

УДК 541.18.045

Побігай Г. А., Коновалова В. В., Томіна В. В., Бурбан А. Ф.

## ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗДІЛЮВАЛЬНИХ ХАРАКТЕРИСТИК рН-ЧУТЛИВИХ ЦЕЛЮЛОЗНИХ МЕМБРАН, МОДИФІКОВАНИХ ХІТОЗАНОМ

Отримано позитивно заряджені рН-чутливі целюлозні мембрани шляхом модифікування промислових целюлозних мембран із різним розміром пор хітозаном з молекулярними масами 150, 400 та 750kDa. Встановлено, що заряд поверхні целюлозних мембран з іммобілізованим хітозаном зростає зі збільшенням молекулярної маси хітозану та зменшенням розміру пор мембрани. Вивчено залежності продуктивності та селективності отриманих мембран від значень рН досліджуваних розчинів. Показано, що зменшення значень рН середовища призводить до зменшення об'ємного потоку води крізь мембрани та до зростання їх затримувальної здатності.

### Вступ

Одним з перспективних напрямів у мембранології є одержання мембран із додатковими функціями, яким, поряд із селективністю та продуктивністю, властива ще й певна хімічна, біологічна, фото-, термохімічна активності тощо [1, 2]. Для проявів згаданої активності у структурі таких мембран повинні бути реакційноздатні групи, які реагують на зміну характеристик робочого середовища (температура, склад, рН) чи на зовнішню дію (світлове опромінення, електричний струм тощо). Серед мембран із додатковими властивостями важливе місце посідають рН-чутливі мембрани, які залежно від значень рН робочого розчину мають різну продуктивність та затримуючу здатність відносно органічних та неорганічних речовини. Причому це пояснюється чутливістю мембрани як до рН, так і речовин, що пропускають крізь неї.

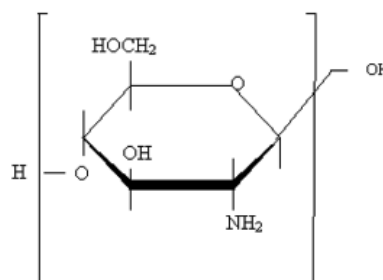
У рН-чутливих мембран повинні міститися слабкі електролітні групи. Зі змінами значень рН середовища змінюється ступінь дисоціації відповідних йоногенних груп, а, отже, і характер електростатичних внутрішньо- та міжмолекулярних взаємодій полімерних ланцюгів та їх конформаційний набір. На макрорівні ці зміни призводять до усаджування (стискання) або набрякання мембрани у робочому середовищі і, як наслідок, до зміни її транспортних характеристик та селективності [3, 4].

Метою роботи є дослідження розділювальних характеристик целюлозних мембран з поверхнево прищепленими макромолекулами природного полімеру хітозану. Оскільки хітозан є слабкою поліосновою, то мембрани, модифіковані ним, характеризуватимуться новими функціональними властивостями, зокрема, регульованою продуктивністю та селективністю залежно від зміни рН робочого середовища.

### Матеріали і методи

У роботі для модифікування були використані промислові ультрафільтраційні целюлозні мембрани марок C005F, C010F, C030F, C100F (Macro-dyn Nadir), cut-off яких становить відповідно 5, 10, 30 та 100 kDa.

Як модифікатор використовували хітозан (полі- $\beta$ -(1,4)-D-глюкозамін) з молекулярними масами 150, 400, 750 kDa (Fluka):



Досліджувані целюлозні мембрани підлягали хімічній модифікації з боку активного шару. Прищеплення макромолекул хітозану до поверхні целюлозних мембран проводили за розробленою нами методикою [5], яка складається з окиснення целюлози в діальдегід целюлози перйодатом натрію (Aldrich), наступною взаємодією утворених альдегідних груп з аміногрупами хітозану та відновлення утворених основ Шиффа тетрагідроборатом натрію (Aldrich).

Продуктивність та затримувальна здатність мембран вимірювали, використовуючи стандартну ультрафільтраційну циліндричну комірку непроточного типу Amicon 8200 (Millipore, США). Внутрішній об'єм комірки – 0,2 м<sup>3</sup>, площа робочої поверхні мембрани – 2,87·10<sup>-3</sup> м<sup>2</sup>. Досліди з фільтрації проводили при 293±2 К. Робочий тиск у комірки задавали за допомогою стисненого азоту.

Затримувальну здатність (коефіцієнт затримування) мембран визначали відносно поліети-

ленгліколю з молекулярними масами (ММ) 1, 5, 4, 10 та 20 kDa (ПЕГ-1,5, ПЕГ-4, ПЕГ-10, ПЕГ-20) (Aldrich). Вміст ПЕГ в початковому розчині та фільтраті визначали за допомогою інтерферометру марки «ЛИР-2-УХЛ 4.2».

Вимірювання  $\xi$ -потенціалу поверхні мембран проводили на електрокінетичному аналізаторі Anton-Paar EKA Streaming Potential Meter (Австрія).

### Експериментальна частина

Прищеплення до поверхні целюлозної мембрани макромолекул хітозану призводить до перезарядки поверхневого заряду мембрани. Як свідчать дані табл. 1, целюлозні мембрани, які до модифікування характеризувались негативним значенням заряду поверхні, а саме  $\sim -15$  мВ, після прищеплення хітозану набували позитивного значення  $\xi$ -потенціалу. Причому, мембрани, модифіковані більш високомолекулярним хітозаном, мають вищі показники позитивного  $\xi$ -потенціалу.

Таблиця 1. Величина  $\xi$ -потенціалу целюлозних мембран, модифікованих хітозаном з молекулярними масами 150kDa та 400kDa. Вимірювання проводили в  $1 \cdot 10^{-3} \text{M NaCl}$ ,  $\text{pH} = 5,95$ ,  $T = 292\text{K}$

Марка мембрани	$\xi$ -потенціал, мВ		
	Немодифікована мембрана	Модифікована хітозаном 150kDa	Модифікована хітозаном 400 kDa
C005F	-14,89±1,12	+7,28±0,39	+9,44±0,60
C010F	-18,09±1,88	+6,16±0,79	+7,33±1,37
C030F	-13,11±1,52	+6,40±0,37	+7,80±0,51
C100F	-15,77±1,02	+2,46±1,43	+3,64±1,05

Також спостерігається залежність між розміром пор мембрани (cut-off) та величиною поверхневого заряду. При збільшенні розміру пор мембран спостерігається зменшення поверхневого заряду мембран. Так, при зростанні cut off від 5 до 100 kDa  $\xi$ -потенціал мембран, модифікованих хітозаном 150000, зменшується з 7,28 до 2,46 мВ, а при модифікуванні хітозаном 400000 – з 9,44 до 3,64 мВ. Ці результати підтверджують наше припущення [6] про те, що макромолекули хітозану зі збільшенням розміру пор мембрани закріплюються переважно в порах, а, отже, кількість катіонних груп хітозану на поверхні зменшується.

Оскільки поверхня мембран, модифікованих хітозаном, характеризується позитивним значенням  $\xi$ -потенціалу, вони здатні затримувати молекули низькомолекулярних електролітів (на відміну від немодифікованих целюлозних мембран), за рахунок електростатичного відштовхування однойменно заряджених йонів. Як видно з табл. 2, мембрана C005F, модифікована високомолекулярним хітозаном, краще затримує катіони натрію та магнію, ніж мембрана C010F, модифікована тим же самим хітозаном. Так, коефіцієнт

затримування мембраною C005F йонів натрію в 2,3 раза вищий за аналогічний показник для мембрани C010F, а коефіцієнт затримування мембраною C005F йонів магнію вищий вже в 5,2 раза. Це знову ж таки свідчить про те, що при модифікуванні більш вузькопористих мембран хітозан закріплюється переважно на поверхні мембрани.

Таблиця 2. Коефіцієнт затримування NaCl та MgCl<sub>2</sub> мембранами, модифікованими хітозаном з ММ 750kDa

Мембрана	R, %	
	NaCl	MgCl <sub>2</sub>
C010F	3,5±0,2	1,5±0,2
C005F	8,1±0,2	7,8±0,2

Проведені дослідження з вивчення впливу рН робочого розчину на об'ємний потік води крізь мембрани показали, що мембрани, модифіковані хітозаном, є чутливими до зміни рН. Цей ефект пояснюється тим, що в кислому середовищі відбувається іонізація аміногруп хітозану:

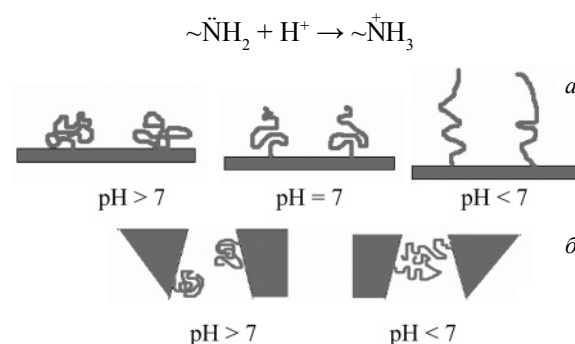


Рис. 1. Залежність конформаційних переходів макромолекул хітозану, прищеплених на поверхні (а) та в порах (б) мембрани, від величини значень рН розчину

Подібний ефект призводить до розгортання прищеплених макроланцюгів хітозану внаслідок відштовхування однойменно заряджених сегментів макромолекул, у результаті чого й відбувається зменшення розміру пор мембрани. В лужних середовищах прищеплені ланцюги хітозану, навпаки, набувають компактної конформації, що має відобразитись у зростанні об'ємного потоку води крізь мембрани. Схематично ці конформаційні перетворення представлено на рис. 1.

Як видно з рис. 2, зменшення рН від 6 до 3 призводить до зменшення об'ємного потоку води крізь модифіковані мембрани вдвічі при модифікуванні хітозаном з молекулярною масою 750 kDa вузькопористих мембран (C005F, C010F) та в сім разів при модифікуванні широкопористих мембран (C030F, C100F). Суттєвіше зменшення об'ємного потоку води крізь модифіковані широкопористі мембрани порівняно з вузькопористими пов'язане з тим, що ланцюги хітозану закріплені вже не тільки на поверхні, а й в порах мембрани, тому зміна конформації

макромолекул від значень рН більше впливає на продуктивність мембрани.

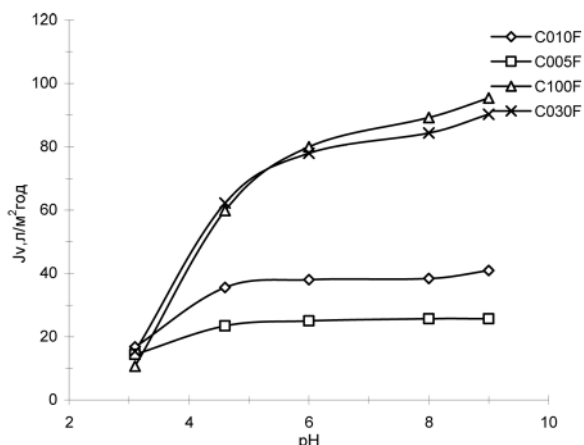


Рис. 2. Залежність об'ємного потоку води ( $J_v$ ) крізь мембрани C005F, C010F, C030F, C100F, модифіковані хітозаном з ММ 750 kDa, від значень рН робочого розчину

При модифікуванні целюлозних мембран C010F та C100F хітозаном з ММ 150 kDa (рис. 3) зі зниженням рН робочого розчину водопроникність обох типів мембран зменшується приблизно в 2,5 раза. Подібний характер залежності  $J_v$  від рН для вузько- та широкопористих мембран свідчить про те, що модифікування хітозаном з найменшою молекулярною масою відбувається вже переважно в порах мембран.

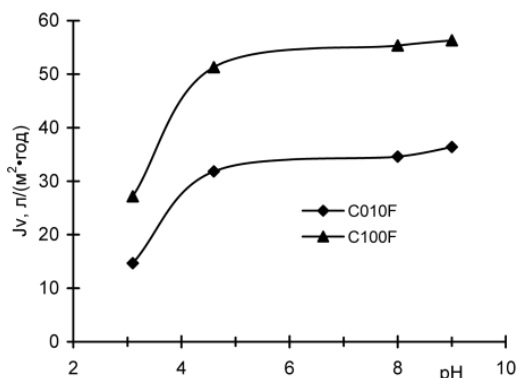


Рис. 3. Залежність об'ємного потоку води ( $J_v$ ) крізь мембрани C100F та C010F, модифіковані хітозаном з ММ 150 kDa від значень рН робочого розчину

Молекулярна маса хітозану впливає також і на інтервал залежності водопроникності мембран від значень рН, причому зростання молекулярної маси прищепленого хітозану розширює цей інтервал (рис. 4). Так, мембрана C100 з іммобілізованими ланцюгами хітозану ММ 150 kDa при зменшенні значень рН з 9 до 3 змінює водопроникність з 56 до 27 л/м<sup>2</sup>·год. При модифікуванні того ж типу мембрани хітозаном з ММ 750 kDa водопроникність у тій же ділянці значень рН зростає з 10 до 96 л/м<sup>2</sup>·год.

Змінюючи значення рН робочого розчину, можна також змінювати коефіцієнт затримувани-

ня ПЕГ целюлозними мембранами з прищепленим хітозаном. Як видно з рис. 5, для мембрани C100F, модифікованої хітозаном з ММ 750 kDa, при зменшенні значень рН розчину крива молекулярно-масового затримування ПЕГ зсувається в бік менших молекулярних мас. Отже, при зменшенні рН робочого розчину зменшується ефективний радіус пор мембран.

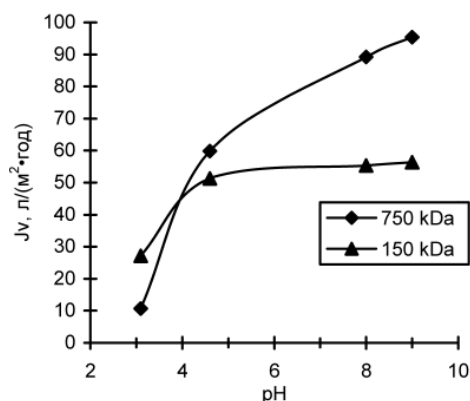


Рис. 4. Залежність об'ємного потоку води ( $J_v$ ) крізь мембрану C100F, модифіковану хітозаном з ММ 750 та 150 kDa від значень рН робочого розчину.  $\Delta P = 0,5$  атм

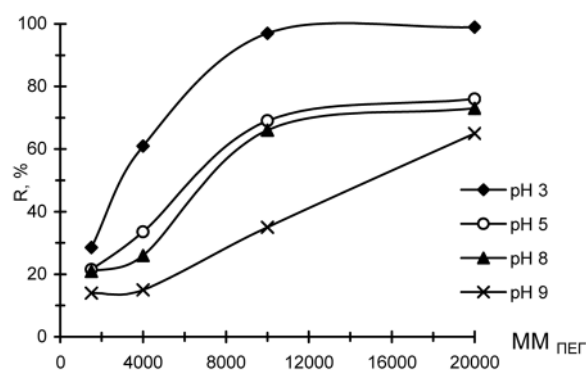
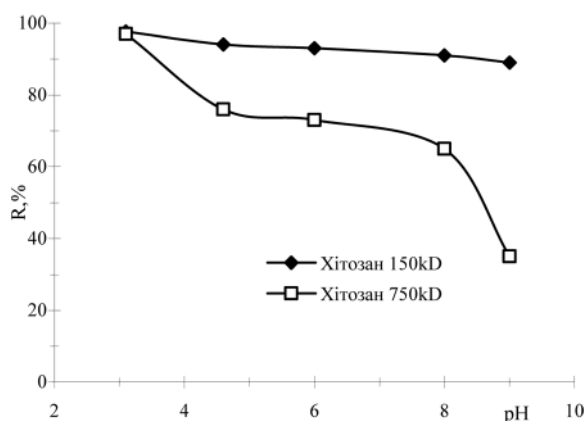


Рис. 5. Залежність коефіцієнта затримування ПЕГ з різною молекулярною масою мембраною C100F при різних значеннях рН робочого розчину.  $\Delta P = 0,5$  атм

Оскільки молекулярна маса хітозану впливає на продуктивність мембран, були проведені дослідження впливу молекулярної маси хітозану і на коефіцієнт затримування модифікованими мембранами нейногенного ПЕГ (рис. 6). Так, у мембрани C100F, модифікованої хітозаном з ММ 750 kDa, коефіцієнт затримування ПЕГ-10 змінюється з 97 до 35 % при зміні значень рН від 3 до 9 відповідно. При тих же значеннях рН в мембранах з прищепленими ланцюгами хітозану з ММ 150 kDa коефіцієнт затримування ПЕГ-10 змінюється від 98 до 89 %.

Ця залежність спостерігається і при модифікуванні такими ж хітозанами мембран типу C010F. Так, з рис. 7 видно, що в мембранах, модифікованих хітозаном меншої молекулярної маси, при зміні рН робочого розчину від 3 до 9 коефіцієнт затримування ПЕГ-1,5 зменшується

на 6 %, а в мембранах, модифікованих хітозаном з ММ 750 kDa, – на 16 %. Наявність меншого діапазону змін в селективності від величини рН у модифікованих мембранах С010F порівняно з модифікованими мембранами С100F свідчить знову ж таки про різний механізм прищеплення макромолекул хітозану до мембран: вузькопористі мембрани підлягають поверхневому модифікуванню, в широкопористих мембранах прищеплення макромолекул хітозану здебільшого відбувається в порах мембран.



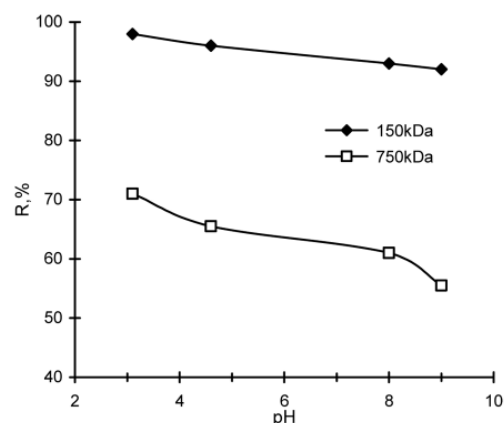
**Рис. 6.** Залежність зміни коефіцієнта затримання (R, %) ПЕГ-10 мембранами С100F, модифікованими хітозанами з ММ 150 та 750 kDa від значень рН робочого розчину.  $\Delta P = 0,5$  атм

### Висновки

У результаті виконаної роботи встановлено, що водопроникність целюлозних мембран С005F, С010F, С030F та С100F з прищепленим хітозаном залежить від значення рН робочого розчину. Причому при зменшенні рН робочого

1. Брик М. Т. Нові полімерні мембрани та способи їх формування / М. Т. Брик // Функціональні матеріали. – 1995. – Т. 2. – № 3. – С.301–321.
2. Marek W. Urban. Intelligent Polymeric Coatings / W. Marek // Current and Future Advances Journal of Macromolecular Science. Part C: Polymer Reviews. – 2006. – V. 46. – P. 329–339.
3. Guangqun Zhai. Poly(2-vinylpyridine)- and poly(4-vinylpyridine)-graft-poly(vinylidene fluoride) copolymers and their pH-sensitive microfiltration membranes / Z. Guangqun, E. T. Kang, K. G. Neoh // Journal of Membrane Science. – 2003. – № 217. – P. 243–259.
4. Marsano E. Stimuli responsive gels based on interpenetrating network of chitosan and poly (vinylpyrrolidone) / E. Marsano,

розчину зменшується і ефективний радіус пор мембран. Так, зміна рН розчину з 6 до 3 призводить до падіння величини об'ємного потоку води крізь модифіковані мембрани вдвічі (при модифікуванні вузькопористих мембран хітозаном з ММ 750 kD) та в сім разів – при модифікуванні широкопористих мембран тим же хітозаном.



**Рис. 7.** Залежність зміни коефіцієнта затримання (R, %) ПЕГ-1,5 целюлозними мембранами С010F, модифікованими хітозанами з молекулярними масами 150 та 750 kD від значень рН робочого розчину.  $\Delta P = 2$  атм

Досліджено, що коефіцієнт затримання поліетиленгліколю мембранами з прищепленим хітозаном також залежить від рН робочого розчину. Так, в мембрани С100F, модифікованої хітозаном з ММ 750 kDa, при зменшенні значень рН розчину крива молекулярно-масового затримання ПЕГ зсувається в бік менших молекулярних мас. При зміні значень рН від 3 до 9 у цієї модифікованої мембрани коефіцієнт затримання ПЕГ-10 змінюється з 97 до 35 % відповідно.

- E. Bianchi, S. Vicini, L. Compagnino, A. Sionkowska, J. Skopin'ska, M. Wis'niewski // Polymer. – 2005. – Vol. 46. – P. 1595–1600.
5. Коновалова В. В. Модифікування целюлозних мембран хітозаном та їх антимікробні властивості / В. В. Коновалова, Г. А. Побігай, М. Т. Брик, А. Ф. Бурбан // Доп. НАН України. – 2005. – № 11. – С. 134–139.
6. Коновалова В. В. Исследование антимикробных свойств мембран, модифицированных хитозаном / В. В. Коновалова, А. А. Побегай, А. Ф. Бурбан, М. Т. Брык // «Мембраны». Серия. Критические технологии. – 2006. – Т. 32, № 4. – С. 56–61.

G. Pobigay, V. Konovalova, V. Tomina, A. Burban

## TRANSPORT PROPERTIES OF PH- SENSITIVE CELLULOSE MEMBRANES WITH GRAFTED CHITOSAN

*The positive charged pH-sensitive cellulose membranes with covalent grafted chitosan has been developed. Industrial cellulose membranes with a different pore size and chitosan with molecular weight 150, 400 and 750kDa were used. It was shown, that the zeta-potential of membrane surface grows up with chitosan molecular weight increasing and membrane pore size reducing. pH dependences of permeability and rejection of the modified membranes was studied. It has been shown that water flux reduced and rejection increased with decreasing pH of the release medium due to chitosan conformation changes.*