

Гуменна М. А., Шевчук О. В., Вакулюк П. В., Вортман М. Я.,
Клименко Н. С., Бурбан А. Ф., Шевченко В. В.

МОДИФІКУВАННЯ МЕМБРАН ОЛІГОСИЛЕСЕСКВІОКСАНВІСНИМИ ПОВЕРХНЕВО- АКТИВНИМИ СПОЛУКАМИ

Проведено дослідження поверхнево-активних властивостей олігомерних силсесквіоксанів, що містять в органічному обрамленні неорганічного ядра карбоксильні, сульфокислотні та уретанові групи. Цими сполуками модифіковано поверхню трекових поліетилентерефталатних мембран і визначено деякі характеристики отриманих негативно заряджених мембран.

Вступ

Модифікування поверхні гідрофобних мембран із метою надання їм нових специфічних вла-

стивостей високомолекулярними поверхнево-активними речовинами є одним із найефективніших і простих способів у мембранній технології у наш час [1–6]. Раніше для гідрофілізації поверхні поліетилентерефталатних мембран нами було використано йоногенні ПАР біанкерного типу, а також гіперрозгалужені поліетеруретансечовини [6] з кінцевими йоногенними групами. Така модифікація дала можливість гідрофілізувати мембрани і надати їм поверхневий заряд. Наслідком цього є покращення розділювальних властивостей мембран і їхньої селективності. Близькими за будовою до гіперрозгалужених полімерів є наночастки олігомерних силсесквіоксанів, що містять у своєму складі неорганічне силсесквіоксанове ядро $[\text{SiO}_{1.5}]_n$ в обрамленні органічних радикалів. Серед останніх на особливу увагу заслуговує суміш олігосилсесквіоксанів, до складу органічної частини яких входять гідроксильні та третинні аміногрупи ($\text{MOSS}(\text{N}+\text{OH})$) [7, 8]. Ці сполуки можуть розглядатися як гіперрозгалужені олігомери першої стадії генерації. Поліфункціональність $\text{MOSS}(\text{N}+\text{OH})$ робить їх перспективними для подальшої функціоналізації, в т. ч. і зміни їхнього гідрофільно-гідрофобного балансу [9].

Відповідно до наведеного метою цієї праці є дослідження поверхнево-активних властивостей ПАР на основі $\text{MOSS}(\text{N} + \text{OH})$, а також модифікація ними поверхні поліетилентерефталатних

мембран та дослідження деяких характеристик отриманих таким чином мембран.

Експериментальна частина

Матеріали

Відправний $\text{MOSS}(\text{N}+\text{OH})$ та його амфіфільні похідні, що містять в органічному обрамленні неорганічного ядра карбоксильні, сульфокислотні та уретанові групи, синтезовано відповідно з [7–9]. Було використано трекові поліетилентерефталатні мембрани з діаметром пор 0,05 мкм (виробництво Об'єднаного інституту ядерних досліджень РАН, м. Дубна, Росія).

Методи дослідження

Поверхнево-активні властивості водних розчинів отриманих сполук досліджено методом Вільгельмі [10] за температури 20 °С.

Водопроникність модифікованих мембран визначали з використанням стандартної циліндричної комірки непроточного типу Amicon 8200 (виробництво Millipore Corporation, США). Вимірювання поверхневого заряду мембран проводили на електрокінетичному аналізаторі (ЕКА, Anton Paar GmbH). Ступінь гідрофілізації одержаних мембран вивчали вимірюванням крайових кутів змочування методом сидячої краплі. Крайові кути змочування поверхні мембрани вимірювали за допомогою цифрової фотокамери (Olympus C-765 Ultra Zoom) та обробляли у програмі Adobe Photoshop 7.0. Значення контактних кутів усереднювались вибіркою із 10; похибка вимірювання становила $\pm 3^\circ$.

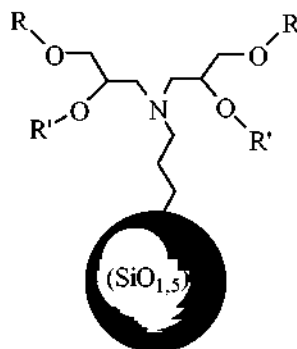
Модифікування мембран

Адсорбцію олігосилсесквіоксанвмісних амфільних сполук (ОАС) вивчали на мембранах площею $2,64 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$, які витримували у їх водному розчині з початковою концентрацією 0,5 %. Тривалість адсорбції була в межах від 5 хв до 3 год, об'єм модифікуючого розчину ОАС – 20 см³. Протягом адсорбційної модифікації через певні проміжки часу мембрани виймали

з розчину ОАС, промивали дистильованою водою і використовували для подальших досліджень.

Результати та обговорення

Будову використаних для модифікації поверхні мембран амфільних сполук на основі суміші MOSS (N+OH) можна подати таким чином:



$R = R' = 1, 2 - \text{COC}_6\text{H}_4\text{COOH}$; MOSS – COOH

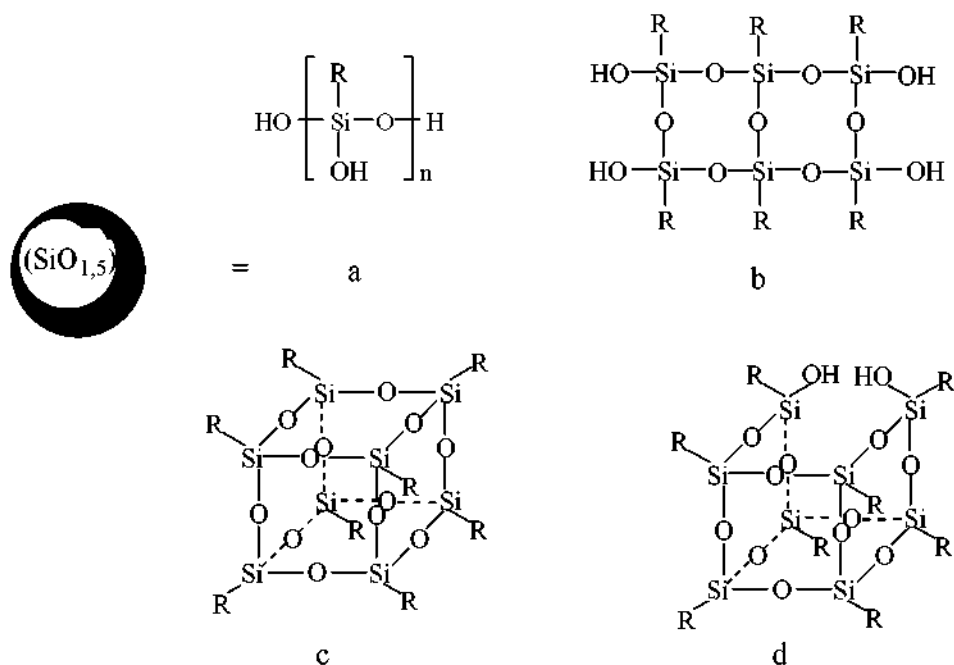
$R = 0,25 \text{ CONHC}_4\text{H}_9 - \text{H}$; $R' = 0,75 \text{ 1, 2 - COC}_6\text{H}_4\text{COOH}$; MOSS – $\text{C}_4\text{H}_9 - 25 - \text{COOH} - 75$

$R = 0,5 \text{ CONHC}_4\text{H}_9 - \text{H}$; $R' = 0,5 \text{ 1, 2 - COC}_6\text{H}_4\text{COOH}$; MOSS – $\text{C}_4\text{H}_9 - 50 - \text{COOH} - 50$

$R = R' = \text{CONHArNHCO}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_{18} - \text{OCONHArNHCONHCH}_2\text{COOH}$; MOSS – OU – COOH

$R = R' = \text{CONHArNHCO}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_{18} - \text{OCONHArNHCONHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$; MOSS-OU – SO_3H

$\text{Ar} = 2,4 - 2,6 - \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)$



Як видно з наведеної формули, ці сполуки характеризуються наявністю гідрофобного силсесквіоксанового ядра в обрамленні органічної складової, що містять аліфатичний третинний атом азоту та кінцеві аліфатичні радикали або йоногенні групи. Співвідношення Si:N = 1:1,

а хімічна природа і кількість кінцевих груп мають змінний склад. Застосовувалися сполуки, що мають лише карбоксильні групи на зовнішній оболонці (MOSS-COOH), N-бутилуретанові й карбоксильні групи за різного їхнього співвідношення MOSS- C_4H_9 -25-COOH-75 та MOSS-

C₄H₉-50-COOH-50. Молекулярна маса цих сполук лежить у межах 11300-15000 г/моль. Сполуки MOSS-OU-COOH, MOSS-OU-SO₃H характеризуються наявністю гнучкої олігоетеруретанової розв'язки, на кінцях якої знаходяться карбоксильна або сульфокислотна групи, а їхня молекулярна маса має вище значення (60300 г/моль, 78200 г/моль). Силсесквіоксанове ядро має в своєму складі структури лінійної (а), розгалуженої, драбинчастої (б) та поліедральної (с і д, як приклад наведено октаедральні відповідно повністю і неповністю конденсовані структури).

Ізотерми поверхневого натягу водних розчинів синтезованих сполук у формі калієвих солей наведено на рис. 1. Незважаючи на те, що ці олігомери характеризуються певним молекулярно-масовим розподілом, хід їх ізотерм поверхневого натягу аналогічний до такого для класичних ПАР. Граничну поверхневу активність розраховували за формулою

$$K = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{d\sigma}{dc} \right),$$

де σ – поверхневий натяг розчину, c – концентрація розчину.

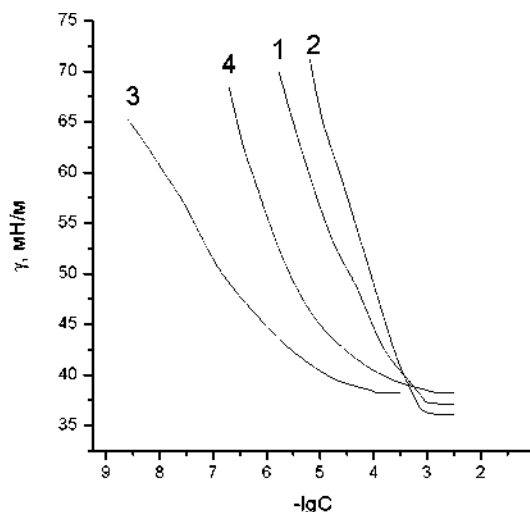


Рис. 1. Ізотерми поверхневого натягу:
1 – MOSS-C₄H₉-25-COOK-75; 2 – MOSS-C₄H₉-50-COOK-50; 3 – MOSS-OU-COOK; 4 – MOSS-OU-SO₃K

Сполуки MOSS-C₄H₉-25-COOK-75, MOSS-C₄H₉-50-COOK-50, MOSS-OU-COOK, MOSS-OU-SO₃K є мицелотворюючими. З їхніх ізотерм поверхневого натягу оцінювали величину критичної концентрації мицелотворення (ККМ), а також значення граничного поверхневого натягу розчину – $\sigma_{\min}$. Отримані результати наведено в табл. 1.

Таблиця 1. Колоїдно-хімічні властивості MOSS та її похідних

Сполука	К, Н·м ² /кмоль	ККМ, моль/л	$\sigma_{\min}$, мН/м
MOSS	4,705	—	—
MOSS-COOK	17,425	—	—
MOSS-C ₄ H ₉ -25-COOK-75	$1,23 \cdot 10^3$	$9,26 \cdot 10^{-4}$	37,17
MOSS-C ₄ H ₉ -50-COOK-50	$4,43 \cdot 10^2$	$8,47 \cdot 10^{-4}$	35,58
MOSS-OU-COOK	$8,41 \cdot 10^4$	$2,31 \cdot 10^{-4}$	38,23
MOSS-OU-SO ₃ K	$1,57 \cdot 10^4$	$2,50 \cdot 10^{-4}$	38,23

Із наведених у табл. 1 даних випливає, що синтезовані ПАР характеризуються низькими значеннями $\sigma_{\min}$ порядку 35,58 та 38,23 мН/м, що типово для ПАР на основі поліетерів. Значення ККМ синтезованих сполук близькі між собою і практично не залежать від їх будови. Водночас величина К визначається хімічною будовою досліджуваних ПАР. Зокрема, вихідна MOSS (N+OH) гарно розчиняється у воді й характеризується невисоким значенням К. Заміна всіх гідроксильних груп в органічному обрамленні силсесквіоксанового ядра на йонні COO K⁺ супроводжується деяким підвищенням величини К і покращенням розчинності отриманої сполуки.

Введення до вихідної MOSS гідрофобних радикалів та гідрофільних груп (MOSS-C₄H₉-25-COOK-75) супроводжується підвищенням величини К на три порядки, подальше збільшення гідрофобної частини (MOSS-C₄H₉-50-COOK-50) характеризується зменшенням величини К на порядок.

До подальшого збільшення величини К призводить введення до складу суміші MOSS (N+OH) гнучкої олігоетерної складової. Зокрема, аніоноактивні сегментовані олігоуретансилсесквіоксани (MOSS-OU-COOK, MOSS-OU-SO₃K) характеризуються значеннями К, близькими до таких біанкерних ПАР, застосованих

нами раніше для модифікування трекових мембран. Наявність у цих сполуках силсесквіоксанового ядра в поєднанні з високою поверхневою активністю зумовлює їхню перспективність для модифікування поверхні трекових поліетилентерефталатних мембран.

Як показано в наших працях [1–6], адсорбція ПАР на поверхні й у порах мембрани призво-

дить до зменшення ефективного радіусу її пор, що своєю чергою тягне 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 ПАР.

Як видно з даних (табл. 2), адсорбція ПАР

Таблиця 2. Об'ємний потік води крізь мембрани та крайові кути змочування поверхні мембран

Сполука	Початкова мембрана	MOSS-OU-SO ₃ K	MOSS-OU-COOK
Об'ємний потік води крізь мембрану (J_v), л/м ² · год	38,5	24,4	16,5
Крайові кути змочування поверхні мембран	65°	43°	42°

*Концентрація розчинів модифікуючих йоногенних сполук становила 0,5 %. Тривалість сорбції - 3 год. Робочий тиск - 0,1 МПа.

спостерігається на поверхні мембран, про що свідчить падіння об'ємного потоку води крізь модифіковані мембрани. Падіння об'ємного потоку більш значне для мембрани, модифікованої MOSS-OU-COOK, порівняно з мембраною, модифікованою MOSS-OU-SO₃K. Отже, MOSS-OU-COOK, який характеризується вищою поверхневою активністю, адсорбується на поверхні мембрани краще, ніж MOSS-OU-SO₃K. Водночас для мембран, модифікованих MOSS-OU-SO₃K та MOSS-OU-COOK, спостерігається менше падіння об'ємного потоку води через мембрану порівняно з таким, характерним для мембрани, модифікованої гіперрозгалуженою поліетеруретансечовиною з відповідною олігоетерною складовою [6] та кінцевими SO₃K групами. Це явище, вочевидь, вказує на меншу адсорбцію MOSS-OU-SO₃K та MOSS-OU-COOK на поверхні трекових поліетилентерефталатних мембран, певно, через неорганічну природу ядра MOSS.

Зміну гідрофільності мембран оцінювали шляхом вимірювання крайових кутів змочування мембран водою. Результати, подані в табл. 2, свідчать про істотну гідрофілізацію поверхні мембран, модифікованих аніоноактивними сегментованими олігоуретансилсесквіоксанами, по-

відношенню до немодифікованих мембран. Показники крайових кутів змочування поверхні мембран, модифікованих MOSS-OU-SO₃K та MOSS-OU-COOK, близькі за значенням до таких для мембрани, модифікованої гіперрозгалуженою поліетеруретансечовиною з відповідною олігоетерною складовою та кінцевими SO₃K групами [6].

З даних (табл. 3), одержаних у результаті вимірювання ξ-потенціалу поверхні модифікованих та немодифікованих мембран видно, що внаслідок модифікування трекових поліетилентерефталатних мембран ПАР відбувається зміна електроповерхневих властивостей початкових мембран, що мають слабкий негативний поверхневий заряд.

Як впливає з табл. 3, зі збільшенням часу модифікування мембран відбувається зростання негативного заряду їхньої поверхні, що свідчить про тривалість процесу сорбції аніоноактивних сегментованих олігоуретансилсесквіоксанів на поверхні мембрани. Порівняння значення ξ-потенціалу поверхні мембран, модифікованих MOSS-OU-SO₃K та гіперрозгалуженою поліетеруретансечовиною з відповідною олігоетерною складовою [6] та кінцевими SO₃K групами, показало, що при введенні силсесквіоксанового

Таблиця 3. ξ-потенціал поверхні мембрани (мВ)

Мембрана	Тривалість модифікування, год					
	0	0,25	0,5	1	2	3
MOSS-OU-SO ₃ K	-4,6 ± 0,2	-8,9 ± 0,4	-12,2 ± 0,6	-16,1 ± 0,5	-22,5 ± 0,3	-28,5 ± 0,4
MOSS-OU-COOK		-6,3 ± 0,3	-8,1 ± 0,7	-10,9 ± 1,4	-14,0 ± 0,2	-16,4 ± 0,6

ядра до складу ПАР спостерігається підвищення значення ξ -потенціалу поверхні мембрани на 7 мВ. Слід зазначити, що негативний заряд поверхні мембрани, модифікованої MOSS-OU-COOK, нижчий порівняно з таким для мембран, модифікованих MOSS-OU-SO₃K та гіперрозгалуженою поліетеруретансечовиною з відповідною олігоетерною складовою [6] та кінцевими SO₃K групами, що свідчить про вплив природи кінцевих йоногенних груп.

Висновки

Проведено дослідження поверхнево-активних властивостей олігомерних силсесквіоксанів, що містять в органічному обрамленні неорганічного ядра карбоксильні, сульфокислотні та уретанові групи. Гранична поверхнева активність отрима-

них олігомерних ПАР вище, ніж для традиційних ПАР, на один-два порядки. Цими сполуками модифіковано поверхню трекових поліетилентерефталатних мембран, отримано негативно заряджені мембрани. Результати вимірювання крайових кутів змочування свідчать про істотну гідрофілізацію поверхні мембрани по відношенню до немодифікованих мембран. Введення силсесквіоксанового ядра до складу гіперрозгалужених ПАР зменшує адсорбцію таких сполук на поверхні трекових поліетилентерефталатних мембран та підвищує ξ -потенціал поверхні мембрани. Модифікація мембран гіперрозгалуженими ПАР з кінцевими -SO₃K групами спричиняє появу більшого значення негативного заряду на поверхні мембрани порівняно з модифікацією мембран такими ПАР із кінцевими – COOK групами.

1. Вакулюк П. В., Бурбан А. Ф., Брик М. Т., Протасова Н. В., Шевченко В. В. Модифікування трекових мембран аніонними біанкерними сполуками та вивчення їх розділовальних характеристик // Доп. НАН України.- 2002.- № 10.- С. 133-138.
2. Даниленко Е. Е., Брик М. Т., Бурбан А. Ф. и др. Разделительные свойства ультрафильтрационных полисульфоновых мембран, модифицированных олигомерными банкерными ПАВ // Химия и технология воды.- 1993.- Т. 15.- № 11-12.- С. 779-780.
3. Вакулюк П. В., Бурбан А. Ф., Брик М. Т., Протасова Н. В., Шевченко В. В. Модифікування трекових мембран катіонними біанкерними сполуками та вивчення їх розділовальних характеристик // Доп. НАН України.- 2003.- № 5.- С. 125-131.
4. Вортман М. Я., Клименко Н. С., Вакулюк П. В., Бурбан А. Ф., Брик М. Т., Шевченко В. В. Синтез йоногенних аміновмісних оліго- та поліетерів і їх вплив на модифікування трекових мембран // Наукові записки НаУКМА.- 2004.- Т. 28: Хім. науки і техн.- С. 3-9.
5. Босак В. З., Бурбан А. Ф., Вакулюк П. В., Брик М. Т., Вортман М. Я., Клименко Н. С., Протасова Н. В., Шевченко В. В. Поверхнєве модифікування полісульфонових ультрафільтраційних мембран катіонними біанкерними сполуками // Наукові записки НаУКМА.- 2006.- Т. 55: Хім. науки і техн.- С. 8-11.
6. Вакулюк П. В., Бурбан А. Ф., Клименко Н. С., Вортман М. Я., Шевчук О. В., Шевченко В. В. Гіперрозгалужені поліуретансечовини як модифікатори трекових поліетилентерефталатних мембран // Вопросы химии и химической технологии.- 2007.- № 2.- С. 75-78.
7. Mori H., Lanzendörfer M. G., Müller A. H. E., Klee J. E. Silsesquioxane-based nanoparticles formed via hydrolytic condensation of organotriethoxysilane containing hydroxy groups // Macromolecules.- 2004.- 37.- № 14.- P. 5228-5238.
8. Терещенко Т. А., Шевчук А. В., Шевченко В. В., Снегир С. В., Покровский В. А. Алкоксильные производные полиэдральных олигосилсесквиоксанов, содержащих амино- и гидроксильные группы, и гибридные материалы на их основе, полученные золь-гель методом // Высокомолек. соедин.- Сер. А.- 2006.- 48.- № 12.- С. 2111-2121.
9. Гуменна М. А., Шевчук А. В., Шевченко В. В. Четвертая всероссийская каргинская конференция // Синтез замещенных полиэдральных олигомерных силсесквиоксанов.- Т. 2.- С. 18.
10. Файнерман А. Е., Липатов Ю. С., Кулик В. М., Вологина Л. Н. Простой метод определения поверхностного натяжения и краевых углов смачивания жидкостей // Коллоидн. журн.- 1970.- 32.- № 4.- С. 620.

M. Humenna, O. Shevchuk, P. Vakuliuk, M. Vortman, N. Klymenko, A. Burban, V. Shevchenko

MEMBRANES MODIFICATION WITH OLIGOSILSESQUIOXANE CONTAINING SURFACTANTS

The research of surface-active properties of oligomeric silsesquioxanes, which contain carboxylic, sulfonic and urethane groups in the organic setting of inorganic nucleus, was carried out. With the use of these compounds track poly(ethylene terephthalate) membranes surface was modified and some of the characteristics of obtained negatively charged membranes were determined.