

Г.С. Бубела, В.В. Коновалова, І.С. Колесник, А.Ф. Бурбан

МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХНІ ПОЛІВІНІЛІДЕНФЛУОРИДНИХ МЕМБРАН ПОЛІЕТИЛЕНІМІНОМ

Національний університет «Києво-Могилянська академія»
вул. Сковороди, 2, Київ, 04070, Україна, E-mail: v.konovalova@ukma.edu.ua

Завдяки своїй високій механічній міцності, хімічній стійкості та інертності полівініліденфлуоридні мембрани широко використовуються у процесах ультрафільтрації водних розчинів речовин різної хімічної природи. Однак висока гідрофобність полімера створює значні обмеження для практичного застосування таких мембран, тому актуальною є розробка методів модифікування поверхні ПВДФ мембран для покращення їхніх властивостей. Поліетиленімін (ПЕІ), як модифікувальна речовина, вже широко досліджений з метою гідрофілізації поверхні цілою низкою гідрофобних полімерів, проте процес модифікування призводить як до спадання об'ємного потоку, так і до зміни селективності мембран. Це пов'язано із тим, що у процесі модифікування широкопористих мембран ПЕІ прищеплюється не тільки до їхньої робочої поверхні, але також і до поверхні пор мембрани, зменшуючи їхній ефективний радіус. Зважаючи на це, дослідження присвячено розробленню методики модифікування поверхні ПВДФ мембран ПЕІ із попереднім заповненням їхніх пор для максимального збереження морфології початкових мембран та їхніх характеристик. Як заповнювач пор використовували нейногенну поверхнево-активну речовину Тетронік® 701. Комерційні ультрафільтраційні ПВДФ мембрани (із відсікальною здатністю 150 кДа) спочатку активували карбонатним буфером, далі заповнювали пори Тетронік® 701, після чого здійснювали модифікування поверхні ПВДФ мембрани з використанням ПЕІ. Підтвердження процесу модифікування здійснювали методом ІЧ спектроскопії. Властивості поверхні мембрани досліджено методом сканувальної електронної мікроскопії. Зміну гідрофільності модифікованих мембран досліджували методом вимірювання кутів змочування поверхні мембран водою, гліцерином і диіодометаном. Транспортні властивості мембрани було експериментально вивчено у процесі ультрафільтрації водних розчинів білків (зокрема, лізоциму, ліпази, БСА), визначено коефіцієнти їхнього затримання та коефіцієнти водонепроникності мембран. Встановлено, що використання Тетронік® 701 під час процесу модифікування мембрани дозволяє отримати мембрани з вищим коефіцієнтом водонепроникності, порівняно із мембраною, модифікованою без попереднього заповнення пор, а гідрофілізація поверхні сприяє зменшенню ефекту концентраційної поляризації.

Ключові слова: полівініліденфлуоридна мембрана, поліетиленімін, ультрафільтрація, коефіцієнт водонепроникності, концентраційна поляризація

ВСТУП

У наш час мембранні технології широко застосовуються у харчовій та фармацевтичній промисловості, процесах водоочищення та водопідготовки, а також для захисту навколишнього середовища [1]. Існує багато значних переваг використання мембран у промислових процесах, наприклад, простота експлуатації, відносно низьке споживання енергії, відсутність фазових переходів та/або хімічних речовин у процесі розділення [2]. Зазвичай, для промислових процесів застосовують мембрани, виготовлені з неорганічних матеріалів або полімерів органічного походження. Прикладом останніх є полісульфон, поліетерсульфон, поліакрило-

нітрил, поліамід, поліїмід, політетрафлуороетилен, полівініліденфлуорид [3].

Полівініліденфлуорид (ПВДФ) – це гідрофобний полімер, який завдяки своїм властивостям (висока механічна міцність, хімічна стійкість, термічна стабільність, стійкість до ультрафіолетового опромінення) привернув значну увагу дослідників, порівняно з іншими синтетичними полімерами, що застосовуються для одержання мембран [4]. Це напівкристалічний полімер із повторюваною ланкою – $(\text{CF}_2\text{CH}_2)_n$ –. Однак, ПВДФ мембрани мають суттєві недоліки, серед яких гідрофобність поверхні та схильність до забруднення, що значно обмежує їхнє практичне застосування. Тому розробка ефективних, енергоощадливих та

екологічних методів модифікування поверхні є дуже актуальною [5].

У літературі досліджено багато методів гідрофілізації поверхні мембран, наприклад, обробка плазмою [6], радикальна полімеризація [7], додавання гідрофільних наповнювачів до комерційних полімерів під час отримання мембрани [8], прищеплення водорозчинних полімерів [9] тощо. Перспективним способом є модифікування поверхні ПВДФ мембрани водорозчинними полімерами, що містять аміногрупи, як, наприклад, поліетиленімін, хітозан. Цей спосіб є простим, ефективним, не вимагає енерговитрат та використання агресивних реагентів [10]. Через низьку реакційну здатність та інертність поверхні ПВДФ мембрани безпосередньо не реагують із модифікувальними агентами з утворенням ковалентного зв'язку [11]. Однак, обробка ПВДФ мембрани лужним розчином приводить до елімінації флуороводню і утворення подвійних зв'язків, завдяки чому може відбуватись їхня взаємодія з нуклеофільними агентами з подальшим їх прищепленням до мембрани [12].

Перспективним та зручним способом утворення аміногруп на поверхні ПВДФ мембрани є модифікування полідопаміном. Додавання модифікувальних агентів у розчин допаміну дозволяє подальше прищеплення нових функціональних груп; використовуючи це, ПЕІ може бути легко приєднаний до поверхні ПВДФ мембрани [13, 14]. Liu зі спів. [15] дослідили модифікування ПВДФ мембрани ПЕІ за допомогою використання танінової кислоти, яка може самополімеризуватися на поверхні мембрани аналогічно допаміну. Ще одним способом модифікування ПВДФ мембрани за допомогою ПЕІ є утворення комплексу із фітиновою кислотою, як запропонували Zeng зі спів. [16]. Такий метод дозволяє створити супергідрофільні та суперолеофобні мембрани, які можна застосовувати для відокремлення нафти від води.

Функціональні полімери, приєднані до поверхні ПВДФ мембрани, можна використовувати як лінкери для подальшого модифікування мембрани. Наприклад, Wang зі спів. використали гіперрозгалужений ПЕІ для приєднання поліолів, з метою утворення ПВДФ мембрани із стійкістю до забруднення

[17]. У попередніх роботах була запропонована методика модифікування ПВДФ мембран водорозчинними полімерами, з подальшою іммобілізацією наночастинок на поверхні мембрани, що дозволило знизити ефект концентраційної поляризації та покращити транспортні властивості мембрани [18].

Однак приєднання полімера із великою молекулярною масою до поверхні мембрани спричиняє зниження об'ємного потоку через мембрану і погіршення транспортних властивостей, оскільки модифікувальний агент закріплюється не лише на поверхні, а і в порах мембрани. У роботі [20] показано, що ступінь вільності молекули у процесі іммобілізації на мембрані залежить від співвідношення молекулярної маси полімера і розміру пор мембрани. Так, прищеплення високомолекулярного хітозану на тонкопористих мембранах відбувається переважно на поверхні мембрани, а для широкопористих мембран, що мають cut-off 100 кДа та більше, іммобілізація відбувається також і в порах мембрани, зменшуючи їхній ефективний радіус та спричиняючи зниження трансмембранного потоку. Для вирішення цієї проблеми можна застосувати метод заповнення пор мембрани органічним розчинником. Cartera та ін. [19] застосовували цей метод для контрольованого модифікування ультрафільтраційної целюлозної мембрани з використанням ініціювання на поверхні AGET-ATPR.

Метою цього дослідження є розробка контрольованого методу модифікування поверхні полівініліденфлуоридної мембрани поліетиленіміном з використанням стратегії попереднього заповнення пор мембрани.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Матеріали і методи. Полівініліденфлуоридні (ПВДФ) мембрани виробництва Microdyn-Nadir (Німеччина) з cut-off 150 кДа. Поліетиленімін (ПЕІ) з молекулярною масою 25 кДа (Sigma-Aldrich) використовували як модифікуючий агент. Етилендіамін тетракіс(пропоксилат-блок-етоксилат)тетрол (далі Тетронік® 701) виробництва Sigma-Aldrich із молекулярною масою 7.2 кДа використовували для заповнення пор мембрани. Для аналізу транспортних характеристик модифікованих мембран

використовували розчини білків виробництва Sigma-Aldrich: бичачого сироваткового альбуміну ($M_w = 65$ кДа), ліпази ($M_w = 60$ кДа) і лізоциму ($M_w = 14$ кДа). Додаткові хімічні речовини в аналітичних кількостях використовували без попереднього очищення.

Методика модифікування ПВДФ мембран. Процес модифікування мембран здійснювали у декілька стадій. На першій стадії мембрани витримували у карбонатному буфері з концентрацією 1 моль/дм³ та рН 11.0 протягом 20 год за 55 °С, у результаті чого відбувається дегідрофлуорування ПВДФ з

утворенням подвійних зв'язків. Далі під тиском у комірці непроточного типу пори мембрани заповнювали Тетронік® 701, після чого поверхню мембрани заливали 0.5 % розчином поліетиленіміну. Модифікування ПЕІ проводили за кімнатної температури, час модифікування становив 1 год або 20 год. Після модифікування мембрани відмивали дистильованою водою під тиском до встановлення рівноваги. Тетронік® 701 видалявся з пор мембрани в процесі фільтрації води до сталого значення водопроникності мембрани.

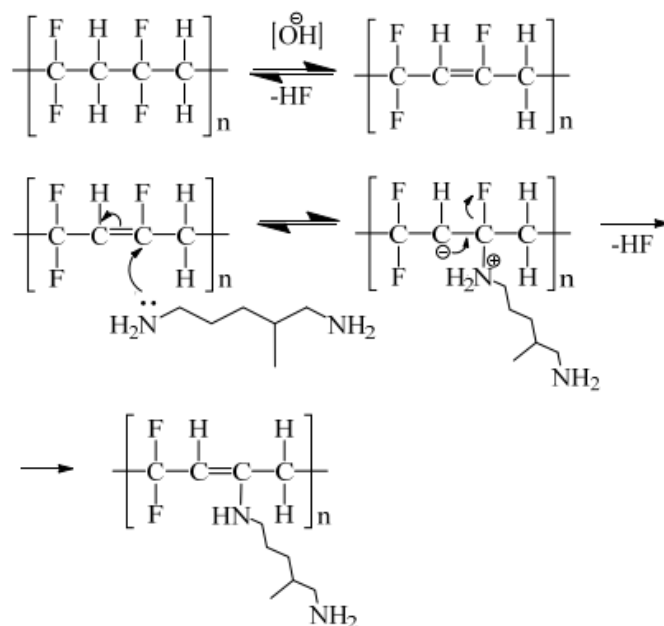


Рис. 1. Механізм прищеплення поліетиленіміну до поверхні ПВДФ мембрани [18]

Дослідження характеристик поверхні мембран. ІЧ спектри поверхні немодифікованих та модифікованих мембран були отримані з використанням ІЧ-спектрометра IR Affinity-1 (Shimadzu, Японія) методом багаторазового порушеного повного відбиття. Модифікування мембран підтверджували за допомогою сканувальної електронної мікроскопії СЕМ (FEI Nova Nano SEM 650). Поверхню мембран попередньо вкривали нанорозмірним шаром платини. Кути змочування поверхні мембран водою, гліцерином і диіодометаном вимірювали за допомогою гениометра AttentionTheta (BiolinScientific, Швеція). Вільну енергію поверхні розраховували за методом ОВРК [21].

Транспортні характеристики мембрани. Для дослідження транспортних характеристик мембран використовували стандартну циліндричну комірку непроточного типу Amicon 8050 (Millipore, США). Ультрафільтрацію водних розчинів проводили за кімнатної температури за рН 7.0 у діапазоні тисків 100–400 кПа, який створювали за допомогою стисненого азоту.

Транспортні характеристики мембран досліджували у процесі ультрафільтрації 0.5 % водних розчинів білків із різною молекулярною масою: ліпаза $M_w = 60$ кДа, лізоцим $M_w = 14$ кДа, бичачий сироватковий альбумін (БСА) $M_w = 65$ кДа (Sigma-Aldrich). Об'ємний потік обчислювали за формулою:

$$Jv = \frac{\Delta V}{A \Delta t},$$

де A – площа зразку мембрани [м^2], ΔV – об'єм пермеату, л за період часу Δt , год.

Кожен експеримент було проведено тричі і представлені середні значення.

Коефіцієнт затримки (R , %) обраховували за формулою:

$$R = \frac{C_0 - C}{C_0} 100\%,$$

де C_0 – початкова концентрація розчину білка; C – концентрація розчину білка після проходження через мембрану.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Модифікування мембран. Комерційні ПВДФ мембрани з відсікальною здатністю

150 кДа модифікували поліетиленіміном із попереднім заповненням пор для збереження транспортних властивостей мембран (рис. 2). Для заповнення пор використовували нейоногенну поверхнево-активну речовину Тетронік® 701. Як контроль використовували мембрану, модифіковану ПЕІ без попереднього заповнення пор.

ІЧ спектроскопія. Процес модифікування мембран підтверджували методом ІЧ спектроскопії. В ІЧ спектрі немодифікованої полівініліденфлуоридної мембрани найбільш інтенсивні смуги поглинання спостерігали у діапазоні $1500\text{--}800\text{ см}^{-1}$, де смуги поглинання при 877 , 1174 см^{-1} відповідають $\nu(\text{C-F})$ CF_2 групи; 2979 см^{-1} – $\nu(\text{C-H})$ CH_2 групи; 1070 см^{-1} – $\nu(\text{C-C})$ зв'язків; 838 , 1420 см^{-1} – $\delta(\text{C-H})$.

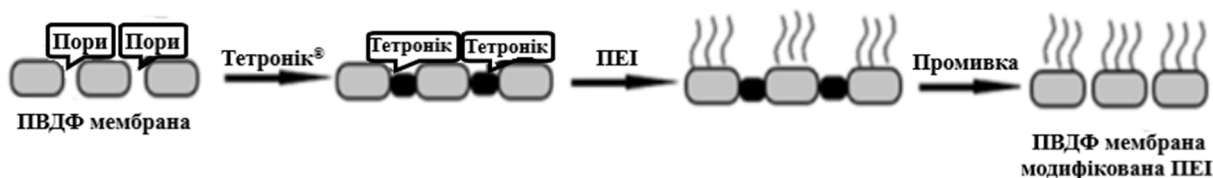


Рис. 2. Схема заповнення пор Тетронік® 701

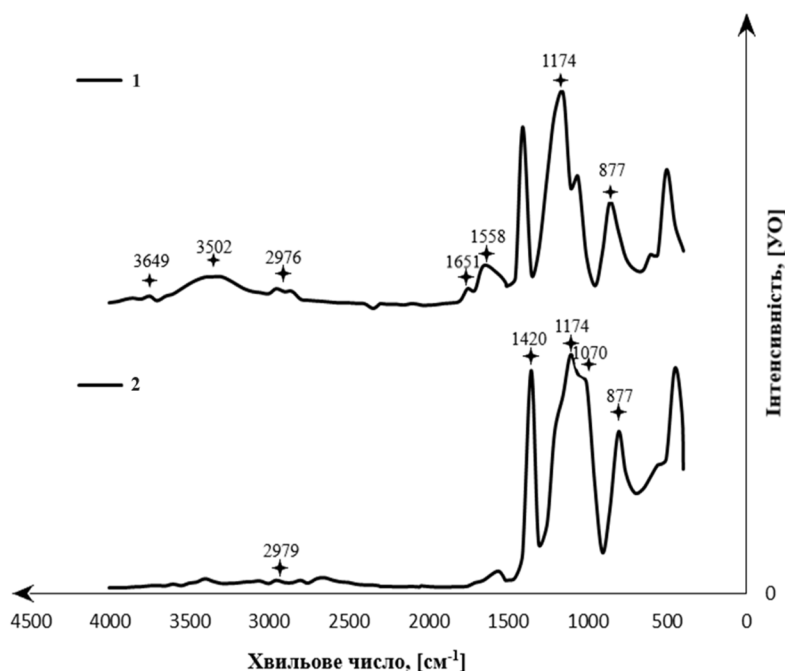


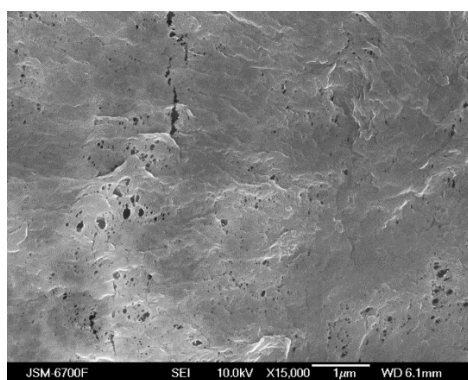
Рис. 3. ІЧ спектри досліджених мембран: 1 – ПВДФ мембрани, модифікованої ПЕІ; 2 – немодифікованої ПВДФ мембрани

У результаті процесу прищеплення ПЕІ на поверхні мембрани з'являються аміногрупи, тому в спектрі спостерігається широка смуга поглинання у ділянці $3100\text{--}3500\text{ см}^{-1}$, яка є характерною для валентних коливань N-H зв'язків аміногруп. Також у спектрі модифікованої мембрани з'являються смуги поглинання слабкої інтенсивності при 1558 та 1651 см^{-1} , які відповідають деформаційним коливанням N-H-зв'язків аміногруп та валентним коливанням спряжених та ізольованих C=C зв'язків, відповідно. Крім того, в спектрі модифікованої мембрани з'являється смуга 3010 см^{-1} , яка відповідає валентним коливанням =C-H-зв'язків

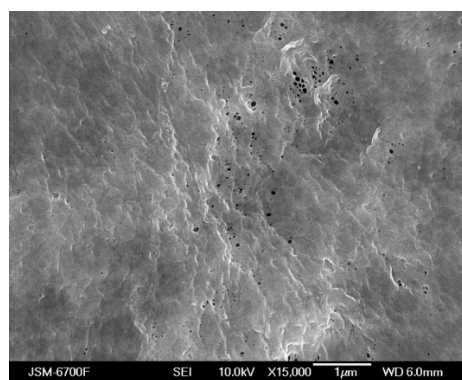
поліетиленіміну. Також варто зазначити, що після модифікування інтенсивність смуг поглинання $877, 1174\text{ см}^{-1}$ послаблюється, що підтверджує дегідрофлуорування ПВДФ мембрани під впливом карбонатного буфера.

Сканувальна електронна мікроскопія.

Електронні мікрофотографії поверхні немодифікованої та модифікованої ПЕІ та Тетронік® 701 мембран представлені на рис. 4. Поверхня немодифікованої мембрани неоднорідна та пронизана порами різної форми. Поверхня мембрани з прищепленим ПЕІ більш однорідна і також пронизана порами, що свідчить про прищеплення ПЕІ на поверхні мембрани, а не в її порах.

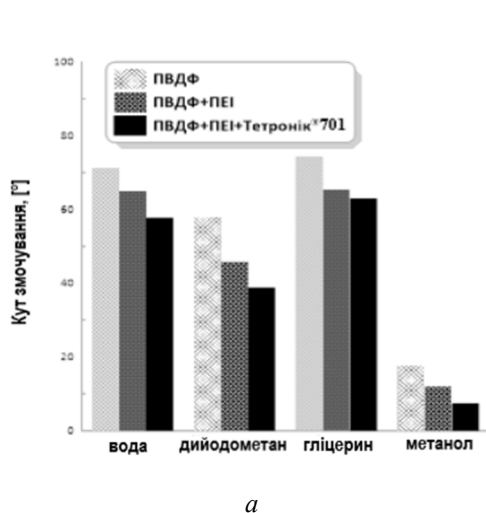


а

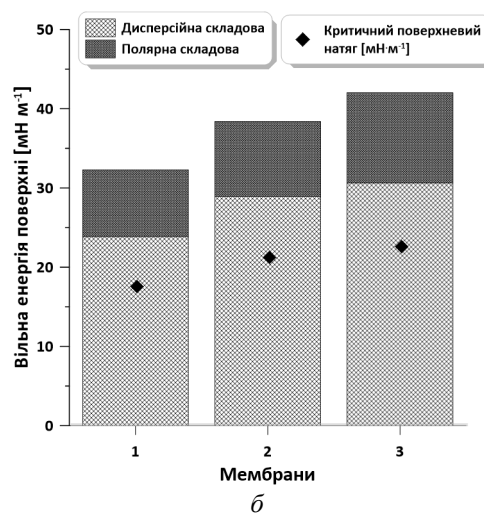


б

Рис. 4. СЕМ зображення поверхні мембран: а – немодифікована мембрана, б – ПВДФ+ПЕІ



а



б

Рис. 5. Кути змочування (а) та вільна енергія поверхні мембран (б): 1 – немодифікована ПВДФ мембрана; 2 – мембрана, модифікована ПЕІ; 3 – мембрана, модифікована ПЕІ і Тетронік® 701

Як видно з рис. 5, модифікування мембран ПЕІ приводить до гідрофілізації поверхні мембрани, оскільки спостерігається зменшення

значень кута змочування водою, гліцерином і метанолом. Зниження кута змочування дийодометаном свідчить про олеофілізацію

поверхні. Збільшення вільної енергії поверхні модифікованих мембран відбувається за рахунок збільшення як полярної, так і дисперсійної складової. Критичний поверхневий натяг змочування мембран рідинами також зростає з модифікуванням мембран ПЕІ і Тетронік® 701.

Транспортні властивості мембрани.

Об'ємний потік фільтрату є важливим параметром для оцінки транспортних властивостей мембрани у процесі ультрафільтрації. Для визначення коефіцієнту водопроникності немодифікованих та модифікованих мембран отримали залежності об'ємного потоку води від прикладеного тиску. Як видно з рис. 6, залежності потоку розчинника від тиску мають типовий вигляд. Немодифікована мембрана має значення водопроникності, що дорівнює 93 л/(м²·год·атм). Після модифікування мембрани ПЕІ без попереднього заповнення пор значення коефіцієнта

знижується майже вдвічі. Це пояснюється тим, що у процесі модифікування ПЕІ прищеплюється не тільки до робочої поверхні мембрани, а також і до поверхні пор мембран, зменшуючи їхній ефективний радіус. Для запобігання цього негативного ефекту пори мембрани заповнювали попередньо Тетронік® 701, проводили модифікування, після якого мембрани ретельно відмивали та видаляли Тетронік® 701 фільтруванням води під тиском до постійного значення об'ємного потоку. Як видно з наведених даних, мембрани, пори яких були заповнені Тетронік® 701, мають значно вищий коефіцієнт водопроникності, 69.5 л/(м²·год·атм), ніж без заповнення пор. Також у процесі дослідження встановлено, що час взаємодії поверхні мембрани з ПЕІ суттєво не впливає на значення об'ємного потоку через мембрану.

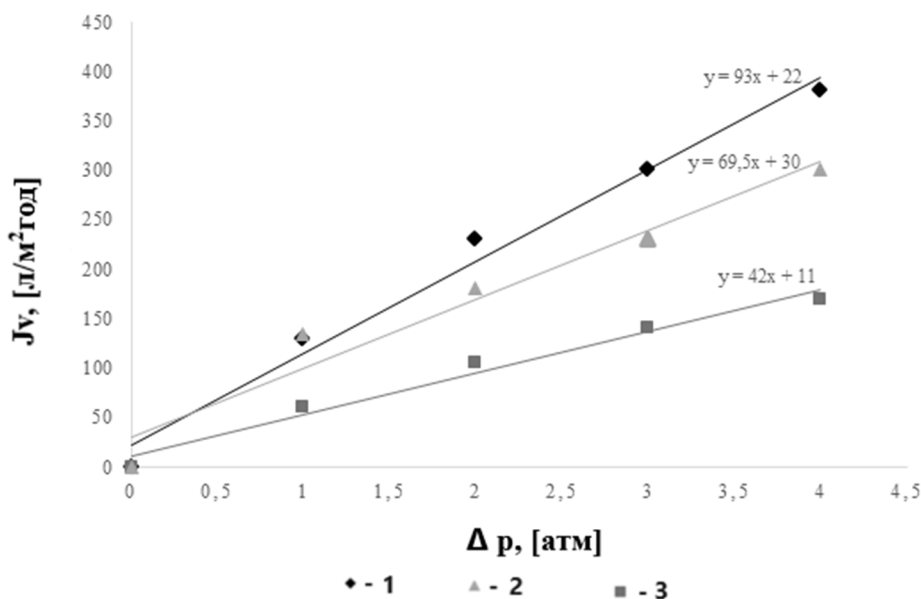


Рис. 6. Залежність об'ємного потоку (J_v) води через досліджені мембрани від прикладеного тиску (Δp): 1 – немодифікована ПВДФ мембрана; 2 – ПВДФ мембрана, модифікована ПЕІ із попереднім заповненням пор Тетронік® 701; 3 – ПВДФ мембрана, модифікована ПЕІ без попереднього заповнення пор

Стабільність шару прищепленого ПЕІ досліджували в процесі фільтрації води за різних значень рН. Як видно з рис. 7, після 5 циклів фільтрації об'ємний потік води через мембрану майже не змінюється, що свідчить про стабільність прищепленого шару. Процес ультрафільтрації проводили за сталого тиску, що становив 2 атм. Значення об'ємного потоку

зменшується з ростом рН середовища, що пояснюється протонуванням аміногруп ПЕІ в кислому середовищі і ще раз доводить ефективність прищеплення полікатіоніту.

Процес ультрафільтрації білкових молекул для їх очищення, концентрування або фракціонування має велике практичне значення [22–23]. У процесі мембранного

розділення білків відбувається їхня адсорбція на поверхні мембрани і в порах, що призводить до забруднення мембрани. Крім того, характерним явищем у процесі ультрафільтрації білкових молекул є формування гелевого шару із затриманих

білкових молекул на поверхні мембрани, що супроводжується досягненням так званого граничного потоку через мембрану та підвищенням коефіцієнту затримування за рахунок вторинної затримки утвореним гелевим шаром.

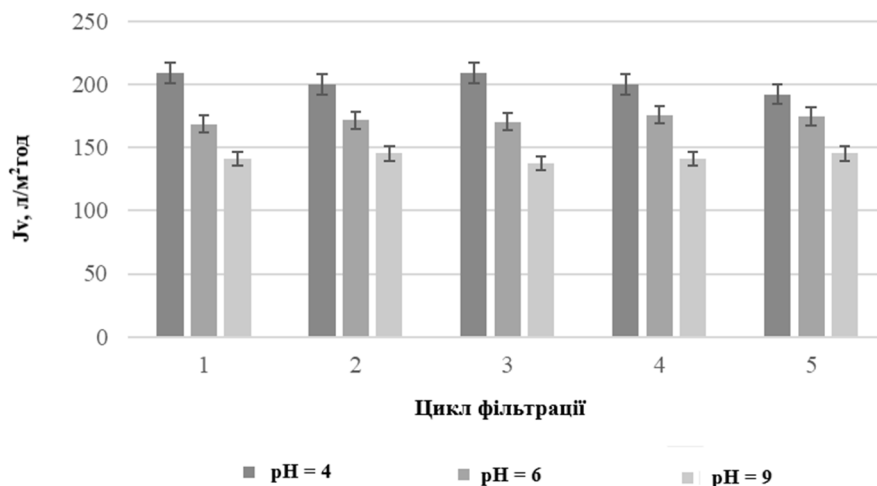


Рис. 7. Значення об'ємного потоку (J_v) води через ПВДФ мембрану, модифіковану ПЕІ із попереднім заповненням пор Тетронік® 701 у процесі 5 циклів ультрафільтрації ($\Delta p = 2$ атм) за різних значень рН

Мембрани, модифіковані поліетилен-іміном, досліджували у процесі ультрафільтрації розчинів білків різної молекулярної маси. ПЕІ є гідрофільною речовиною та має велику кількість аміногруп, що в свою чергу створюють на поверхні мембрани додатковий гідратний бар'єр та перешкоджають адгезивним взаємодіям білкових молекул з поверхнею мембрани. Як видно з рис. 8, найвищі значення об'ємного

потоку через мембрану спостерігаємо для лізоциму, оскільки він має найменшу молекулярну масу і легко проходить через пори мембрани. Це підтверджують дані коефіцієнтів затримування, наведені в таблиці. Значення граничного потоку не досягається, а отже, лізоцим не адсорбується на поверхні мембрани і не створює додаткового гідродинамічного опору в процесі фільтрації.

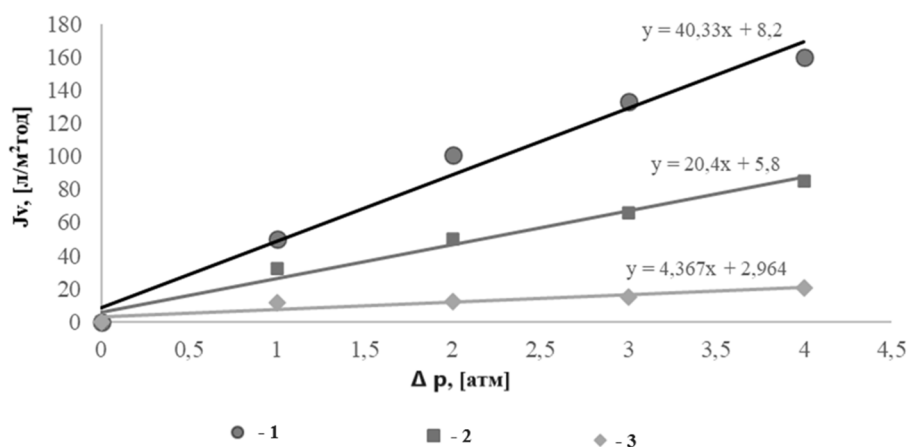


Рис. 8. Залежність об'ємного потоку (J_v) водних розчинів білків через ПВДФ мембрану, модифіковану ПЕІ із попереднім заповненням пор Тетронік® 701 від прикладеного тиску (Δp) для : 1 – 0.5 % водного розчину лізоциму; 2 – 0.5 % водного розчину БСА; 3 – 0.5 % водного розчину ліпази

Коефіцієнт затримання лізоциму дуже низький і становить біля 2 %, а також не збільшується зі збільшенням прикладеного тиску, що свідчить про відсутність вторинного затримання. Це також вказує на те, що після прищеплення ПЕІ до поверхні мембрани кількість водневих зв'язків між гідрофільними аміногрупами і молекулами води збільшується і утворюється міцніший гідратний шар на поверхні мембрани, який посилює відштовхування лізоциму і ускладнює його прикріплення до поверхні мембрани.

Ультрафільтрація БСА зазвичай характеризується високими значеннями коефіцієнта затримання, які за зростання тиску збільшуються за рахунок концентра-

ційної поляризації. Як видно з рис. 8, зі збільшенням робочого тиску об'ємний потік через мембрану зростає майже лінійно, а граничний потік за досліджених тисків не досягається, що свідчить про значне зниження впливу концентраційної поляризації. Коефіцієнт затримання БСА при цьому не залежить від прикладеного тиску. А отже, гідрофільність і висока густина заряду аміногруп ПЕІ посилюють гідратацію та заряд поверхні мембрани, створюючи міцний гідратний бар'єр. Тому молекули БСА, наближаючись до поверхні, не можуть адсорбуватися за рахунок зростання сил відштовхування між молекулами білка та шаром прищепленого ПЕІ [24].

Таблиця. Коефіцієнт затримання білків модифікованою ПВДФ мембраною із попереднім заповненням пор Тетронік® 701

Δp , атм	R , %		
	Лізоцим	БСА	Ліпаза
1.0	2.3±0.5	94.1±0.5	96.8±0.5
2.0	2.2±0.5	94.0±0.5	97.1±0.5
3.0	2.0±0.5	93.9±0.5	97.3±0.5
4.0	2.2±0.5	93.7±0.5	97.3±0.5

На відміну від молекули БСА, що має ізоелектричну точку в області рН 4.5–4.8, ізоелектрична точка ліпази дорівнює 6.8–7.0, а отже, у водному розчині за рН 7.0 молекула ліпази незаряджена і має найбільш глобулярну конформацію, що дозволяє їй проникати в пори мембрани та блокувати їх. Тому у процесі ультрафільтрації розчину ліпази спостерігаються найнижчі значення об'ємного потоку, граничний потік досягається уже за тиску 1 атм, що свідчить про формування гелевого шару на поверхні мембрани.

ВИСНОВКИ

З метою покращення транспортних властивостей ультрафільтраційних мембран розроблено методику модифікування полівініліденфлуоридних мембран поліетиленіміном із попереднім заповненням пор. Як заповнювач пор мембрани був обраний Тетронік® 701. При використанні заповнювача пор у процесі модифікування прищеплення ПЕІ відбувається тільки на поверхні мембрани, що збільшує гідрофілізацію її поверхні без втрати морфологічної структури.

Приєднання ПЕІ до поверхні мембрани підтверджено методом ІЧ спектроскопії. Для дослідження поверхневих властивостей мембрани використовували сканувальну електронну мікроскопію та метод ОВРК. Доведено, що поверхня модифікованої мембрани стає більш однорідною і пронизаною порами, що свідчить про приєднання ПЕІ на поверхні мембрани, а не в її порах. Модифікування ПВДФ мембрани ПЕІ приводить до гідрофілізації поверхні мембрани, про що свідчить зменшення кута змочування водою, гліцерином і метанолом. У процесі вивчення транспортних властивостей встановлено, що мембрани, у процесі модифікування яких використано Тетронік® 701, мають вищі значення об'ємного потоку, ніж мембрани, модифіковані без попереднього заповнення пор. Це свідчить, про те, що Тетронік® 701, дозволяє захистити пори мембрани від приєднання ПЕІ в процесі модифікування, не зменшуючи ефективний радіус пор модифікованої мембрани. Транспортні властивості модифікованої мембрани досліджували у процесі ультрафільтрації

водних розчинів білків різної молекулярної маси, а саме лізоциму, БСА та ліпази. Показано, що для модифікованих мембран характерне лінійне зростання об'ємного потоку за збільшення тиску. За тисків до 400 кПа граничний потік не досягається, що свідчить про зниження ефекту концентра-

ційної поляризації. Найвищі значення об'ємного потоку характерні для ультрафільтрації розчину лізоциму, для нього також характерні дуже низькі значення коефіцієнта затримування, що свідчить про відсутність вторинного затримування.

Modification of the surface of polyvinylidene fluoride membranes with polyethyleneimine

H.S. Bubela, V.V. Konovalova, I.S. Kolesnyk, A.F. Burban

National University of Kyiv-Mohyla Academy
2 Skovorody Str., Kyiv, 04070, Ukraine, v.konovalova@ukma.edu.ua

PVDF membranes are extensively applied in ultrafiltration processes of aqueous solutions of different chemical substances owing to its outstanding properties, such as high mechanical strength, thermal stability, and chemical resistance. However, hydrophobicity of this polymer largely limits the practical application of PVDF. Therefore, it is very important to develop methods of modifying the surface of PVDF membranes with the aim to improve their properties. Polyethyleneimine, as a modifying agent, has already been investigated for hydrophilization of the surface. However, the modification process leads to reduction of the volumetric flow and changes of the membrane selectivity because polymer is grafted not only to the surface, but also into the pores of the membranes, reducing their effective radius. Taking everything into account, this investigation is devoted to the development of a technique for surface modification of PVDF membranes with PEI (with pre-filling of pores) to improve their transport properties, at the same time preserving the morphology of the membrane and its characteristics. Nonionic surfactant Tetronic® 701 is used as a pore-filling agent. Commercial ultrafiltration PVDF membranes (with cut-off of 150 kDa) were firstly activated with a carbonate buffer, then the pores were filled with Tetronic® 701, further surface modification of membranes with PEI was performed. The modification process was confirmed by IR spectroscopy. The surface properties of the membranes were studied by scanning electron microscopy. The changes in the hydrophilicity of the modified membranes were studied by measuring the wetting angles of the membrane surface with water, glycerol, and diiodomethane. The transport properties of the membrane were experimentally studied in the process of ultrafiltration of aqueous protein solution (in particular, lysozyme, lipase, BSA); water permeability coefficients and protein rejection coefficients were determined. It was found that the usage of Tetronic® 701 during the membrane modification process allowed improving the water permeability coefficient compared to the membrane modified without pre-filling the pores; hydrophilization of the surface reduced the effect of concentration polarization.

Keywords: polyvinylidene fluoride membrane, polyethyleneimine, ultrafiltration, water permeability coefficient, concentration polarization

ЛІТЕРАТУРА

1. Kolesnyk I., Kujawa J., Bubela H. et. al. Photocatalytic properties of PVDF membranes modified with g-C₃N₄ in the process of Rhodamines decomposition // Sep. Purif. Technol. – 2020. – V. 250. – P. 117231.
2. Warsinger D.M., Chakraborty S., Towa E.W. et. al. A review of polymeric membranes and processes for potable water reuse // Prog. Polym. Sci. – 2018. – V. 81. – P. 209–237.
3. Bassyouni M., Abdel-Aziz M.H., Zoromba S. et al. A review of polymeric nanocomposite membranes for water purification // J. Ind. Eng. Chem. – 2019. – V. 73. – P. 19–46.
4. Subasi Y., Cicek B. Recent advances in hydrophilic modification of PVDF ultrafiltration membranes – a review: part I // Membr. Technol. – 2017. – V. 2017, N 10. – P. 7–12.
5. Subasi Y., Cicek B. Recent advances in hydrophilic modification of PVDF ultrafiltration membranes – a review: part II // Membr. Technol. – 2017. – V. 2017, N 11. – P. 5–11.

6. Zou L., Vidalis I., Steele D. et al. Surface hydrophilic modification of RO membranes by plasma polymerization for low organic fouling // *J. Membr. Sci.* – 2011. – V. 369, N 1–2. – P. 420–428.
7. Zhao G., Chen W.N. Design of poly(vinylidene fluoride)-g-p(hydroxyethyl methacrylate-co-N-isopropylacrylamide) membrane via surface modification for enhanced fouling resistance and release property // *Appl. Surf. Sci.* – 2017. – V. 398. – P. 103–115.
8. Remanan S., Das N.C. A unique microfiltration membranes derived from the poly(ethylene-co-methyl acrylate)/poly(vinylidene fluoride) (EMA/PVDF) biphasic blends and surface modification for antifouling application // *Polym. Test.* – 2019. – V. 79. – P. 106031.
9. Nayak K., Tripathi B.P. Molecularly grafted PVDF membranes with in-air superamphiphilicity and underwater superoleophobicity for oil/water separation // *Sep. Purif. Technol.* – 2021. – V. 259. – P. 118068.
10. Konovalova V., Kolesnyk I., Burban A. et al. Improvement of separation and transport performance of ultrafiltration membranes by magnetically active nanolayer // *Colloids Surf., A.* – 2019. – V. 569. – P. 67–77.
11. Kang G., Gao Y. Application and modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes – A review // *J. Membr. Sci.* – 2014. – V. 463. – P. 145–165.
12. Vitola G., Mazzei R., Fontananova E. et al. PVDF membrane biofunctionalization by chemical grafting // *J. Membr. Sci.* – 2015. – V. 476. – P. 483–489.
13. Zin G., Wu J., Rezzadori K. et al. Modification of hydrophobic commercial PVDF microfiltration membranes into superhydrophilic membranes by the mussel-inspired method with dopamine and polyethyleneimine // *Sep. Purif. Technol.* – 2019. – V. 212. – P. 641–649.
14. Shi H., Xue L., Gao A. et al. Fouling-resistant and adhesion-resistant surface modification of dual layer PVDF hollow fiber membrane by dopamine and quaternary polyethyleneimine // *J. Membr. Sci.* – 2016. – V. 498. – P. 39–47.
15. Liu C., Wu L., Zhang C. et al. Surface hydrophilic modification of PVDF membrane by trace amounts of tannin and polyethyleneimine // *Appl. Surf. Sci.* – 2018. – V. 457. – P. 695–704.
16. Zeng X., Lin J., Cai W. et al. Fabrication of superhydrophilic PVDF membranes by one-step modification with eco-friendly phytic acid and polyethyleneimine complex for oil-in-water emulsion separation // *Chemosphere.* – 2021. – V. 264, N 1. – P. 128235.
17. Wang X., Wang Z., Cao Y. et al. Tethering of hyperbranched polyols using PEI as a building block to synthesize antifouling PVDF membranes // *Appl. Surf. Chem.* – 2017. – V. 419. – P. 546–556.
18. Коновалова В.В., Колесник І.С., Бурбан А.Ф., Царик С.М. Модифікування полівініліденфлуоридних мембран наночастинками магнетиту // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* – 2018. – Т. 9, № 3. – С. 203–211.
19. Cartera B.M., Sengupta A., Qian X. et al. Controlling external versus internal pore modification of ultrafiltration membranes using surface-initiated AGET-ATPR // *J. Membr. Sci.* – 2018. – V. 554. – P. 109–116.
20. Konovalova V., Nigmatullin R., Pobigay G. Development of antimicrobial membranes via the surface tethering of chitosan // *J. Appl. Polymer Sci.* – 2009. – V. 111, N 4. – P. 1697–1705.
21. Law K.Y., Zhao H. Determination of solid surface tension by contact angle // *Surface Wetting.* – 2016. – P. 135–148.
22. Marson G.V., Lacour S., Hubinger M.D. et al. Serial fractionation of spent brewer's yeast protein hydrolysate by ultrafiltration: A peptide-rich product with low RNA content // *J. Food Eng.* – 2022. – V. 312. – P. 110737.
23. Penaranda-Lopez A.L., Brito-de la Fuente E., Torrestiana-Sanchez B. Fractionation of hydrolysates from concentrated lecithin free egg yolk protein dispersions by ultrafiltration // *Food Bioprod. Process.* – 2020. – V. 123. – P. 209.
24. Wei Q., Wu C., Zhang J., Cui Z. et al. Fabrication of surface microstructure for the ultrafiltration membrane-based on “active-passive” synergistic antifouling and its antifouling mechanism of protein // *React. Funct. Polym.* – 2021. – V. 169. – P. 105068.

REFERENCES

1. Kolesnyk I., Kujawa J., Bubela H., Konovalova V., Burban A., Cyganiuk A., Kujawski W. Photocatalytic properties of PVDF membranes modified with g-C₃N₄ in the process of Rhodamines decomposition. *Sep. Purif. Technol.* 2020. **250**: 117231.
2. Warsinger D.M., Chakraborty S., Towa E.W., Plumlee M.H., Bellona C., Loutatidou S., Karimi L., Mikelonis A.M., Achilli A., Ghassemi A., Padhye L.P., Snyder S.A., Curcio S., Vecitis C.D., Arafat H.A.,

- Lienhard J.H. A review of polymeric membranes and processes for potable water reuse. *Prog. Polym. Sci.* 2018. **81**: 209.
3. Bassyouni M., Abdel-Aziz M.H., Zoromba S., Abdel-Hamid S.M., Drioli E. A review of polymeric nanocomposite membranes for water purification. *J. Ind. Eng. Chem.* 2019. **73**: 19.
4. Subasi Y., Cicek B. Recent advances in hydrophilic modification of PVDF ultrafiltration membranes – a review: part I. *Membr. Technol.* 2017. **2017**(10): 7.
5. Subasi Y., Cicek B. Recent advances in hydrophilic modification of PVDF ultrafiltration membranes – a review: part II. *Membr. Technol.* 2017. **2017**(11): 5.
6. Zou L., Vidalis I., Steele D., Michelmore A., Low S.P., Verberk J.Q. Surface hydrophilic modification of RO membranes by plasma polymerization for low organic fouling. *J. Membr. Sci.* 2011. **369**(1–2): 420.
7. Zhao G., Chen W.N. Design of poly(vinylidene fluoride)-g-p(hydroxyethyl methacrylate-co-N-isopropylacrylamide) membrane via surface modification for enhanced fouling resistance and release property. *Appl. Surf. Sci.* 2017. **398**: 103.
8. Remanan S., Das N.C. A unique microfiltration membranes derived from the poly(ethylene-co-methyl acrylate)/poly(vinylidene fluoride) (EMA/PVDF) biphasic blends and surface modification for antifouling application. *Polym. Test.* 2019. **79**: 106031.
9. Nayak K., Tripath B.P. Molecularly grafted PVDF membranes with in-air superamphiphilicity and underwater superoleophobicity for oil/water separation. *Sep. Purif. Technol.* 2021. **259**: 118068.
10. Konovalova V., Kolesnyk I., Burban A., Kujawski W., Knozowska K., Kujawa J. Improvement of separation and transport performance of ultrafiltration membranes by magnetically active nanolayer. *Colloids Surf., A.* 2019. **569**(20): 67.
11. Kang G., Gao Y. Application and modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes – A review. *J. Membr. Sci.* 2014. **463**: 145.
12. Vitola G., Mazzei R., Fontananova E., Giorno L. PVDF membrane biofunctionalization by chemical grafting. *J. Membr. Sci.* 2015. **476**: 483.
13. Zin G., Wu J., Rezzadori K., Petrus J.C., Di Luccio M., Li Q. Modification of hydrophobic commercial PVDF microfiltration membranes into superhydrophilic membranes by the mussel-inspired method with dopamine and polyethyleneimine. *Sep. Purif. Technol.* 2019. **212**: 641.
14. Shi H., Xue L., Gao A., Fu Y., Zhou Q., Zhu L. Fouling-resistant and adhesion-resistant surface modification of dual layer PVDF hollow fiber membrane by dopamine and quaternary polyethyleneimine. *J. Membr. Sci.* 2016. **498**: 39.
15. Liu C., Wu L., Zhang C., Chen W., Luo S. Surface hydrophilic modification of PVDF membrane by trace amounts of tannin and polyethyleneimine. *Appl. Surf. Sci.* 2018. **457**: 695.
16. Zeng X., Lin J., Cai W., Lu Q., Fu S., Li J., Yan X., Wen X., Zhou C., Zhang M. Fabrication of superhydrophilic PVDF membranes by one-step modification with eco-friendly phytic acid and polyethyleneimine complex for oil-in-water emulsion separation. *Chemosphere.* 2021. **264**(1): 128235.
17. Wang X., Wang Z., Wang Z., Cao Y., Meng J. Tethering of hyperbranched polyols using PEI as a building block to synthesize antifouling PVDF membranes. *Appl. Surf. Chem.* 2017. **419**: 546.
18. Konovalova V.V., Kolesnyk I.S., Ivanenko O.I., Burban A.F., Tsaryk S.M. Modification of polyvinylidene fluoride membranes with magnetite nanoparticles. *Him. Fiz. Technol. Poverhni.* 2018. **9**(3): 203. [in Ukrainian].
19. Cartera B.M., Sengupta A., Qian X., Ulbricht M., Wickramasinghe S. R. Controlling external versus internal pore modification of ultrafiltration membranes using surface-initiated AGET-ATPR. *J. Membr. Sci.* 2018. **554**: 109.
20. Konovalova V., Nigmatullin R., Pobigay G. Development of antimicrobial membranes via the surface tethering of chitosan. *J. Appl. Polym. Sci.* 2009. **111**(4): 1697.
21. Law K.Y., Zhao H. Determination of solid surface tension by contact angle. In: *Surface Wetting*. (Springer International Publishing, 2016). P. 135.
22. Marson G.V., Lacour S., Hubinger M.D., Belleville M.-P. Serial fractionation of spent brewer's yeast protein hydrolysate by ultrafiltration: A peptide-rich product with low RNA content. *J. Food Eng.* 2022. **312**: 110737.
23. Penaranda-Lopez A.L., Brito-de la Fuente E., Torrestiana-Sanchez B. Fractionation of hydrolysates from concentrated lecithin free egg yolk protein dispersions by ultrafiltration. *Food Bioprod. Process.* 2020. **123**: 209.
24. Wei Q., Wu C., Zhang J., Cui Z., Jiang T. Fabrication of surface microstructure for the ultrafiltration membrane-based on “active-passive” synergistic antifouling and its antifouling mechanism of protein. *React. Funct. Polym.* 2021. **169**: 105068.

Надійшла 22.09.2021, прийнята 03.03.2022