

Суберляк О. В., Мельник Ю. Я., Баран Н. М.

## МОДИФІКОВАНІ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНОМ ПОЛІАМІДНІ МЕМБРАНИ

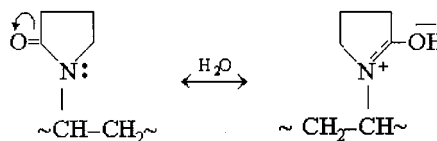
*Встановлено можливість формування мембран із мурашинокислих розчинів сумішей поліаміду-6 і полівінілпіролідону. Визначено оптимальні склади формувальних розчинів і умови одержання мембран із високими фізико-механічними властивостями. Підтверджено можливість цілеспрямованого регулювання їхніх фізико-механічних властивостей, сорбційної здатності та діалізної проникності.*

### Вступ

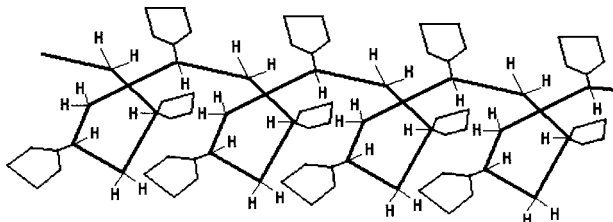
Перспективність використання поліаміду-6 (ПА-6) для отримання мембран визначає його гідрофільність й зумовлена наявністю в аморфних областях амідних груп, доступних для взаємодії із водою. Поліаміди мають комплекс цінних властивостей, зокрема змочуваність, хімічна стійкість, еластичність і висока механічна міцність через наявність у його макромолекулах полярних амідних груп, які зумовлюють сильні міжмолекулярні взаємодії за участю водневих зв'язків. Цим пояснюють високі експлуатаційні властивості мембран на основі ПА-6, та, на жаль, незадовільну проникність, зокрема щодо води. Одним із методів, який сприяє значному поліпшенню проникності мембран є гідрофілізація ПА-6 [1].

Відомо [2], що високою проникністю характеризуються високогідрофільні матеріали на основі полівінілпіролідону (ПВП). Унікальність ПВП ґрунтується на специфічній хімічній будові та структурі макромолекули [3]. Специфічність будови ПВП полягає у наявності гетероциклічних

бокових замісників із високополярними карбаматними групами, які здатні до комплексоутворення з перенесенням заряду та гідратаційної іонізації:



А макромолекула ПВП є амфіфільною частиною, збудованою у вигляді розгорнутої спіралі, ззовні котрої розміщені замісники:



Наявність піролідонного циклу в структурі матеріалів на основі ПВП зумовлює їх біологічну спорідненість із живими клітинами. Наявність

ПВП у композиціях приводить до значного підвищення їх гідрофільності і селективної сорбційної здатності. Матеріали на основі ПВП сорбують велику кількість води, зазнаючи при цьому фізичних змін на основі переходу зі склоподібного стану у стан високоеластичний, чим уподібнюються до біологічних тканин. Саме на високій сорбційній здатності, а головне, його комплексотворних властивостях ґрунтується характерна особливість ПВП – як модифікатора-активатора. Проте плівки на основі ПВП разом із високою проникністю мають низьку механічну міцність [4].

Цікавим, на нашу думку, є поєднання позитивних властивостей ПА-6 і ПВП в одному матеріалі на основі їх сумішей, які мають високу сумісність [5].

У роботі [6] показано, що для отримання мембран на основі аліфатичних поліамідів перспективним є метод формування їх з розчинів; найбільш придатним розчинником є мурашина кислота зі вмістом основної речовини більше 77 %. Відомо також [7], що мембрани на основі аліфатичних поліамідів можна отримати з мурашинокислих розчинів при сухому способі формування без використання пороутворювачів.

## 1. Матеріали й методи дослідження

Для досліджень використовували поліамід-6 торгової марки Tarnamid T-27 (Польща) і полівінілпіролідон із молекулярною масою 12000 ± 2000 (МРТУ 3228-71).

### 1.1 Приготування полімерних сумішей

Вибрали два методи змішування ПА-6 і ПВП – у розчині та у розтопі. У першому випадку змішування ПА-6 з ПВП проводили безпосередньо в процесі приготування поливальних розчинів, а в другому – шляхом інтенсивного диспергування ПА-6 і ПВП у шнековому пластикаторі при температурі 230 °С, за якої відбувалося утворення однорідної полімерної системи, зумовлене розчиненням ПВП у розтопі поліаміду. Готували суміші зі вмістом ПВП від 1, 2, 5 і 10 мас %.

### 1.2 Приготування розчинів та їх характеристика

Для отримання поливальних розчинів готували розчинюючу систему, змішуючи мурашину кислоту з водою, розчиняли у ній ПА-6 і додавали ПВП або суміш ПА6/ПВП, отриману в розтопі. Розчинення полімерів проводили при інтенсивному перемішуванні.

### 1.3 Визначення в'язкості розчинів сумішей ПА6/ПВП

Визначення в'язкості розведених розчинів сумішей ПА-6/ПВП у мурашиній кислоті прово-

дили за стандартною методикою, використовуючи віскозиметр типу ВПЖ-2 з діаметром капіляру 0,56 мм. Вимірювання проводили при температурі 20 °С.

Відносну в'язкість розчинів визначали за формулою:

$$\eta_{\text{відн.}} = \frac{\tau}{\tau_0},$$

де  $\tau$  і  $\tau_0$  – відповідно час витікання розчину та розчинника с.

### 1.4 Отримання мембран

Формування плівок із сумішей ПА6/ПВП здійснювали з розчинів у розчинюючій системі мурашина кислота – вода з наступним відливанням приготованих поливальних розчинів на спеціальні скляні пластини з пізнішим високотемпературним упарюванням розчинника.

### 1.5 Механічні характеристики мембран при розтягу

Руйнівне напруження і видовження при розриві визначали за допомогою розривної машини RT-602 при розтягу зразків прямокутної форми 95 × 10 мм зі швидкістю 120 мм/хв.

Міцність при розриві ( $\sigma_p$ ) в Н/мм<sup>2</sup> визначали за формулою:

$$\sigma_p = F_p/A_0,$$

де  $F_p$  – навантаження у момент розриву, Н;  $A_0$  – початкове поперечне січення зразка, мм<sup>2</sup>.

Відносне видовження при розриві ( $\epsilon_p$ ) в % розраховували за формулою:

$$\epsilon_p = \Delta l_p/l_0,$$

де  $\Delta l_p$  – зміна довжини зразка в момент розриву, мм;  $l_0$  – початкова довжина зразка, мм.

### 1.6 Сорбційні характеристики мембран

Сорбцію води мембранами визначали ваговим методом. Готували зразки розмірів 15 × 105 × 0,02 мм. Зразки висушували до постійної маси і витримували у дистильованій воді протягом 24 год. Рівноважне водопоглинання ( $W$ , %) розраховували за формулою:

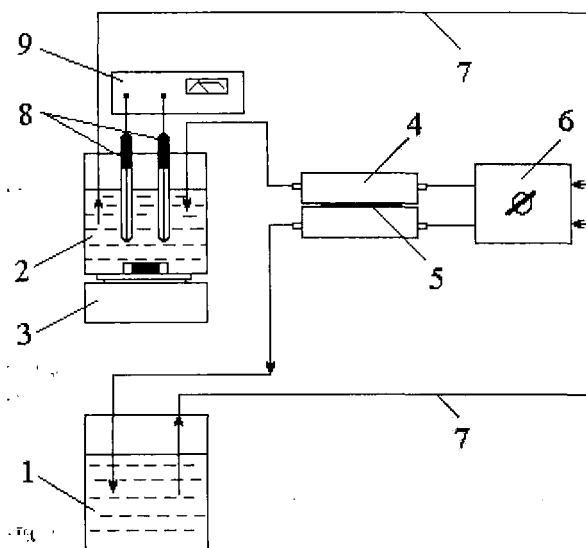
$$W_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_r - m_c}{m_r} \cdot 100\%,$$

де  $m_r$  – маса зразка, гідратованого упродовж 24 год, г;  $m_c$  – маса висушеного зразка, г.

### 1.7 Проникність

Проникність мембран досліджували в процесі діалізу модельної речовини (хлориду натрію) за допомогою спеціально сконструйованої установки, схематично зображеної на рис. 1. Досліджувану мембрану закріплювали в діалізній комірці, з'єднаній за допомогою силіконових трубок через перистальтичну помпу з ємностями з перфузатом (дистильована вода) та діалізатом (1,5 %-ний водний розчин NaCl).

За допомогою помпи встановлювали циркуляцію рідин по обидва боки мембрани, ресстрували



**Рис. 1.** Схема обладнання для визначення діалізної проникності мембран: 1, 2 – ємності з діалізатом і перфузатом; 3 – магнітна мішалка; 4 – діалізна комірка; 5 – мембрана; 6 – помпа; 7 – з’єднувальні трубки; 8 – електроди; 9 – вимірювальний пристрій

показники вимірювального моста з часом і за калібрувальним графіком визначали кількість продифундованої солі. Коефіцієнт діалізної проникності визначали за формулою:

$$K = \frac{100 \cdot G}{S \cdot \tau \cdot C} \text{ моль} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{год}^{-1},$$

де  $G$  – кількість солі, що проникла через мембрану, моль;  $S$  – ефективна площа поверхні мембрани,  $\text{м}^2$ ;  $\tau$  – тривалість процесу діалізу, год;  $C$  – концентрація вихідного розчину солі, % мас.

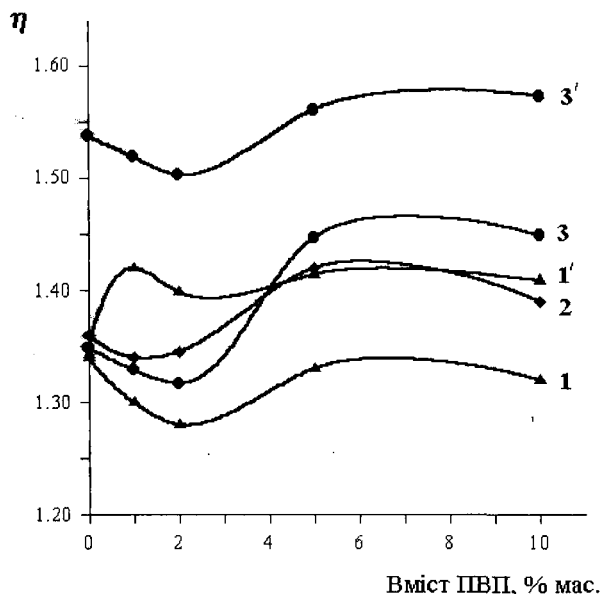
## 2. Результати та їх обговорення

Дослідженнями встановлено, що структура сумішей ПА-6/ПВП характеризується фізичними взаємодіями, що не перешкоджає їх розчиненню та утворенню розчинів для формування мембран.

Для встановлення оптимальних технологічних параметрів формування мембран із розчинів проводили дослідження в’язкісних характеристик їх розведених розчинів. Встановлено, що відносна в’язкість розчинів сумішей ПА-6/ПВП знижується пропорційно до вмісту води (рис. 2). Це може свідчити про факт сильної взаємодії кислоти як розчинника з поліамідом, що приводить до умовного зростання в’язкості внаслідок випрямлення макромолекул поліаміду. Вода у цьому випадку діє як розбавлювач і не є співрозчинником, послаблюючи, мабуть, сольватацію кислотою макромолекул поліаміду.

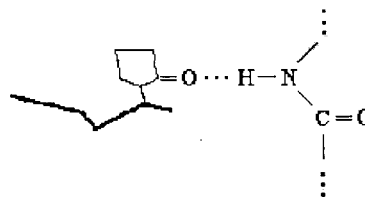
Встановлено, що у всіх випадках за низького вмісту ПВП у полімерній суміші в’язкість розчинів зменшується порівняно з чистим ПА-6 із мінімумом при вмісті ПВП 2 % мас., після чого

відбувається зростання в’язкості розчину з максимумом при вмісті ПВП 5 % мас. (рис. 2). Додавання полімеру (ПВП) до розчину іншого полімеру (ПА-6) може спричинювати зниження в’язкості розчину лише тоді, коли доданок бере активну участь у створенні інтерполімерного комплексу зі складником розчину, а саме – поліамідом [8]. Встановлено також, що відносна в’язкість розчинів сумішей ПА-6/ПВП, отриманих при змішуванні у в’язкопластичному стані, зростає при вмісті ПВП 1 % мас. і потім змінюється аналогічно до інших сумішей (рис. 2, кр. 1’). Виявлено також, що при зберіганні формувального розчину впродовж 5 діб його відносна в’язкість зростає (рис. 2, кр. 3’), проте характер її залежності від вмісту ПВП залишається аналогічним до розчинів після приготування.



**Рис. 2.** Залежність в’язкості ( $\eta$ ) розчинів ПА-6/ПВП від вмісту ПВП:  $\text{HCOOH}:\text{H}_2\text{O}$ , мас. %: 1,1’ – 81:19; 2 – 85:15; 3,3’ – 90:10; 3’ – розчин зберігався 5 діб;  $C_{\text{ПА-6/ПВП}} = 5 \text{ г/л}$ ;  $d_{\text{кан}} = 0,56 \text{ мм}$ ;  $T = 20^\circ \text{C}$

З отриманих результатів можна зробити висновки, що найбільш стійка взаємодія між ПА-6 і ПВП у мурашинокислих розчинах є при їх співвідношеннях у сумішах 98:2+95:5 % мас. Очевидно, при змішуванні досліджуваних полімерів у розчині виникає макромолекулярний комплекс [ПА-6:ПВП] з утворенням міжмолекулярних водневих зв’язків, який впливає на надмолекулярну структуру кінцевої полімерної суміші.



У результаті відбувається блокування амідних груп та утворення асоціатів, що зменшує взаємодію кислоти з ланцюгами поліаміду. Це явище повинно сприяти підвищенню біологічної стійкості мембран на основі сумішей ПА-6/ПВП, що, в свою чергу, відкриває перспективу для використання цих мембран у медицині.

Дослідження процесу приготування поливальних розчинів показали, що збільшення кількості води у розчинюючій системі приводить до погіршення розчинення полімерних сумішей, особливо у випадку сумішей, приготованих у розтопі. Якість формувальних розчинів оцінювали за їх в'язкістю і каламутністю, а також наявністю нерозчиненої фази.

Підбирали оптимальні склади розчинюючої системи мурашина кислота – вода і розчиняли у ній суміші ПА-6/ПВП, отримані в розтопі, а в іншому випадку розчиняли спочатку ПА-6, а потім до отриманого розчину додавали ПВП. Дослідженнями виявлено, що для синтезу мембран із сумішей ПА-6/ПВП із високими фізико-механічними характеристиками упарювання розчинника при їх формуванні слід проводити при температурі 80–105 °С.

Для встановлення оптимальної концентрації полімерної суміші в поливальних розчинах визначили її вплив на деформаційно-міцнісні характеристики отриманих мембран. Дослідженнями встановлено, що міцність і видовження при розриві синтезованих мембран зростають зі збільшенням концентрації полімерної суміші в розчині, причому при вмісті полімерної суміші 7,2 % мас. спостерігається їх рівномірне зростання (рис. 3). Враховуючи також факт, що збільшення концент-

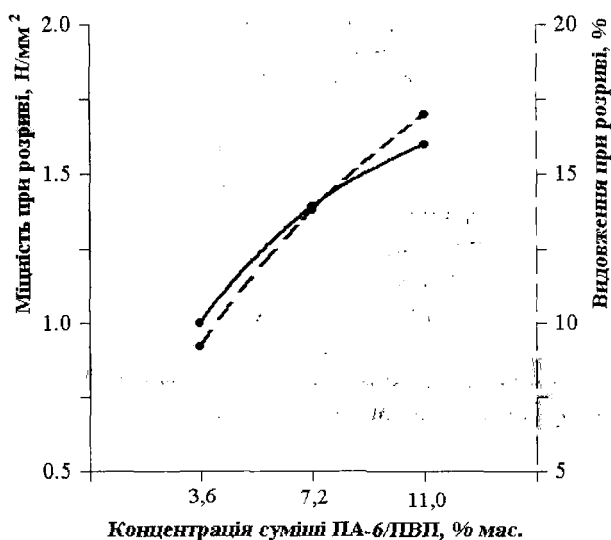


Рис. 3. Залежність міцнісних характеристик мембран від концентрації суміші ПА-6/ПВП у розчині: ПА-6:ПВП = 98:2 % мас.; НСООН:Н<sub>2</sub>O = 81:19% мас.;  $T_{\text{упар.розч.}} = 80^\circ\text{C}$

рації полімерної частки в розчинах приводить до суттєвого зростання в'язкості і погіршення умов приготування поливальних розчинів із сумішей з розтопу, ми визначили, що оптимальною є концентрація 7,2 % мас. суміші ПА-6/ПВП у розчині.

Встановлено, що збільшення вмісту ПВП у сумішах підвищує проникність синтезованих мембран, а додаткова гідротермічна обробка сприяє підвищенню проникності за допомогою додаткового вимивання водорозчинного ПВП (рис. 4). Також їх проникність зростає при підвищенні температури упарювання розчинника, проте в цьому випадку знижується їхня міцність (табл. 1). Отримані результати свідчать, що проникність мембран на основі сумішей ПА-6/ПВП можна спрямовано регулювати підбором вихідної полімерної суміші, кількістю і складом розчинника, а також умовами їх формування.

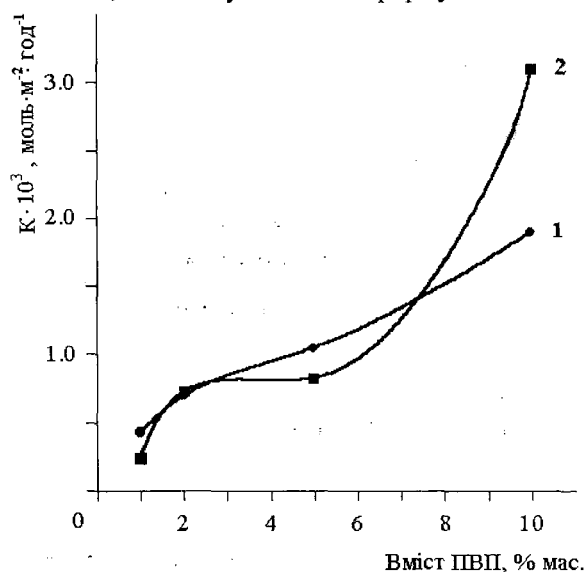


Рис. 4. Залежність коефіцієнту діалізної проникності (K) за хлоридом натрію для мембран на основі ПА-6/ПВП від вмісту ПВП: ПА-6/ПВП:НСООН:Н<sub>2</sub>O, мас. %: 1 – 7,2:77,6:15,2; 2 – 7,2:79,0:13,8; 2 – гідротермічно оброблена мембрана;  $T_{\text{упар.розч.}} = 80^\circ\text{C}$ ;  $\delta = 20\ \mu\text{м}$ ;  $C_{\text{NaCl}} = 1,5\ \%$

Встановлено, що міцнісні характеристики синтезованих мембран незначно знижуються і залишаються на високому рівні при підвищенні вмісту в ПВП у складі формувальних розчинів (табл. 1). Збільшення води у формувальному розчині зменшує міцність мембран на розтяг, підвищуючи при цьому їхню еластичність.

Важливою характеристикою гідрофільних мембран є водопоглинання, яке свідчить про їх сорбційну здатність. Дослідження показали, що водопоглинання синтезованих мембран зростає зі збільшенням вмісту ПВП, особливо для мембран, отриманих із формувальних розчинів при підвищеному вмісті води (табл. 1), проте у цьому випадку знижується їх проникність. При вмісті

Таблиця 1. Характеристики мембран на основі сумішей ПА-6/ПВП; температура упарювання розчинника 80 °С

№ з/п	Склад формувального розчину, % мас.			Міцність при розриві, Н/мм <sup>2</sup>	Видовження при розриві, %	Водопоглинання, %	K <sub>[11,5%NaCl]</sub> ·10 <sup>3</sup> , моль·м <sup>-2</sup> ·год <sup>-1</sup>
	ПА6/ПВП	НСООН	Н <sub>2</sub> O				
1.	7,2 (99/1)	79,0	13,8	2,10	17	22	0,36
2.	7,2 (98/2)	79,0	13,8	1,57	12	32	1,07
3.*	7,2 (98/2)	79,0	13,8	1,43	15	25	2,25
4.	7,2 (98/2)	77,6	15,2	1,39	14	35	0,54
5.	7,2 (95/5)	79,0	13,8	1,54	11	32	0,96
6.	7,2 (90/10)	79,0	13,8	1,41	11	33	4,65

\* температура упарювання розчинника 105 °С

ПВП 10 % мас. водопоглинання мембран дещо зменшується, проте значно зростає їх проникність, мабуть, за рахунок вимивання ПВП при їх гідратації. Також виявлено, що збільшення температури упарювання розчинника приводить до зменшення водопоглинання мембран.

### Висновки

Дослідженнями встановлено можливість і підтверджено ефективність модифікації ПА-6 полі-

вінілпіролідом у розчині чи розтопі. Визначено технологічні параметри приготування розчинів, підібрано оптимальні склади формувальних розчинів та умов одержання мембран на основі сумішей ПА6/ПВП із високими фізико-механічними характеристиками. Підтверджено можливість спрямованого регулювання їх сорбційної здатності та проникності шляхом підбору складу вихідної полімерної суміші й умов формування мембран.

1. Брик М. Т. *Енциклопедія мембран*, - К.: Вид. дім «Киево-Могилянська академія», - 2005. - Т. 1. - 658 с.
2. Суберляк О. В., Скорохода В. Й., Мельник Ю. Я., Гавло І. І. Гідрогелеві мембрани на основі співполівінілпіролідон-пр-оксидетиленметакрилату в процесах діалізу // *Функц. матер.* - 1995, - Т. 2. - № 3. - С. 354-357.
3. Сидельковская Ф. П. *Химия N-винилпирролидона и его полимеров*. - М: Наука, 1970. - 150 с.
4. Суберляк О. В. Гідрогелеві полімери і вироби для медицини // *Вісник ДУЛП: «Хімія, технологія речовин та їх застосування»*. - 1997. - № 332, - С 113-115.

- . Суберляк О., Кошкуль Ю., Мельник Ю. Модифікація поліаміду полівінілпіролідом і біологічно сумісні матеріали для імплантації // *Вопр. химии и хим. технологии*. - 2002. - № 6. - С. 100-104.
- . Кестинг Р. Е. *Синтетические полимерные мембраны*. - М.: Химия, 1991. - 336 с.
- . US Patent 4,450,126. High strength nylon blends membranes / R. E. Resting. - 22.05.1984.
- . Бектуров Е. А., Бимендина Л. А., Кудайбергенов С. В. *Полимерные комплексы и катализаторы*. - Алма-Ата: Наука, 1982. - 191 с.

*O. Suberlyak, J. Melnyk, N. Baran*

## THE MODIFIED BY POLIVINILPIRROLIDONE POLYAMID MEMBRANES

*The possibility of membrane formation from formic acid solutions of polyamide-6 and polyvinylpyrrolidone blends is established. The optimum composition of forming solutions and conditions for producing membranes with high physical-mechanical properties are determined. The possibility of direction regulation of physic-mechanical properties, sorption ability and dialysis penetration of membranes is confirmed.*