

МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХНІ ТРЕКОВИХ МЕМБРАН УФ-ІНІЦІЙОВАНОЮ ПРИЩЕПЛЕНОЮ ПОЛІМЕРИЗАЦІЄЮ N-ВІНІЛПІРОЛІДОНУ

Розроблено методику модифікування поверхні треккових поліетилентерефталатних мембран шляхом УФ-ініційованої прищепленої полімеризації N-вінілпіролідону. Досліджено транспортні та функціональні характеристики мембран залежно від параметрів модифікування (ступеня та тривалості прищеплення, концентрації мономера та ініціатора). Методом ІЧ-спектроскопії підтверджено хімічне прищеплення полівінілпіролідону до поверхні мембран. Вимірювання крайових кутів змочування мембран водою свідчить про істотну гідрофілізацію їхньої поверхні.

Трекові мембрани, які характеризуються сукупністю паралельних циліндричних пор однакового розміру, широко застосовуються для розділення і концентрування розчинів речовин різної хімічної природи [1]. Використання поліетилентерефталатних мембран у більшості технологічних процесів обмежується високим рівнем гідрофобності їхньої поверхні, що через гідрофобно-гідрофобні взаємодії спричиняє забруднення мембран та погіршує їхні експлуатаційні характеристики [2-4]. Для запобігання цим процесам з метою розширення сфер застосування таких мембран проводять гідрофілізацію та функціоналізацію їхніх поверхонь шляхом прищеплення мономерів, що містять полярні функціональні групи, зокрема функціонально активної речовини полівінілпіролідону [5-7].

Одним з найбільш перспективних та універсальних методів модифікування є прищеплена полімеризація [8, 6]. Цей метод має такі переваги перед іншими методами модифікування: просте та контрольоване введення прищеплених ланцюгів, висока щільність і точна локалізація прищеплених ланцюгів на поверхні мембрани, ковалентне приєднання прищеплених ланцюгів до мембранної поверхні, яке забезпечує довготривалу хімічну стабільність введених ланцюгів. Залежно від конкретних умов для прищеплення полімерних ланцюгів на мембранній поверхні можуть застосовуватися різні методи [9]. Загалом методи прищепленої полімеризації можна поділити на дві основні групи: процеси «прищеплення з» та «прищеплення на». Методи другої групи передбачають використання активних груп, що існують на поверхні мембрани, з метою ініціювання полімеризації мономерів. У випадку методів, що належать до першої групи, реакційно здатні групи містяться на кінцях або на бічних ланцюгах попередньо утворених полімерів [10].

Методи прищепленої полімеризації за способом ініціювання можна поділити на: 1) термічні; 2) хімічні; 3) УФ - [11]; 4) радіаційно- [12, 10], плазма- [13-15], лазер-ініційовані.

У даній роботі модифікування поверхні поліетилентерефталатних мембран проводили шляхом УФ-ініційованої прищепленої полімеризації мономерів. Основними перевагами методу фотоініційованої полімеризації є: легкість утворення макрорадикалів; велика кількість активних центрів між поверхнею і мономером; простота, енергетична вигідність і рентабельність процедури [16].

Прищеплення мономера до активованої поверхні мембрани відбувається за рахунок ковалентного зв'язування через аліфатичний вуглецевий атом. Для активування поверхні використовують фотоініціатори, наприклад, бензофенон (БФ) або азобісізобутиронітрил (АІБН), які під дією ультрафіолетового випромінювання здатні відривати атом водню від поверхні, тим самим утворюючи на цій поверхні макрорадикал [17].

Радикали, локалізовані по всій макромолекулі (макрорадикал), безпосередньо взаємодіють із мономером та приєднують його, формуючи в такий спосіб прищеплений ланцюг.

Позитивною ознакою такої процедури є те, що базовий ланцюг полімеру не розривається при відщепленні атома водню, тому руйнування основного полімеру не відбувається. Модифікування та прищеплення мономерів відбувається лише до поверхневих ланцюгів, тоді як полімер у блоці залишається немодифікованим і зберігає властивості, які перед модифікуванням мала початкова мембрана.

Порівняно з іншими мембранними матеріалами (наприклад, ПС) ПЕТФ характеризується стабільністю структури пор під дією УФ у при-

сутності ініціатора і при реакціях прищеплення. Завдяки деякому об'єму прищеплених полімерних ланцюгів розміри пор і пористість мембрани загалом зменшувались, що у свою чергу зменшувало водопроникність мембрани і збільшувало коефіцієнт затримання розчиненої речовини.

Навіть для відносно низьких ступенів модифікування тонкі і гладенькі прищеплені шари полімерів змінювали властивості поверхні мембрани, її гідрофільність. І, на відміну від плазмової модифікації, яка призводить до часткової деструкції мембран, у разі УФ-полімеризації деструкція була мінімальною, хоча УФ-ініціювання може бути застосованим для обмеженого спектра полімерів.

Зважаючи на викладене, метою цієї роботи було розроблення методики фізико-хімічного модифікування поверхні трекових поліетилентерефталатних мембран шляхом УФ-ініційованої прищепленої полімеризації N-вінілпіролідону та дослідження транспортних і функціональних характеристик модифікованих мембран.

Матеріали та методи

Мембрани

У роботі для дослідження процесу модифікування поверхні було використано трекові поліетилентерефталатні мембрани (виробництво ОІЯД м. Дубна, Росія) з розміром пор 0,05 мкм, завтовшки 10 мкм.

Речовини для модифікування

Для модифікування мембран використовували мономер N-вініл-2-піролідон («Fluka») як фотоініціатор бензофенон (БФ) («Fluka»).

Обладнання та розрахунки

Для вивчення транспортних характеристик мембран використовували стандартну циліндричну комірку Amicon 8200 (виробництво Millipore Corporation, USA).

Для УФ-ініційованої гідрофілізації поверхні мембран застосовували фотохімічний реактор,

обладнаний УФ (ртутною) лампою з максимальною емісією при $\lambda = 254$ нм і енергією випромінювання 16 Вт/см^2 . Відстань між джерелом випромінювання і зразком дорівнювала 30 см. Заздалегідь через реактор продували очищений аргон для видалення кисню повітря. Фотохімічну модифікацію мембран здійснювали в кварцовому фотохімічному реакторі [18] (рис. 1).

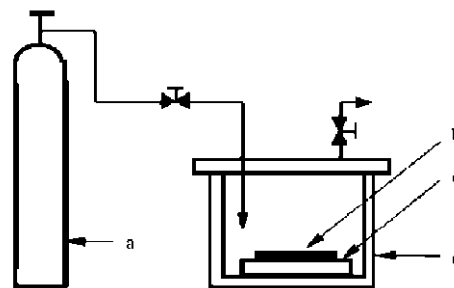


Рис 1. Комірка для УФ-ініційованого прищеплення мономерів: а - балон із аргонем, b - мембрана, c - ємність із розчином мономера, d - кварцовий стакан

Ступінь прищеплення N-вініл-2-піролідону розраховували за формулою:

$$\text{СП} = (M_{\text{модиф.}} - M_0) / M_0 \cdot 100 \%,$$

де СП – ступінь прищеплення, %; M_0 – маса вихідної мембрани, г; $M_{\text{модиф.}}$ – маса модифікованої мембрани, г.

Модифікування мембран

Зразки мембран витримували у ацетоновому розчині ініціатора - бензофенону з концентрацією 2-6 % (мас) протягом 20 хв, потім мембрани модифікували шляхом фотоініційованої прищеплювальної полімеризації мономера N-вініл-2-піролідону з концентрацією від 1-30 % (мас) (протягом 5-30 хв, при температурі 40 ± 5 °C в атмосфері аргону). Після закінчення реакції мембрану відмивали бідистильованою водою від мономера і гомополімеру протягом 6 годин.

Фотохімічну модифікацію мембран здійснювали з попередньою обробкою мембран у розчині фотоініціатора (рис. 2).

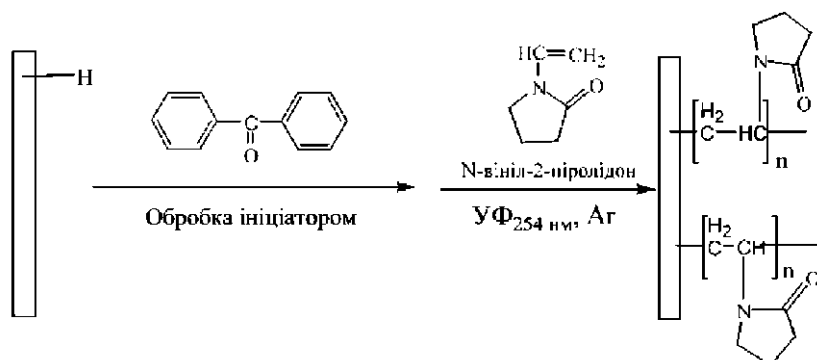


Рис. 2. Схема УФ-ініційованої прищепленої полімеризації N-вініл-2-піролідону

ІЧ-спектроскопія

Наявність прищепленого полівініл-2-піролідону (ПВП) досліджували методом ІЧ-спектроскопії (спектрометр TENSOR 37, BRUKER) на початкових і модифікованих мембранах.

Гідрофільність мембран

Зміну гідрофільності мембран оцінювали шляхом вимірювання крайових кутів змочування методом сидячої краплі за допомогою цифрової фотокамери (Olympus C-765 Ultra Zoom) та обробляли у програмі Adobe Photoshop 7.0. Значення контактних кутів усереднювалися вибіркою з 10; похибка вимірювання становила $\pm 3^\circ$.

Результати та їх обговорення

Фотоініційована прищеплювальна полімеризація функціональних мономерів на поверхні гідрофобних мембран [19] надає можливість, з одного боку, гідрофілізувати їхню поверхню (в т. ч. поверхню пор), в результаті чого зменшується схильність до забруднення (білками, гуміновими речовинами тощо), а з іншого - надати мембранам специфічних розділювальних характеристик за рахунок утворення на поверхні тих чи інших функціональних груп [20].

Значний інтерес викликає N-вініл-2-піролідон завдяки низькій токсичності та підвищеній гідрофільності. Характерною особливістю його хімічної будови є наявність подвійного зв'язку і гетероциклу з атомом азоту, що входить до складу амідної групи.

Прищеплення мономерів, в тому числі N-вініл-2-піролідону, залежить від ряду факторів, які впливають на ступінь модифікування мембрани та на кількісні та якісні характеристики новоутвореної мембрани.

Як показано в роботі [21], для фотоініціатора азобісізобутиронітрилу характерне збільшення кількості прищепленого кополімера від $0,5 \cdot 10^{-3}$ до $1,5 \cdot 10^{-3}$, що пов'язано зі збільшенням кількості вільних радикалів у розчині, а відповідно, й утворення макрорадикалу на поверхні полімеру за рахунок відтягування атома гідрогену від основного ланцюга. При підвищенні концентрації АІБН відбувається процес зшивання ланцюгів основного полімеру, зменшення часу існування вільних радикалів АІБН у розчині, що переважає над основним процесом ініціювання [22].

Тому першим фактором є концентрація ініціатора, вплив концентрації розчину бензофенону та тривалості витримки на кількість прищепленого полівінілпіролідону (ПВП) (табл. 1).

Таблиця 1. Вплив концентрації (СБФ, %) та тривалості витримки (τ , хв) в розчині бензофенону на ступінь прищеплення (СППВП, %) полівінілпіролідону

С _{БФ} , %	СП _{ПВП} , % (мас)	
	τ , хв	
	10 хв	20 хв
0	0	0
2	1,2	2,6
4	3,9	8,5
6	4,6	8,8

Тривалість УФ-ініційованої прищеплювальної полімеризації - 10 хв, концентрація розчину N-вініл-2-піролідону 10 %.

Як видно з табл. 1, збільшення концентрації розчину бензофенону та тривалості витримки в ньому приводить до зростання ступеня прищеплення, що можна пояснити збільшенням активних центрів на поверхні мембрани, але при концентрації 6 % і тривалості витримки 20 хв спостерігається втрата механічної стійкості мембрани, що узгоджується з викладеним вище.

Другим фактором, що впливає на ефективність прищепленої кополімеризації є тривалість проведення полімеризації. При цьому всі інші умови - температуру, концентрацію, атмосферу - підтримують ідентичними для кожного часу. Як показано в роботі [21], ступінь прищеплення підвищується зі збільшенням тривалості полімеризації, однак не безмежно. Для кожного мономера насичення досягається на певній межі (так само, як і для концентрації), після чого збільшення тривалості обробки не впливає на кількість прищепленого кополімеру. Таке явище пов'язане зі збільшенням в'язкості утвореного кополімеру на поверхні та гомополімеру в розчині, в результаті чого нові порції макромолекул не здатні дифундувати до поверхні. Такі залежності спостерігали для прищепленої кополімеризації акриламиду [22-24], метилметакрилату [25], гліцидилметакрилату [26] на поліетилентерафталаті.

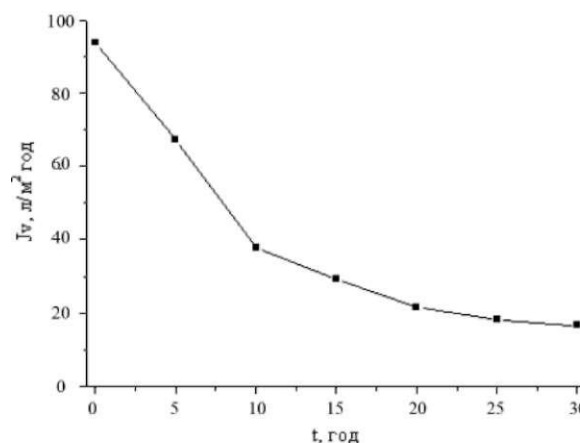


Рис. 3. Залежність об'ємного потоку води (J_v , л/м² год) крізь мембрану від тривалості (t , год) УФ-ініційованої полімеризації (БФ - 4 %, N-ВП - 10 %)

УФ-ініційована прищеплена полімеризація призводить до зменшення ефективного радіуса пор мембрани, що в свою чергу тягне за собою падіння величини об'ємного потоку води крізь мембрану. Таким чином, ступінь модифікування мембран N-вініл-2-піролідонем можна характеризувати за зміною об'ємного потоку води крізь мембрану до і після модифікування.

Як видно з рис. 3, об'ємний потік води крізь модифіковані мембрани зменшується тим більше, чим тривалішим був процес модифікування, але після 10 хв модифікування, падіння його стає менш помітним, що, можливо, пов'язано з насиченням поверхні полівінілпіролідонем.

Вплив тривалості модифікування на ступінь прищеплення полівінілпіролідону на ПЕТФ мембрані представлено в табл. 2.

Таблиця 2. Вплив тривалості УФ-ініційованої прищепленої полімеризації ($\tau_{\text{УФ}}$, хв) та концентрації розчину бензофенону ($C_{\text{БФ}}$, %) на ступінь прищеплення полівінілпіролідону ($C_{\text{ПВП}}$, %) на ПЕТФ мембрані

$\tau_{\text{УФ}}$, хв	$C_{\text{БФ}}$, %	$C_{\text{ПВП}}$, %
0	0	0
5	2	1,2
	4	2,3
	6	3,7
10	2	2,6
	4	8,5
	6	8,8
20	2	4,2
	4	9,6
	6	10,3
30	2	4,5
	4	10,0
	6	10,5

Концентрація розчину N-вініл-2-піролідону 10 %.

Як видно з табл. 2, чим триваліший був процес прищепленої полімеризації, тим більше від-

бувається зростання ступеня прищеплення полівінілпіролідону, але лише до певної величини, і в подальшому майже не змінюється незалежно від тривалості модифікування.

Третім фактором є вибір концентрації мономера. Для всіх мономерів характерне різке підвищення кількості прищепленого мономера зі збільшенням концентрації останнього у модифікувальному розчині. При цьому зростає ступінь прищеплення мономера та збільшується маса мембрани. Однак при концентрації мономера більше 0,5M спостерігається зменшення швидкості прищеплення. Це пов'язано з уповільненням дифузії мономера до поверхні полімеру, а також, можливо, відбувається адсорбція мономера на поверхні мембрани в надмірних кількостях, що в свою чергу викликає дифузії молекул ініціатора до поверхні. У разі коли ініціатор не встигає відірвати атом водню на поверхні полімеру, відбувається процес гомополімеризації в розчині. Такий розчин нового полімеру не зв'язується ковалентно з вихідним полімером і при промиванні мембрани легко змивається з поверхні.

Вплив концентрації розчину N-вініл-2-піролідону на ступінь прищеплення полівінілпіролідону показано в табл. 3.

Таблиця 3. Вплив концентрації розчину N-вініл-2-піролідону ($C_{\text{N-V2П}}$, %) на ступінь прищеплення ($C_{\text{ПВП}}$, %) полівінілпіролідону

$C_{\text{N-V2П}}$, %	$C_{\text{ПВП}}$, %
0	0
1	1,6
5	5,1
10	8,5
20	9,8
30	10,7

Тривалість УФ-ініційованої прищепленої полімеризації - 10 хв. Концентрація розчину бензофенону 4 %.

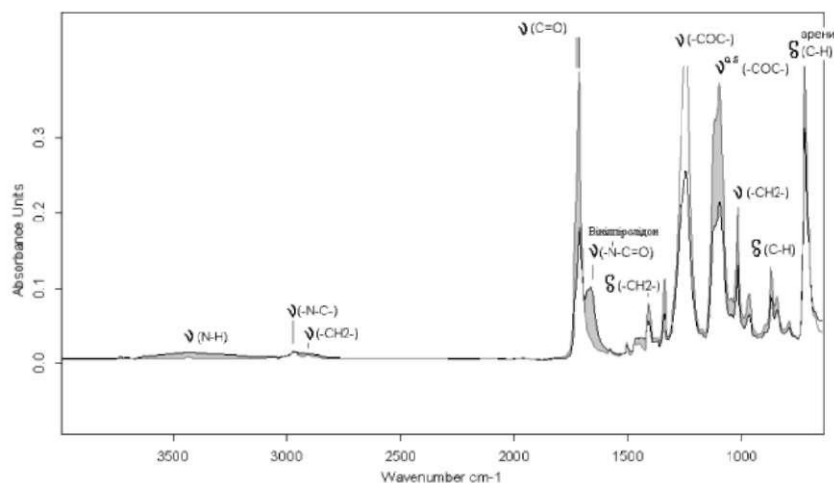


Рис. 4. ІЧ-спектри мембран до (1) і після (2) УФ-прищепленої полімеризації

Важливо брати до уваги всі фактори, оскільки їхній вплив один на одного в кожному конкретному випадку дає унікальну мембрану, властивості якої можна отримати повторно. Слід уникати наявності домішок, що обривають реакцію прищеплення, проникнення повітря.

Результати, наведені в таблицях 1-3, показують, що УФ-ініційована полімеризація N-вініл-2-піролідону приводить до утворення на поверхні полімерних мембран прищепленого полівініл-2-піролідону, кількість якого залежить як від концентрації розчину бензофенону (2-6 %), тривалості витримки в ньому мембран (10-20 хв) і їх опромінювання (5-30 хв), так і від концентрації розчину мономера (1-30 %).

Як видно з ІЧ-спектра мембран на рис. 4, до (1), після (2) УФ-ПВП поява нового піка поглинання з довжиною хвилі 1655 см^{-1} відповідає коливанням амід-карбонільної групи в кільці N-вініл-2-піролідону. Крім того, з підвищенням ступеня прищеплення ПВП зростає інтенсивність цих піків. Абсорбція при 1713 см^{-1} є типовою для ароматичних сполук C-H та C=O. Також спостерігається зростання інтенсивності піка при 3394 см^{-1} .

Гідрофілізацію одержаних мембран вивчали вимірюванням крайових кутів змочування її поверхні водою методом сидячої краплі (табл. 4).

Як видно з табл. 4, отримані результати вказують на істотну гідрофілізацію поверхні таких мембран.

Таблиця 4. Вимірювання крайових кутів змочування мембран водою до і після УФ-прищепленої полімеризації. Тривалість УФ-ініційованої прищепленої полімеризації - 10 хв. Концентрація N-вініл-2-піролідону - 10 %.

Мембрана	Кут змочування
Початкова	65°
ПОФ*	40°
Без ПОФ	57°

*ПОФ - попередньо оброблена фотоініціатором мембрана.

Висновки

Розроблено методику УФ-ініційованої прищепленої полімеризації N-вініл-2-піролідону на поверхні трекових поліетилентерефталатних мембран. Кількість прищепленого полівініл-2-піролідону залежить як від тривалості опромінювання мембран, так і концентрації мономера. Наявність прищепленого ПВП до поверхні мембран підтверджено ІЧ-спектроскопічними дослідженнями. Вимірювання крайових кутів змочування мембран водою свідчить про істотну гідрофілізацію їхньої поверхні. Отримані таким чином поліетилентерефталатні мембрани з гідрофільною поверхнею будуть надалі використані для вивчення роботи таких мембран у процесах розділення розчинів різних речовин з метою зменшення забруднення мембран. Крім того, подальше вивчення мембран, модифікованих прищепленим ПВП, важливе для отримання мембран з біо- і гемосумісними властивостями.

1. Yamazaki I. A new generation of track etched membranes for microfiltration and ultrafiltration. Part I. Preparation and characterization // J. Membr. Sci. - 1996. - Vol. 118. - P. 239-245.
2. Lindau J. Adsorptive fouling of modified and unmodified commercial polymeric ultrafiltration membranes // J. Membr. Sci. - 1999. - Vol. 160. - P. 65-76.
3. Mueller J. Protein fouling of surface-modified polymeric microfiltration membranes // J. Membr. Sci. - 1996. - Vol. 116. - P. 47-60.
4. Taniguchi M., Belfort G. Low protein fouling synthetic membranes by UV-assisted surface grafting modification: varying monomer type // J. Membr. Sci. - 2004. - Vol. 231. - P. 147-157.
5. Nurkeeva Z., Aala A., Kupchishina A., Khutoryanskiy V., Muna G., Beksyrgaeva A. Radiation grafting from binary monomer mixtures. II. Vinyl ether of monoethanolamine and N-vinylpyrrolidone // Radiation Physics and Chemistry. - 2003. - Vol. 68. - P. 793-798.
6. Uyama Y., Kato K., Ikada Y. Surface modification of polymers by grafting // Adv. Polym. Sci. - 1998. - Vol. 137. - P. 1-39.
7. Edlund U., Kallrot M., Albertsson A. Single-step covalent functionalization of polylactide surfaces // J. Am. Chem. Soc. - 2005. - Vol. 127. - P. 8865-8871.
8. Bhattacharya A., Misra B. Grafting: a versatile means to modify polymers. Techniques, factors and applications // Prog. Polym. Sci. - 2004. - V. 29. - P. 767-814.
9. Kato K., Uchida E., Kang E.-T., Uyama Y., Ikada Y. Polymer surface with graft chains // Progress in Polym. Sci. - 2003. - Vol. 28. - P. 209-259.
10. Ulbricht M., Matuschewski H., Oechel A. Photo-induced graft polymerization surface modifications for the preparation of hydrophilic and low-protein-adsorbing ultrafiltration membranes // J. Membr. Sci. - 1996. - Vol. 151. - P. 31-47.
11. Yanagishita H. Preparation of photo-induced graft filling polymerized membranes for pervaporation using polyimide with benzophenone structure // J. Membr. Sci. - 2002. - Vol. 203. - P. 191-199.
12. Shim J. K., Na H. S. Surface modification of polypropylene membranes by γ -ray induced graft copolymerization and their solute permeation characteristics // J. Membr. Sci. - 2001. - Vol. 190. - P. 215-226.
13. Kim K. S., Lee K. H., Cho K., Park C. E. Surface modification of polysulfone ultrafiltration membrane by oxygen plasma treatment // J. Membr. Sci. - 2002. - Vol. 199. - P. 135-145.
14. Tsafack M., Hochart J., Levalois-Grietzmaier L. Polymerization and surface modification by low pressure plasma technique // European Physical Journal. - 2004. - Vol. 26. - P. 215-219.
15. Zhao Z., Li J., Zhang D., Chen C. Nanofiltration membrane prepared from polyacrylonitrile ultrafiltration membrane by low-temperature plasma I. Graft of acrylic acid in gas // Journal of Membrane Science. - 2004. - Vol. 232. - P. 1-8.
16. S. Bequet, J. Remigy, Jean-Christophe Rouch. From ultrafiltration to nanofiltration hollow fiber membranes: a continuous UV-photografting process Desalination 144 (2002) 9-14.
17. John Cook and Iain Smith. Surface Modification of Polymeric Films and Fabrics by UV Graft Copolymerization Technology and Applications COATING 1/2003 1-5.

18. M. Ulbricht, A. Oechel, C. Lehmann, G. Tomaszewski, H. G. Hicke. Gas-phase photoinduced graft polymerization of acrylic acid onto polyacrylonitrile ultrafiltration membranes // J. Appl. Polym. Sci. 55 (1995) 1707-1723.
19. Masahide Taniguchi, James E. Kilduff, Georges Belfort. Low fouling synthetic membranes by UV-assisted graft polymerization: monomer selection to mitigate fouling by natural organic matter // J. Member. Sci.- 2003. - Vol. 222, № 1. - P. 59-70.
20. Polymers: Chemistry and physics of modern materials. - 2nd ed. - J. M. G. Cowie, Ed. Chapman and Hall, New York, p. 56 (1991).
21. H. T. Van de Grampel, Y. Y. Tan, and G. Challa. Template polymerization of N-vinylimidazole along poly(methacrylic acid) in water. 1. Influence of template concentration, Macromolecules, 23, 5209 (1990).
22. Ramazan Coşkun. Graft copolymerization of itaconic acid-methacrylamide comonomers onto poly(ethylene terephthalate) fibers // European Polymer Journal. - Volume 43, Issue 4, April 2007, P. 1428-1435.
23. Sanli O., Aytemiz S., Unal H., Graft copolymerization of acrylamide on swollen poly(ethylene terephthalate) fibers using cerium ammonium nitrate initiator // J. Macromol Sci. Pure and Appl. Chem., A34(6), 1003 (1997).
24. Guo Yuhai, Zhang Jianchun, Shi Meiwu, Surface graft copolymerization of acrylic acid onto corona-treated poly(ethylene terephthalate) fabric, J. Appl. Polym. Sci. 73 (1999) 1161-1164.
25. M. Yiğitoğlu, M. Arslan. 4-Vinylpyridine and 2-hydroxyethyl-methacrylate monomer mixture graft copolymerization onto poly(ethylene terephthalate) fibers using benzoyl peroxide // Polymer Bulletin, Vol. 58, № 5-6. - P. 785-798 (2007).
26. N. Inagaki, S. Tasaka and M. Masumoto. Improved Adhesion between Kapton Film and Copper Metal by Plasma Graft Polymerization of Vinylimidazole // Macromolecules, 29, 1642 (1996).

P. Vakuliuk

MODIFICATION OF THE SURFACE OF TRACK MEMBRANES BY UV-INITIATED GRAFT POLYMERIZATION OF N-VINYLPYRROLIDONE

A method for modification of the surface of track polyethyleneterephthalate membranes by UV-initiated graft polymerization of N-vinylpyrrolidone is developed. Transport and functional membrane properties are investigated relatively to the modification parameters (grafting degree and grafting time, monomer and initiator concentrations). Chemical grafting of polyvinylpyrrolidone to the membrane surface is proved by IR-spectroscopy. Measuring of membrane contact angles shows substantial level of their surface hydrophilisation.