гідрування, гідрокрекінгу. Перешкодою до проведення таких розробок є відсутність доступних середньо і високотемпературних протонопровідних мембран [7]. Разом із тим, розробка нових матеріалів, протонна провідність яких зберігається в жорстких умовах експлуатації, неможлива без наявності надійних способів їх тестування за високих температур.