

- [1] Сальник В. Г. Сировинна база виробництва санітарно-будівельної кераміки / В. Г. Сальник, В. А. Свідерський, Л. П. Черняк // Наукові вісті Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». – 2006. – № 3(47) – С. 135–138.
- [2] Грум-Гржимайло О. С. Поверхностная активность прокаленных каолинов с различной степенью кристалличности / О. С. Грум-Гржимайло, В. В. Макаров // Стекло и керамика. – 1991. – № 2. – С. 16.
- [3] Грум-Гржимайло О. С. Электрофизические свойства каолинов Присяновского и Глуховецкого месторождений / О. С. Грум-Гржимайло, В. В. Макаров, Ю. К. Щипалов // Стекло и керамика. – 1990. – № 3. – С. 17–18.
- [4] Свидерский В. А., Особенности применения каолина в кремнийорганических покрытиях / В. А. Свидерский, Е. А. Бондаренко // Будівельні матеріали, виробництва санітарно-технічна. – К. : Знання. – 2000. – Вип. 15. – С. 65–66.
- [5] Таджиев Ф. Х. Влияние дисперсности обожженного каолина на спекаемость электрокерамических масс на основе ангренских каолинов / Ф. Х. Таджиев, Р. И. Исмагова, Ш. М. Шамуратова // Стекло и керамика. – 1991. – № 6. – С. 18–19.
- [6] Сальник В. Г. Аналіз природних каолінів з використанням ІЧ-спектроскопії / В. Г. Сальник, В. А. Свідерський // Строительные материалы и изделия. – 2009. – № 1. – С. 13–16.
- [7] Сальник В. Г. Структурні перетворення каолінів при термічній обробці / В. Г. Сальник // Кераміка : наука і життя. – 2009. – № 1(3) – С. 43–49.

V. Salnik, V. Sviderskiy, N. Tkach

SURFACE STRUCTURE OF CALCINED KAOLIN AND PROPERTIES OF WATER DISPERSIONS

Results of studying calcined kaolin is given and an opportunity regulation their surface properties and hydrophilia for influence on technological properties of clay suspensions is shown.

Keywords: kaoline, surface, structure, thermal activation, water dispersions, properties.

УДК 542.816:678.746.3

Потворова Н. В., Вакулюк П. В., Бурбан А. Ф.

ОМИЛЕННЯ УЛЬТРАФІЛЬТРАЦІЙНИХ ПОЛІАКРИЛОНІТРИЛЬНИХ МЕМБРАН ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХНІХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Розроблено метод лужного гідролізу ультрафільтраційних поліакрилонітрильних мембран (ПАН). Показано, що слабкогідрофільна полімерна мембрана при омиленні набуває сильно виражених гідрофільних властивостей. Встановлено, що ступінь перетворення поверхні полімерної плівки залежить від часу омилення, температури та концентрації лугу.

Ключові слова: мембрана, гідроліз, омилення, опріснення, гідрофільність.

Вступ

Полімерні мембрани, які нині широко використовують при очищенні та підготовки води для пиття й опріснення, повинні відповідати умовам і завданням кожного конкретного методу розділення. Тому при розробці мембран із заданими характеристиками, слід прагнути того, аби їхня поверхня була не лише достатньо селектив-

ною та продуктивною, а й достатньо стійкою до дії компонентів рідин, які ці мембрани розділяють або очищують.

Звісно, формування мембран передбачає значні затрати часу та матеріалів для отримання принципово нової пористої плівки. В той же час перспективним є модифікування вже існуючих мембран різними методами для того, щоб подолати такі недоліки: у гідрофобних мембран –

забруднення гідрофобної поверхні різними органічними сполуками, такими, як гумінові кислоти, колоїдні розчини органічних речовин, тощо [1]; у гідрофільних мембран – значний коефіцієнт набрякання у водних розчинах погіршує її розділювальні властивості, зокрема селективність зменшується, а мембрана здатна набрякати аж до розчинення [2].

Тому раціональною альтернативою гідрофобним чи гідрофільним матеріалам для виготовлення мембран є використання гідрофільних або малогідрофільних полімерів, які мають високі показники селективності та стійкості в агресивних середовищах. Гідрофільні мембрани викликають інтерес через їх неохочість до адсорбції. Вважають, що поверхня мембран повинна бути максимально гідрофільною. Міцний зв'язок гідрофільних центрів на поверхні мембрани з молекулами води та утворення тонкого шару зв'язаної води перешкоджають взаємодії інших частинок або молекул (особливо гідрофобних) із поверхнею мембрани [3, 4]. Одним із таких полімерів є поліакрилонітрил (ПАН).

Водночас із такими перевагами ПАН, як середня гідрофільність, хімічна стійкість до дії агресивних середовищ, висока пористість, продуктивність та селективність у процесах ультрафільтрації, мікрофільтрації водних розчинів, наявність ціанідних груп дозволяє створити бактеріцидні мембрани, що відіграє неабияку роль у використанні мембран. Проте мембрани з ПАН менш стійкі до дії сильних кислот і лугів.

Таку їхню властивість можна використати для створення на поверхні ПАН-мембрани карбоксильних груп внаслідок омилення поверхні – окиснення нітрильних груп до карбоксильних. Шлях модифікування готової полімерної мембрани найперспективніший насамперед за економічними показниками, оскільки дозволяє уникнути тривалих і дорогих стадій синтезу полімеру, відпрацювання методики отримання мембран у промисловості із задовільними експлуатаційними властивостями, які сукупно визначають можливість роботи мембранних установок у конкретних технологічних умовах. Водночас ще однією перевагою використання методу модифікування є принципова можливість одержання на основі вихідної мембрани низки мембран з оптимально підібраними властивостями для вирішення різноманітних завдань розділення. Одержана таким чином мембрана може бути використана для подальшого модифікування речовинами, здатними взаємодіяти із карбоксильними чи альдегідними групами, що виникають на поверхні внаслідок гідролізу [5–7]. Отже, мета нашого дослідження – розробити методи модифікування ультрафільтраційних поліакрильних мембран шляхом омилення.

Крім цього, завдання включало визначення оптимальних параметрів концентрації луку, його температури, часу омилення полімеру.

Матеріали і методи

Модифікування мембран шляхом омилення

Для модифікування використовували поліакрилонітрильні мембрани ПАН-100 (Білорусія). Для функціоналізації поверхні використали метод гідролізу поліакрилонітрилової мембрани в 1Н розчині NaOH при 40°. Гідроліз тривав протягом 5, 10, 20 і 30 хв. Після омилення мембрани промивали дистильованою водою до нейтрального значення рН промивної води, яку вимірювали рН-метром рН-150 МА. Мембрани витримували у дистильованій воді 24 год перед модифікуванням.

Методика визначення коефіцієнта затримання мембрани

Для визначення коефіцієнта затримання мембран використовували поліетиленгліколь (ПЕГ) з молекулярною масою 35 000 (фірма «Fluka») з його водного розчину концентрацією 2,5 кг/м³. Концентрацію ПЕГ у початковому розчині та фільтраті визначали на інтерферометрі ІТР-2.

Метод вимірювання селективності та продуктивності мембрани

Для дослідження водопроникності та селективності мембрани використовували циліндричну комірку типу ФМ-02-200. Площа робочої поверхні мембрани становить $2,64 \times 10^{-3} \text{ м}^2$, максимальний робочий тиск 0,1 МПа. Дослід проводили при 20 °С.

Кількість затриманої речовини розраховували за формулою:

$$R, \% = (1 - C_{\text{ф}}/C_{\text{в}}) \cdot 100 \%,$$

де $C_{\text{ф}}$ – концентрація речовин у фільтраті, г/м³; $C_{\text{в}}$ – концентрація речовини у початковому розчині, г/м³.

Об'ємний потік крізь мембрану розраховували за формулою:

$$J_v = \Delta V / (S \cdot \Delta t),$$

де ΔV – об'єм фільтрату (м³), що пройшов крізь мембрану; S – площа мембрани (м²); Δt – час фільтрування (год).

Експериментальна частина

Для функціоналізації поверхні шляхом полімераналогічних перетворень поверхню обробляють певними сполуками, в результаті чого мож-

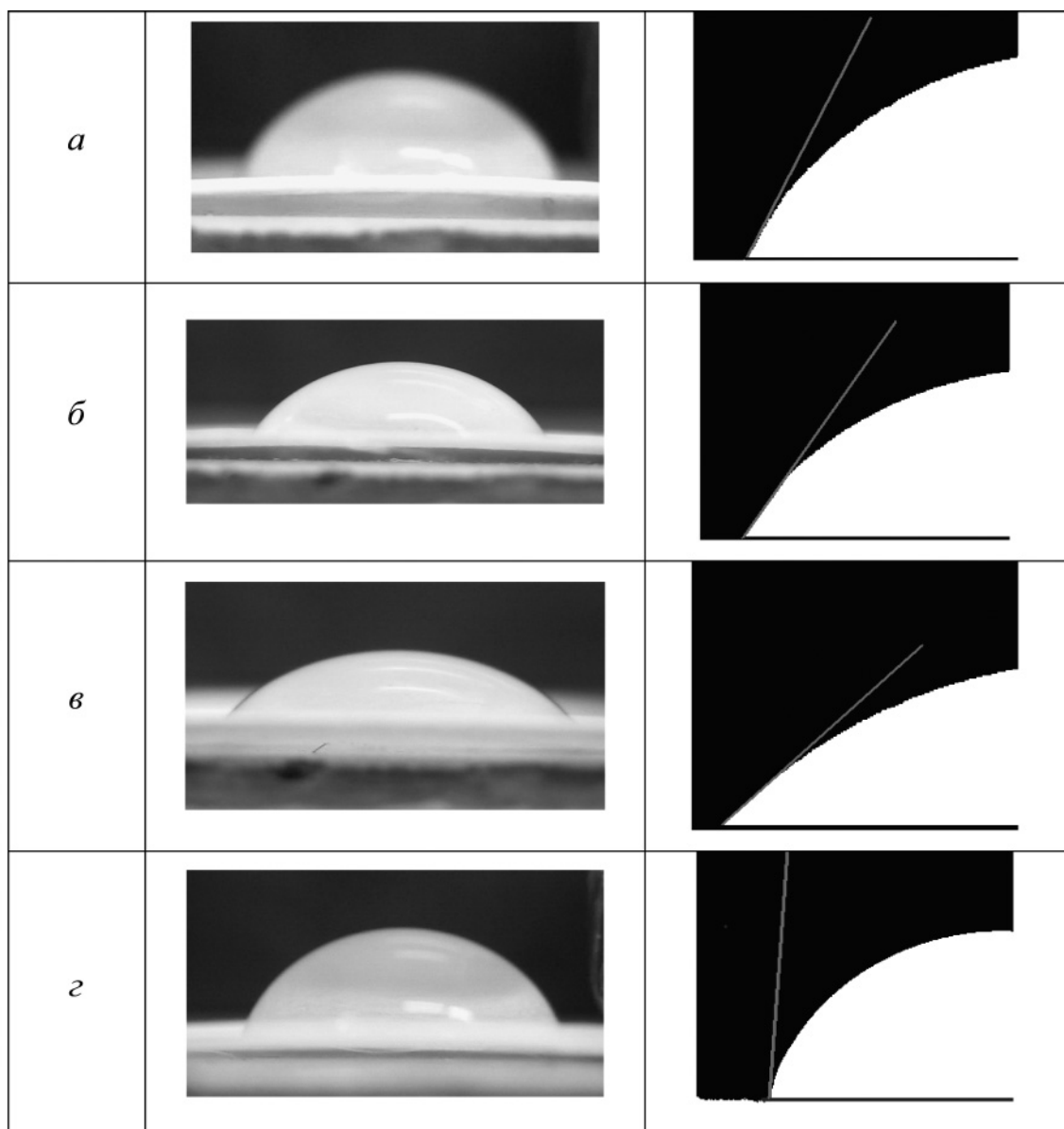


Рис. 1. Зміна кута змочування водою (Θ) залежно від часу лужного гідролізу ПАН-100 мембран: *a* – неомилена, $\Theta = 80^\circ$; *б* – гідроліз 5 хв, $\Theta = 64^\circ$; *в* – гідроліз 10 хв, $\Theta = 57^\circ$; *г* – гідроліз 20 хв, $\Theta = 43^\circ$

на отримати широкий спектр груп на поверхні, що якісно змінюють властивості полімеру.

Одним із методів є лужний гідроліз ПАН мембран з метою одержання полімеру із супер-адсорбційними властивостями або підвищеною гідрофільністю. В результаті гідролізу відбуваються хімічні зміни ПАН. На початку луг спричинює гідроліз поверхні, а з часом хімічні зміни відбуваються і в масі полімеру. Після повного хімічного перетворення на полімерному ланцюгу утворюються карбоксильні групи, які в присутності Na переходять у сольватну форму. Саме такі солі й надають суперадсорбційних властивостей модифікованому ПАН.

Гідроліз ПАН-100 мембран було проведено в 1N NaOH протягом 5, 10, 15, 20 хв. Під час оми-

лення візуально спостерігали зміни кольору полімеру від білого до темно-коричневого, що дає підстави говорити про вплив гідролізу на ступінь перетворення та, врешті-решт, руйнування полімеру в масі.

Для якісної перевірки підвищення гідрофільності поверхні за рахунок формування карбоксильних (або амідних) груп вивчали кут змочування мембран ПАН-100 водою методом сидячої краплі. На рис. 1 представлено зміну кута змочування залежно від часу гідролізу мембрани в розчині луку. Як бачимо, із збільшенням тривалості гідролізу гідрофільність поверхні мембрани збільшується, тому спостерігаємо зменшення кута змочування вихідної мембрани ПАН-100 від 86° для до 43° .

Для точного визначення хімічної природи груп, що утворюються на поверхні мембрани та відносну зміну їх кількості застосували метод ІЧ-спектроскопії (рис. 2).

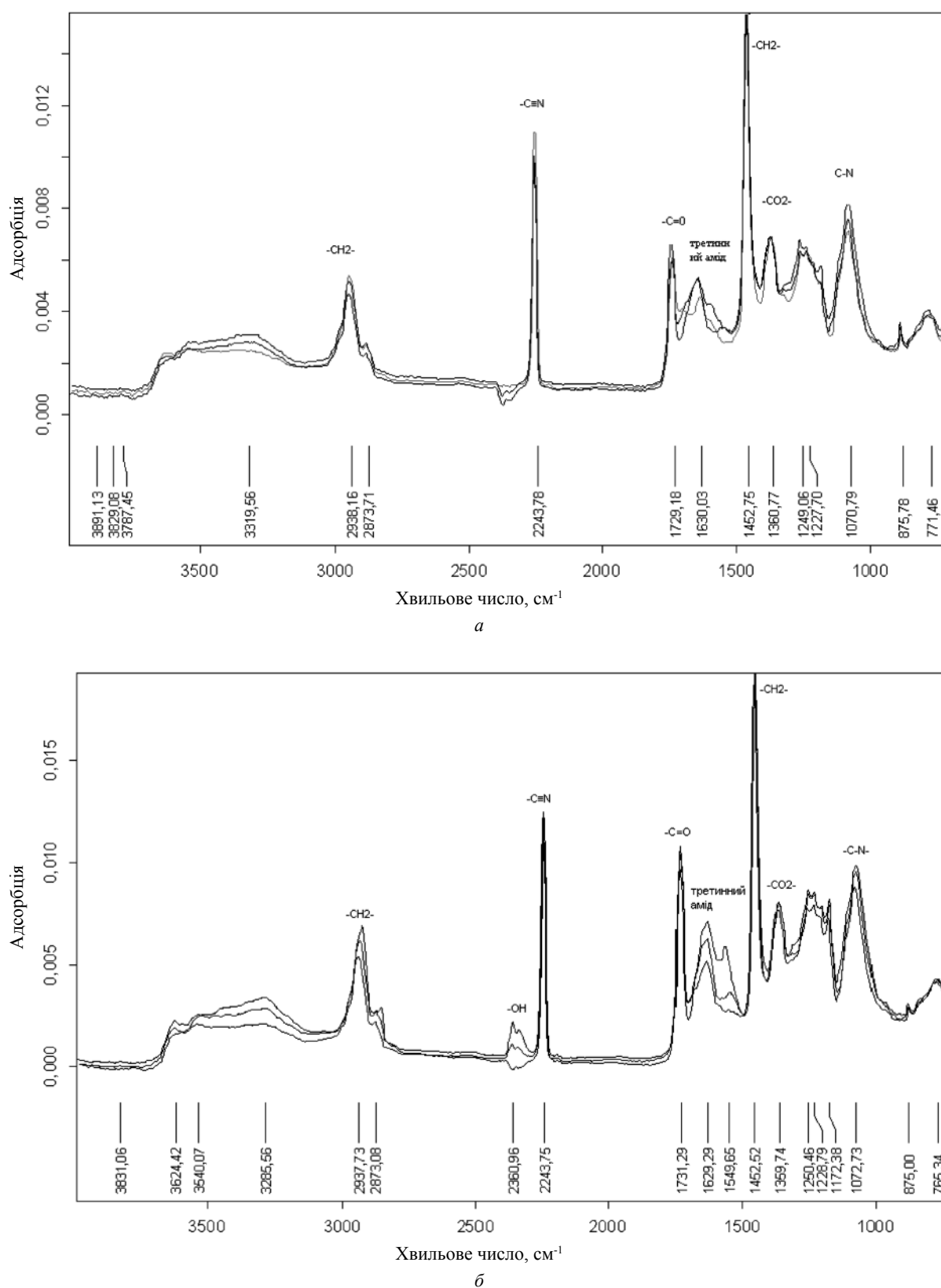


Рис. 2. ІЧ-спектри ПАН мембран, омилених шляхом лужного гідролізу: *а* – мембрана ПАН (1 – контроль, 2–10 хв, 3–20 хв); *б* – мембрана ПАН-100 (1 – контроль, 2–10 хв, 3–20 хв)

Висновки

Розроблено методику лужного гідролізу ПАН мембран. Доведено зміну гідрофільності мембран шляхом вимірювання кута змочування, який зменшився з 86° до 43°. Зіну хімічної будови поверхні омилених ПАН-мембран за допомогою Фур'є ІЧ-спектроскопії підтверджено появою на ІЧ-спектрі піку гідроксильної групи. Тривалість гідролізу повинна бути більша, оскільки характерний пік не відбувається. На основі отриманих результатів, дійшли висновків: завдяки гідролізу можна

модифікувати поверхню мембрани і збільшити її гідрофільність, трансформувати нітрильні групи поверхні на карбоксильні, внаслідок чого, збільшиться ступінь адсорбції на мембрані інших речовин для подальшого модифікування. Фактично, лужний гідроліз – це один із етапів послідовного модифікування поліакрилонітрильної мембрани для хімічної або фізико-хімічної взаємодії з іншими речовинами, які взаємодіють із гідрофільною карбоксильною групою або адсорбуються.

- [1] Chai X. Charged Polyacrylonitrile Membranes Having Amphiphilic Quaternized Ammonium Groups for Ultrafiltration / X. Chai, T. Kobayashi, N. Fujii // Journal of Applied Polymer Science. – 1998. – Vol. 69. – P. 1821–1828.
- [2] Gupta M. Surface Modification of Polyacrylonitrile Staple Fibers via Alkaline Hydrolysis for Superabsorbent Applications / M. Gupta, B. Gupta, W. Oppermann, et. al. // Journal of Applied Polymer Science. – 2004. – Vol. 91. – P. 3127–3133.
- [3] Kokubo K. Changes in charge and ion permeability of PAN-DX dialysis membrane caused by protein adsorption / K. Kokubo, M. Taguchi, K. Sakai // The Chemical Engineering Journal. – 1966. – Vol. 62. – P. 73–79.
- [4] Gupta M. Surface modification of polyacrylonitrile staple fibers via alkaline hydrolysis for superabsorbent application / M. Gupta, B. Gupta, W. Oppermann, et. al. // Journal of Applied Polymer Science. – 2004. – Vol. 91. – P. 3127–3133.
- [5] Брик М. Т. Енциклопедія мембран : у двох томах / М. Т. Брик. – К. : Видавничий дім «Києво-Могилянська академія», 2005. – Т. 1. – 700 с.
- [6] Lin W. Hemocompatibility of polyacrylonitrile dialysis membrane immobilized with chitosan and heparin conjugate / W. Lin, T. Liu, M. Yang // Biomaterials. – 2004. – Vol. 25. – P. 1947–1957.
- [7] Nam Modification of Polyacrylonitrile (PAN) Fiber by Blending with N-(2-Hydroxy)propyl-3-trimethyl-ammonium Chitosan Chloride / C. Nam, Y. Kim, S. Ko // Journal of Applied Polymer Science. – 1998. – Vol. 74 – P. 2258–2265.

V. Potvorova, P. Vakuliuk, A. Burban

HYDROLISIS OF ULTRAFILTRATION POYACRYLONITRILE (PAN) MEMBRANES AND STUDY OF THEIR PROPERTIES

Method of alkaline hydrolysis of ultrafiltration Poliacrylonitrile (PAN) membranes was developed. It was shown that weakly hydrophilic membrane after hydrolysis acquires strongly expressed hydrophilic properties. And it was found that the degree of conversion of membrane surface depends on the time of hydrolysis, temperature and alkali concentration.

Keywords: membranes, hydrolysis, hydrophilic.