

УДК 541.18.045

Босак В. З., Бурбан А. Ф., Вакулюк П. В., Брик М. Т.,
Вортман М. Я., Клименко Н. С., Протасова Н. В., Шевченко В. В.

ПОВЕРХНЕВЕ МОДИФІКУВАННЯ ПОЛІСУЛЬФОНОВИХ УЛЬТРАФІЛЬТРАЦІЙНИХ МЕМБРАН КАТІОННИМИ БІАНКЕРНИМИ СПОЛУКАМИ

Досліджено процес адсорбції біанкерних поверхнево-активних речовин катіонного типу з водних розчинів на поверхні ультрафільтраційних полісульфонових мембран та їхні функціональні властивості. Вивчено вплив зовнішніх факторів (іонна сила розчину, концентрація і співвідношення компонентів розчину) на модифікування мембран. Встановлено, що основну роль у затриманні електролітів у діапазоні досліджуваних концентрацій на початковій і модифікованій мембранах відіграють електростатичні взаємодії.

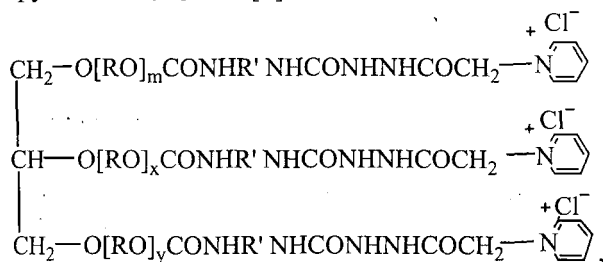
У зв'язку з широким використанням ультрафільтрації, особливо у харчовій і фармацевтичній промисловості для обробки стічних вод і технологічних розчинів, дедалі більшого значення набуває завдання зменшення забруднення мембран і збільшення тривалості їхньої роботи. Важливим класом добре відомих у галузі полімерних мембран є полісульфони (ПС) [1]. Високі плівкоутворюючі властивості, хімічна та термічна стійкість, аморфний склоподібний стан, стабільність при низьких та високих значеннях рН забезпечують перспективність використання ароматичних полісульфонів для одержання функціональних полімерів та мембран на їх основі [2]. Однак, незважаючи на цінні технологічні характеристики таких мембран, їхня гідрофобність значно обмежує можливості застосування таких мембран для деяких практичних цілей. Хімічне та фізико-хімічне модифікування гідрофобних мембран дає змогу, з одного боку, гідрофілізувати їх поверхню (у т. ч. поверхню пор), а з іншого, - надати мембранам специфічних розділювальних характеристик за рахунок утворення на їх поверхні тих чи інших функціональних груп [3]. Проблема модифікації поверхні гідрофобних мембран є істотним чинником, який впливає на рівень її забруднення і сприяє підвищенню тривалості експлуатації модифікованих мембран. Серед багатьох методів модифікації поверхні гідрофобних мембран одним із найбільш ефективних і простих є

її обробка високомолекулярними поверхнево-активними речовинами (ПАР), які, на відміну [4, 5] від низькомолекулярних ПАР, дають стійкий довготривалий ефект. Як показано у праці [6], адсорбція БАС із водних розчинів на поверхні мембран приводить до суттєвої зміни їхніх розділювальних характеристик. На прикладі синтезу і дослідження [5] поверхнево-активних властивостей катіоноактивних олігоуретанів (КОУ) обґрунтовано створення нового типу ПАВ - біанкерних (двоакірних) ПАР, що представляють сполуки з двома іонними (полярними) групами, зв'язаними між собою гнучким неполярним ланцюгом, їх висока поверхнева активність пов'язана із закріпленням на міжфазній межі молекул за допомогою обох кінцевих іонних груп («якорів» чи «анкерів»), орієнтованих на водну фазу. Це примушує неполярний міжакірний ланцюг розташовуватися «навиворіт» на поверхні, тим самим збільшуючи «посадковий майданчик» молекули у більш широкому діапазоні концентрацій, а звідси - і поверхневу активність. Відповідно до цього ПАР, молекули яких якісно закріплені на міжфазній поверхні двома кінцями, автори назвали двоакірними, або біанкерними [8]. Цей принцип реалізується і для олігомерних сполук розгалуженої будови.

З огляду на вищесказане, метою цієї роботи є дослідження закономірностей модифікування поверхні полісульфонових мембран шляхом

адсорбції біанкерних ПАР катіонного типу з водних розчинів, їхніх функціональних властивостей і вивчення транспортних характеристик отриманих мембран.

Саме для розв'язання цієї проблеми у роботі було використано катіоногенні ПАР – олігоуретанові біанкерні сполуки (БАС) із молекулярною масою $4200 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, що характеризуються наявністю гідрофільної олігооксіпропіленової складової трипроменевої розгалуженої будови, на кінцях якої містяться три піридинійхлоридні групи $-\text{N}^+\text{C}_5\text{H}_5 \cdot \text{Cl}^-$ [8].



де $\text{R} - \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$, $\text{R}' - (\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$,

$$m + x + y = 52$$

Як видно з представленої формули, синтезовані КОУ за хімічною будовою близькі до класичних ПАР із тією відмінністю, що іонні групи входять до складу жорстких блоків олігоуретану, які зв'язані між собою гнучким неполярним ланцюгом різної довжини.

Для адсорбції БАС зразки мембран (сформованих методом інверсії фаз, як описано у [7]) площею $2,64 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$ витримували у водних розчинах БАС з початковими концентраціями 0,1; 0,5 і 1 %. Тривалість адсорбції – від 5 хв до 24 год, об'єм модифікуючого розчину БАС – 20 см^3 . Як свідчать проведені досліди, десорбція БАС із поверхні мембран у водних розчинах не відбувається. Через певні проміжки часу впродовж адсорбційної модифікації мембрани виймали з розчину БАС, промивали дистильованою водою і досліджували селективність модифікованих мембран за іонами Ca^{2+} і їх водопроникність.

Транспортні властивості ПС мембран до і після модифікації (оцінюючи вимірюванням питомої гідравлічної проникності і коефіцієнтів затримання поліетилєнглїколю (ПЕГ) із молекулярною масою 35 000 (фірма «Fluka») з його водного розчину концентрацією $2,5 \text{ кг/м}^3$) та затримання електролітів (водний розчин CaCl_2 концентрацією $1 \cdot 10^{-3} - 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) ми вивчали, використовуючи стандартну циліндричну комірку непроточного типу Amicon 8200 (виробництво Millipore Corporation, USA), при тиску 100 КПа. Для зни-

ження впливу концентраційної поляризації на процеси розділення комірку обладнано магнітною мішалкою. Концентрацію ПЕГ та електролітів у початковому розчині і фільтраті визначали на інтерферометрі (ЛІР-2-УХЛ 4,2) і спектрофотометрі (СФ-46) відповідно.

Як відомо з літератури [8], адсорбція БАС на поверхні і у порах мембрани зумовлює зменшення ефективного радіусу її пор, що, у свою чергу, веде за собою падіння величини об'ємного потоку води крізь мембрану. Таким чином, ступінь модифікування мембран ПАР можна характеризувати за зміною об'ємного потоку води крізь мембрану до та після сорбції БАС.

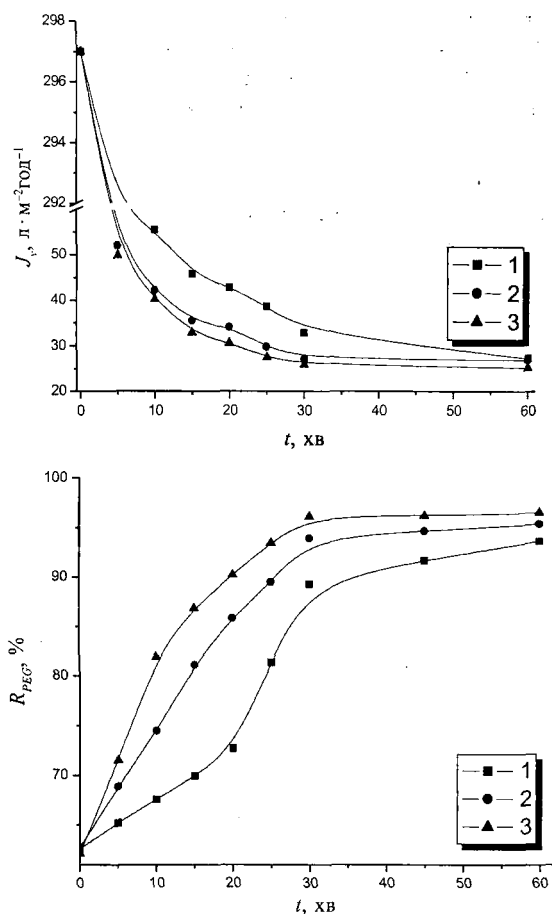


Рис. 1. Залежність продуктивності (J_v), коефіцієнту затримання поліетилєнглїколю (R_{PEG}), % ПС мембран від часу їх модифікації розчинами БАС різної концентрації відповідно: 1 – 0,1%, 2 – 0,5%, 3 – 1%

Як видно з рис. 1, об'ємний потік води крізь модифіковані мембрани зменшується тим більше, чим тривалішим був процес модифікування та чим вищою була початкова концентрація БАС у розчині, причому об'ємний потік води крізь усі модифіковані мембрани зменшується лише до певної величини і в подальшому залишається незмінним. Такий характер кривих може свідчити про те, що відбувається практично повне

адсорбційне насичення поверхні та пор мембрани модифікатором, і подальша сорбція олігомеру вже не відбувається. Незважаючи на те, що швидкість сорбції залежить від концентрації вихідних розчинів, повне адсорбційне насичення (стабілізація об'ємного потоку води з часом сорбції) настає приблизно через 35 хв сорбції для трьох різних концентрацій.

Наявність іоногенних груп у БАС створює передумови для значної зміни розділювальних властивостей модифікованих мембран щодо іоногенних речовин, зокрема до низькомолекулярних електролітів. Для підтвердження цього припущення було проведено дослідження з вивчення коефіцієнту затримання іонів Ca^{2+} при фільтрації його розчинів різної концентрації на модифікованих мембранах, оскільки затримка таких електролітів на позитивно заряджених мембранах демонструє прояв електрохімічного механізму затримання.

Таблиця 1. Селективність немодифікованих і модифікованих полісульфонових мембран*

Тривалість модифікування, хв	Коефіцієнт затримання (R), % іонів Ca^{2+} вихідних розчинів різної концентрації		
	$0,1 \cdot 10^{-2}$, моль/л	$0,5 \cdot 10^{-2}$, моль/л	$1,0 \cdot 10^{-2}$, моль/л
0	0	0	0
2	27,5	25,5	22,2
5	59,9	50,6	37,9
10	70,5	63,2	46,8
20	77,5	65,7	50,0
30	81,1	67,4	51,2
60	82,8	69,3	51,8

* Концентрація БАС у водному розчині – 1,0 %, $\Delta P = 100$ КПа, $t = 20,8$ °С

Очевидно, що чим більша величина позитивного заряду мембрани, тим краще будуть затримуватись іони Ca^{2+} . При зіставленні отриманих даних видно, що за незначної модифікації затримання іонів Ca^{2+} поступово зростає зі збільшенням тривалості контакту, тоді як при довготривалому модифікуванні спостерігається сильне затримання іонів Ca^{2+} вже через 10 хв контакту (табл. 1). Останнє є додатковим підтвердженням

суттєвого впливу концентрації БАС на процес модифікування.

Таким чином, отримані результати свідчать про те, що для модифікованої катіоноактивними БАС мембрани електрохімічні взаємодії відіграють головну роль у затримці електролітів у всьому діапазоні досліджуваних концентрацій. Модифікування мембран приводить до зменшення їх продуктивності за розчином CaCl_2 , що пов'язано зі зменшенням ефективного радіусу пор модифікованих зразків мембран, причому як і у випадку об'ємного потоку дистильованої води його падіння тим більше, чим вища початкова концентрація БАС та чим триваліше модифікування.

Беручи до уваги такі фактори, як концентрація і колоїдно-хімічний стан розчину БАС, час сорбції, зміни продуктивності та селективності модифікованих мембран із часом, можемо вважати, що оптимальною для модифікування досліджуваних ультрафільтраційних ПС мембран є концентрація катіоноактивної БАС 0,5 – 1,0 %.

Таким чином, досліджено процес модифікування поверхні отриманих ультрафільтраційних полісульфонових мембран за допомогою водних розчинів катіоноактивних олігомерних поверхнево-активних біанкерних сполук. Проведені дослідження показали, що величина адсорбції БАС на мембранах залежить від концентрації розчину та тривалості процесу модифікування. Вивчено вплив зовнішніх факторів (концентрації і співвідношення компонентів розчину) на модифікування мембран. Встановлено, що адсорбція БАС викликає суттєву зміну функціональних характеристик мембран (гідрофобно-гідрофільного балансу поверхні, селективності, пористості структури та природи поверхні). Адсорбція іоногенних (катіонних) БАС приводить до отримання позитивно заряджених мембран. Вивчення процесів розділення розчинів низькомолекулярних електролітів на немодифікованих та модифікованих мембранах після адсорбції БАС свідчить про те, що електростатичні взаємодії відіграють головну роль у селективному затриманні електролітів у всьому діапазоні досліджуваних концентрацій.

Роботу виконано за фінансової підтримки УНТЦ (грант № 2476).

1. Брик М. Т. Енциклопедія мембран у двох томах.- Київ: Вид. дім «Києво-Могилянська академія», 2005.- Т. 1.- С. 535.
2. Barth C, Gonsalves M. C, Pires A. T. N., Roeder J., Wolf B. Asymmetric polysulfone and polyethersulfone membranes: effects of thermodynamic conditions during formation on their performance // J. of Membrane Science.- 2000.- P. 169, 287-299.
3. Даниленко Е. Е, Брьк М. Т., Бурбан А. Ф. и др. Разделительные свойства ультрафильтрационных полисульфоновых мембран, модифицированных олигомерными бианкерными ПАВ // Химия и технология воды.- 1993.- Т. 15. -№ 11-12.-С. 779-780.
4. Дубяга Е. Г. Гидрофилизация поверхности мембран с помощью ПАВ II Пластмассы.- 1988.- №11.- С. 49-50.
5. Ю. С. Липатов, В. В. Шевченко, В. А. Шрубович и др.

- Бианкерные поверхностно-активные вещества олигомерного типа // Докл. АН УССР.- 1989,- Т. 306.- № 2.- С. 360-364.
6. Даниленко Е. Е., Бурбан А. Ф., Цапюк Е. А. и др. Влияние модифицирования ультрафильтрационных мембран поверхностно-активными веществами на их разделительные свойства//Химия и технология воды.- 1991.- Т. 13,-№ 3.-С. 224-226.
7. Kaiser V., Stropnik C. Membranes from polysulphone/ N,N-dimethylacetamide // Water system; structure and water flux.- Acta Chim. Slov., 2000.- 47.- P. 205-213.
8. Клименко Н. С, Павлюк Л. А., Поляцкова Н. В., Шевченко В. В. Катионные бианкерные поверхностно-активные вещества на основе сегментированных олигоуретанов // Композиційні полімерні матеріали.- 1999.- Т. 21.- № 1.- С. 31-34.

V. Bosak, A. Burban, P. Vakuliuk, M. Bryk, M. Vortman, N. Klimenko, N. Protasova, V. Shevchenko

SURFACE MODIFICATION OF POLYSULFONE ULTRAFILTRATION MEMBRANES BY OLIGOMER CATION BIANCHOR SURFACTANTS

Influence of sorption of bianchor cationic surfactants on surfaces of the ultrafiltration membranes made from polysulfone and on their functional characteristics have been studied. It was found out, that in rejection on the initial and modified membranes in the studies electrolyte concentrations the electrostatic interactions play the basic role.