

ВПЛИВ МОЛЕКУЛЯРНОЇ МАСИ БІАНКЕРНИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ ОЛІГОМЕРІВ НА ПРОЦЕС МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХНІ ТРЕКОВИХ МЕМБРАН

У роботі досліджено процес гідрофілізації поверхні гідрофобних трекових мембран катіонними та аніонними біанкерними поверхнево-активними олігомерами (БАС) різної молекулярної маси. Установлено, що зі збільшенням гнучкої гідрофобної компоненти БАС (чим більша молекулярна маса поверхнево-активних олігомерів, тим краще відбуваються процеси) збільшується величина їх сорбції з водних розчинів на поверхні мембран, що веде до суттєвої зміни їх розділювальних характеристик, підвищення гідрофільності, зміни парової структури і природи поверхні мембрани.

Вступ

Головною проблемою в мікрофільтраційних процесах є падіння величини об'ємного потоку. Це явище може бути викликане кількома причинами - концентраційною поляризацією, адсорбцією, гелеутворенням і закупорюванням пор. Усі ці фактори чинять додатковий опір трансмембранному потоку. До забруднення мембран можуть призвести адсорбційні процеси, а тому для зменшення впливу цього явища важливо підбирати мембрани певної хімічної природи. Вибір матеріалу мембрани важливий лише настільки, наскільки властивості цього полімерного матеріалу запобігають адсорбції та відкладанню осаду на поверхні мембрани. У мембранній технології широко застосовуються гідрофобні мембрани. Однак їх гідрофобність значно обмежує можливості застосування для вирішення деяких практичних задач унаслідок гідрофобно-гідрофільних взаємодій мембрана - речовина. Тому дедалі більший інтерес викликають гідрофільні мембрани через їхню слабку тенденцію до адсорбції [1]. У зв'язку з цим 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 з нею води [2] перешкоджає взаємодії інших частинок або молекул (особливо гідрофобних) з поверхнею мембрани. Хімічне та фізико-хімічне модифікування гідрофобних мембран дає змогу, з одного боку, гідрофілізувати їхню поверхню (в т. ч. поверхню пор), а з іншого - надати мембранам специфічних розділювальних характеристик за рахунок утворення на їхній поверхні тих чи інших функціональних груп. Серед багатьох методів гідрофілізації поверхні гідро-

фобних мембран одним із найбільш ефективних і простих є обробка поверхнево-активними речовинами.

У цьому аспекті значний інтерес становлять йоногенні біанкерні поверхнево-активні сполуки (БАС) олігомерного типу [3, 4, 5]. Характерною особливістю їх хімічної будови є наявність йонних груп на обох кінцях гнучкого гідрофобного ланцюга. Наслідком цього є особлива поведінка їх на міжфазній границі, суттєвим моментом якої є примусове розміщення гнучкого блоку олігомеру вздовж границі розділу завдяки закріпленню в поверхневому водному шарі кінцевих йонних груп. Таке розташування приводить до значного підвищення величини граничної поверхневої активності даних сполук. Саме тому ми вибрали біанкерні сполуки (БАС) для гідрофілізації поверхні гідрофобних мембран. Для дослідження цього процесу особливо зручними є трекові мембрани, які характеризуються вузьким розподілом пор за розмірами, що дозволяє виключити проблеми, пов'язані із неоднорідністю пор та звивистістю порових каналів.

Відомо [6, 7, 8], що адсорбція БАС з водних розчинів на поверхні мембран призводить до суттєвої зміни їх розділювальних характеристик. У зв'язку з цим слід очікувати, що адсорбція БАС, які містять у молекулі йоногенні групи, буде значно впливати не тільки на гідрофільність мембран, а й на селективність, порову структуру і природу поверхні мембрани. Тому метою цієї роботи було вивчення закономірностей фізико-хімічного модифікування поверхні трекових мембран йоногенними біанкерними поверхнево-активними олігомерами різної молекулярної маси та хімічної природи кінцевих функціональних груп (катіонного та аніонного типу) і досліджен-

ня функціональних властивостей модифікованих мембран.

Матеріали та методи

Для вивчення процесу модифікування поверхні використовували поліетилентерефталатні (ПЕТФ) трекові мембрани (виробництво ОІЯД м. Дубна, Росія) з розміром пор 0,05 мкм. Як модифікуючі речовини було використано сегментовані олігоуретани з кінцевими йоновмісними групами. Дані сполуки є поверхнево-активними речовинами, для яких характерно суттєво підвищувати величину поверхневої активності, що пов'язано з особливостями розташування їх на міжфазній поверхні. Гнучкою гідрофобною складовою використаних БАС виступили олігооксіпропіленові ланцюги різної ММ, на кінцях яких розташовані жорсткі блоки з катіонними піридинійхлоридними групами - $N^+C_5H_5$ (Cl⁻), та аніонними сульфатними групами - OSO_3K [9].

Для адсорбції БАС зразки мембран площею $26,4 \cdot 10^{-4} m^2$ витримували у водних розчинах БАС з початковою концентрацією 0,5 %. Тривалість адсорбції становила від 5 хвилин до 30 діб, об'єм модифікуючого розчину БАС - 20 см³. Протягом адсорбційної модифікації через певні проміжки часу мембрани виймали з розчину БАС, промивали дистильованою водою і вимірювали об'ємний потік деіонізованої води крізь мембрану.

Результати та їх обговорення

Встановлено [10], що зі збільшенням довжини гідрофобної частини БАС суттєво збільшується поверхнева активність. Очевидно, що така

поведінка БАС буде спостерігатися і на поверхні досліджуваних мембран. Для вивчення цього явища було проведено ряд експериментів з адсорбції БАС різної молекулярної маси на поверхні гідрофобних поліетилентерефталатних мембран. Вплив молекулярної маси БАС на величину її адсорбції визначали за зміною її продуктивності.

Як показано на рис. 1,2, найбільш різке зменшення об'ємного потоку крізь модифіковані БАС мембрани з часом сорбції спостерігалось для мембран, модифікованих БАС з молекулярною масою 3000 (K-3003, A-3000), тобто з найдовшим ланцюгом. Зі зменшенням молекулярної маси, тобто довжини ланцюга, падіння об'ємного потоку крізь мембрани з часом сорбції менш значне. Найбільш різку зміну потоку та найменше граничне значення було зафіксовано для мембрани, модифікованої аніоноактивним БАС з найбільшою молекулярною масою (A-3000). Як видно з рис. 1,2, об'ємний потік води крізь модифіковані мембрани зменшується тим значніше, чим тривалішим був процес модифікування та чим вищою була молекулярна маса БАС. Це характерно для мембран, модифікованих як катіонними, так і аніонними біанкерними сполуками. Об'ємний потік води (див. рис. 1, 2) крізь усі модифіковані мембрани з часом виходить на асимптоту. Такий характер кривих може свідчити про те, що відбувається повне адсорбційне насичення зовнішньої поверхні та пор мембрани біанкерними ПАР і подальша сорбція олігомеру більше не відбувається.

Також про зміну розмірів пор мембрани можна судити за коефіцієнтом затримки низько- і

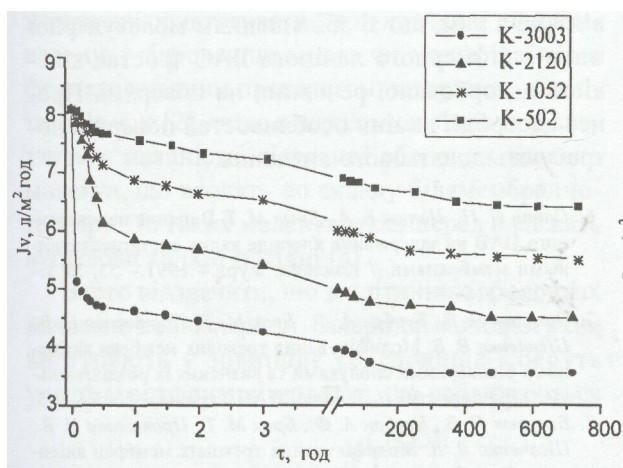


Рис. 1. Залежність величини об'ємного потоку води (J_v , л/м² год) крізь ПТЕФ трекову мембрану від тривалості сорбції катіоноактивного БАС з різними молекулярними масами, концентрація водного розчину 0,5 %: розмір пор мембрани 0,05 мкм. $P = 0,01$ МПа; початковий J_v немодифікованої мембрани 8,085 л/м² год

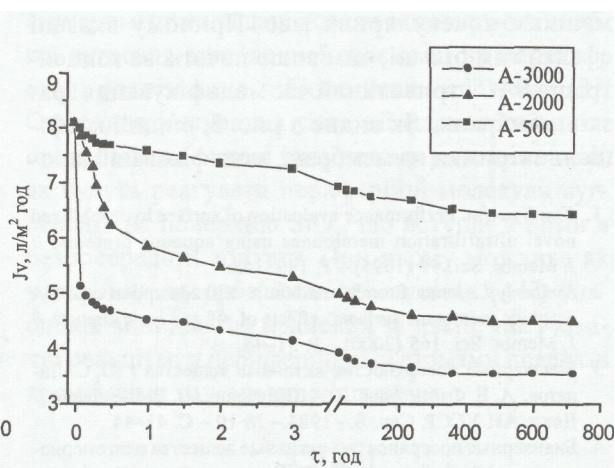


Рис. 2. Залежність величини об'ємного потоку води (J_v , л/м² год) крізь ПТЕФ трекову мембрану від тривалості сорбції аніоноактивного БАС з різними молекулярними масами, концентрація водного розчину 0,5 %: розмір пор мембрани 0,05 мкм. $P = 0,01$ МПа; початковий J_v немодифікованої мембрани 8,085 л/м² год

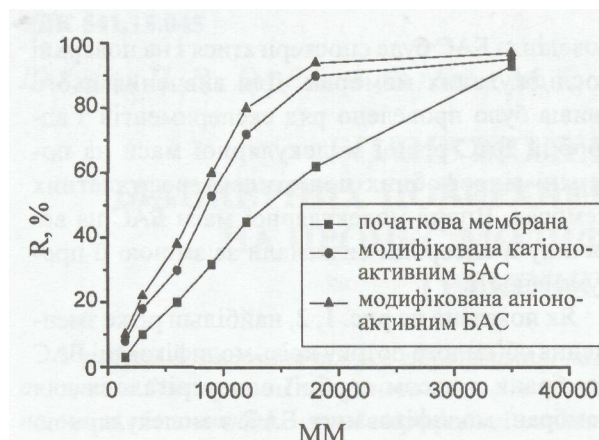


Рис. 3. Криві молекулярно-масового затримання ПЕГ мембранами з розміром пор 0,05 мкм, що модифіковані 0,5 %-м водним розчином БАС; час сорбції 10 діб

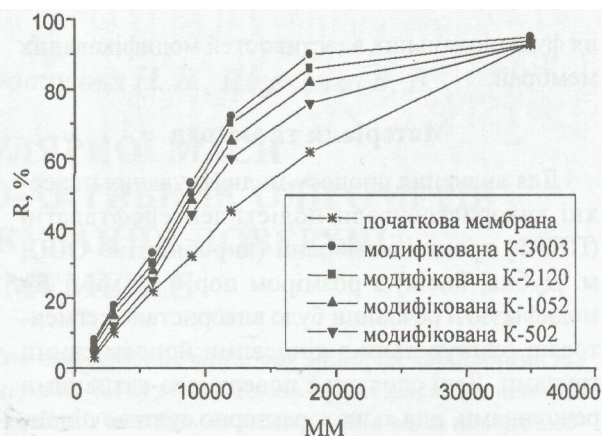


Рис. 4. Криві молекулярно-масового затримання ПЕГ мембранами з розміром пор 0,05 мкм, що модифіковані 0,5 %-м водним розчином катіоноактивними БАС із різною молекулярною масою; час сорбції 10 діб

високомолекулярних речовин різноманітної хімічної природи, зокрема поліетиленгліколів з різними молекулярними масами. ПЕГ - це водорозчинні нейоногенні речовини, які слабо адсорбуються на мембранах; при їх фільтрації відсутні електрохімічні взаємодії, а також при малих концентраціях і робочих тисках практично не проявляються ефекти гелеутворення, деформації і орієнтації макромолекулярних клубків [11]. На основі досліджень розділювальних властивостей мембран стосовно водних розчинів ПЕГ були отримані криві молекулярно-масового затримання (ММЗ), які дають змогу визначити cut-off мембран (рис. 3, 4), а також оцінити розподіл їхніх пор за розміром. Було виявлено, що при модифікуванні мембран БАС відбувається зменшення їх проникності і збільшення коефіцієнта затримки ПЕГ, а криві ММЗ ПЕГ зміщуються в сторону менших молекулярних мас. Причому вказані ефекти тим більші, чим вища початкова концентрація БАС і триваліший час модифікування зразків мембрани. Як видно з рис. 3, вищий коефіцієнт затримки на мембрані, модифікованій аніо-

неактивним БАС, і, відповідно, її проникність зменшується більше, ніж на мембрані, модифікованій катіоноактивним БАС.

На рис. 4 показано, що зі збільшенням молекулярної маси катіоноактивного БАС коефіцієнт затримки ПЕГ збільшується, що може бути пов'язано зі зменшенням ефективного радіуса пор мембрани.

Висновки

У результаті виконаних досліджень було встановлено, що чим більша молекулярна маса поверхнево-активних олігомерів, тим краще відбуваються процеси сорбції БАС з водних розчинів на поверхні мембран, що викликає суттєву зміну їх розділювальних характеристик, підвищення гідрофільності, зміни порової структури і природи поверхні мембрани. Це, ймовірно, пов'язано з тим, що зі збільшенням молекулярної маси олігомерного ланцюга БАС зростає кількість адсорбованої речовини на поверхні. Процес адсорбції і зміни особливостей поверхні потребують додаткового вивчення.

1. Kim Kyu-Jin. Performance evaluation of surface hydrophilized novel ultrafiltration membranes using aqueous protein // J. Membr. Sci. 99 (1995).- P. 149-162.
2. Kimberly L. Jones. Protein and humic acid adsorption onto hydrophilic membrane surfaces: effects of pH and ionic strength // J. Membr. Sci. 165 (2000).- P. 31-6.
3. Бианкерные поверхностно-активные вещества / Ю. С. Липатов, А. Е. Файнерман, В. А. Шрубович, В. В. Шевченко // Докл. АН УССР, Сер. Б.- 1984.- № 10.- С. 41-44.
4. Бианкерные поверхностно-активные вещества олигомерного типа / Ю. С. Липатов, В. В. Шевченко, В. А. Шрубович, Г. А. Васильевская, Н. С. Клименко, А. Е. Файнерман // Докл. АН УССР.- 1989.- Т. 306, № 2.- С. 360-364.
5. Lipatov Yu. S., Shevchenko V. V., Feinerman A. E. Ioncontaining segmented oligourethanes as bianchor surfactants. New approach to create surfactants // Ukrainian Polymer Journal.- 1993.- V. 2, № 2.- P. 85-97.
6. Сапон И. П., Цапюк Е. А., Брик М. Т. Влияние неионогенного ПАВ на задержание хлорида калия ацетатцеллюлозными мембранами // Коллоид, журн.- 1991.- 53, № 3.- С. 224-226.
7. Вакулюк П. В., Бурбан А. Ф., Брик М. Т., Протасова Н. В., Шевченко В. В. Модифікування трекрових мембран катіонними біанкерними сполуками та вивчення їх розділювальних характеристик // Доповіді НАН України.- 2003.- № 5.
8. Вакулюк П. В., Бурбан А. Ф., Брик М. Т., Протасова Н. В., Шевченко В. В. Модифікування трекрових мембран аніонними біанкерними сполуками та вивчення їх розділювальних характеристик // Доповіді НАН України.- 2002.- № 10.- С. 133-138.
9. Липатов Ю. С., Файнерман А. Е., Шевченко В. В., Шрубович В. А. Бианкерные поверхностно-активные олигомеры. Синтез и свойства. Высокомолекулярные соединения.- 1987.- Том (А) XXIX.- № 3.- С. 562-566.

10. Шевченко В. В., Паалюк Л. А., Клименко Н. С., Гетманчук И. П. Олигоуритановые поверхностно-активные вещества бианкерного типа с различной длиной гидрофобного фрагмента // Композиційні полімерні матеріали - 2000 - Т. 22 - № 1. - С. 13-16.

11. Кочкодан В. М., Цапюк Е. А., Брык М. Т. Методы оценки структурных и разделительных характеристик ультрафильтрационных мембран // Химия и технология воды. — 1998. — 11, № 1. — с. 1-29.

P. Vakuliuk, A. Burban, M. Bryk, N. Protasova, V. Schevchenko

THE EFFECT OF MOLECULAR WEIGHT OF BIANCHOR OLIGOMERIC SURFACTANTS ON TRACK-ETCHED MEMBRANE SURFACE MODIFICATION

We examined hydrophilization process of hydrophobic track-etched membranes by cationic and anionic bianchor oligomeric surfactants with different molecular weight. It was found that increasing of oligomeric surfactant's molecular weight causes increasing in adsorption of bianchor surfactants from water solution on membrane surface. It causes changes in separation properties of these membranes, increasing hydrophilicity, changing in pore structure and in nature of membrane's surface.