

ОДЕРЖАННЯ ЦЕЛЮЛОЗНИХ МЕМБРАН З ФУНКЦІЄЮ ТЕРМОЧУТЛИВОСТІ ШЛЯХОМ МОДИФІКУВАННЯ ПОЛІЗОПРОПІЛАКРИЛАМІДОМ

Розроблено метод модифікування промислових целюлозних мембран поліізопропілакриламідом з метою надання їм чутливості до зміни температури оточуючого середовища. Реакцію прищепленої кополімеризації на поверхні целюлозних мембран проводили з використанням ініціюючої окисно-відновної системи реактив Фентона – целюлоза. Досліджено транспортні та розділювальні характеристики одержаних зразків і вивчено їх залежність від зміни температури. Показано чітку зміну характеристик в інтервалі температур 30–35°C, що відповідає фазовому переходу поліізопропілакриламиду.

Вступ

Полімерні матеріали з контрольованими та регульованими властивостями є темою найновіших розробок науковців всього світу протягом останніх років. Можливість створювати матеріали, які за своєю здатністю реагувати на зміну навколишнього середовища наближаються до високорозвинених природних систем, є пріоритетом, зокрема, в сучасній біомедичній технології, фармації, трансплантології тощо [1–3]. Використання при цьому так званих «розумних» (англ. «smart») полімерів відкриває абсолютно нові функціональні можливості давно відомих матеріалів і процесів. Такі полімери характеризуються змінами властивостей включно з можливими оборотними фазовими переходами, що зумовлюють зміни гідрофільно-гідрофобного балансу, конформації макромолекул, поверхневої енергії полімеру, які відбуваються у відповідь на незначні зміни зовнішніх факторів (температури, рН, рівня освітленості, електромагнітних полів тощо) [4–5].

Полі-N-ізопропілакриламід (ППААм) є одним з найпоширеніших термочутливих полімерів з достатньо вивченим механізмом реакції-відповіді на температурний подразник. Особлива науково-практична цінність ППААм полягає в тому, що фазовий перехід цього полімера від розчинної гідрофільної форми до нерозчинної гідрофобної відбувається в інтервалі температур 31–35°C [4–5]. Ці значення температури є близькими до фізіологічних, властивих більшості живих організмів і зокрема людині. Такі особливості ППААм відкривають практично необмежені можливості його використання для створення «розумних» матеріалів, які поводитимуться подібно до живих біологічних систем.

Найпоширенішим і одним з універсальних полімерних матеріалів природного походження є целюлоза. При цьому целюлозні мембрани залишаються серед найбільш використовуваних, особливо в процесах, що супроводжуються контактуванням з біологічними об'єктами. Ймовірно, що модифікування целюлозних мембран ізопропілакриламідом створить передумови для вирішення одного з основних завдань мембранології – надання мембранам чітко контрольованих та регульованих властивостей. Такі мембрани матимуть здатність проявляти абсолютно різні властивості у широкому діапазоні залежно від зовнішніх температурних подразників. Отже, для одержання таких мембран нами було запропоновано метод модифікування промислових целюлозних мембран методом прищепленої радикальної кополімеризації термочутливого полімеру поліізопропілакриламиду.

Метою роботи є отримання модифікованих поліізопропілакриламідом целюлозних мембран здатних до значних змін їхніх характеристик у відповідь на незначні зміни температури зовнішнього середовища.

Методи і матеріали

Було використано мембрани з різним розміром пор марок C005F, UC010T, UC030T (Microdyn Nadir), що мають cut-off (молекулярно-масове відсікання) 5000, 10000, та 30000 Da, відповідно.

Для отримання термочутливого прищепленого полімеру було використано мономер N-ізопропілакриламід (ІПААм) (Sigma-Aldrich, Німеччина), який додатково очищували шляхом перекристалізації в гексані (класу ХЧ).

Для приготування реактива Фентона було використано сіль Мора (класу ХЧ) та пероксид водню (35 %, класу ХЧ).

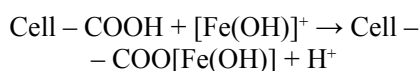
Для визначення коефіцієнта затримування мембран використовували 0,3 %-ні водні розчини поліетиленгліколю (ПЕГ) з молекулярною масою (ММ) 1500, 4000, 10000, 20000 Da (Fluca).

Для визначення розділювальних характеристик мембран використовували циліндричну комірку непроточкового типу Amicon 8200 (виробництво Millipore, США).

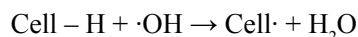
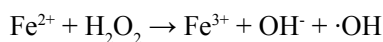
Модифікування целюлозних мембран ППААм

Прищеплену кополімеризацію ізопропілакриламід у водному середовищі за температури 25°C. Процес ініціювання проводили в 3 стадії з використанням реактиву Фентона. Зразок занурювали в 0,125 М розчин солі Мора і витримували в ньому протягом 10 хв, після чого промивали протягом 3–4 хв у дистильованій воді кімнатної температури. Далі мембрану на 25 хв занурювали в 1,4 М розчин пероксиду водню для окиснення йонів двовалентного заліза до стану Fe^{3+} . Після цього мембрани протягом 5 хв промивали в дистильованій воді за температури 5–10°C. Промиті зразки занурювали в розчин мономера, який містив 0,05 М солі Мора, і витримували за температури 25°C. Для модифікування використовували розчини мономера з концентрацією від 0,05 М до 0,2 М. Тривалість модифікування становила 24 год. Процес прищеплення ланцюгів поліізопропілакриламід (ППААм) відбувається за схемою:

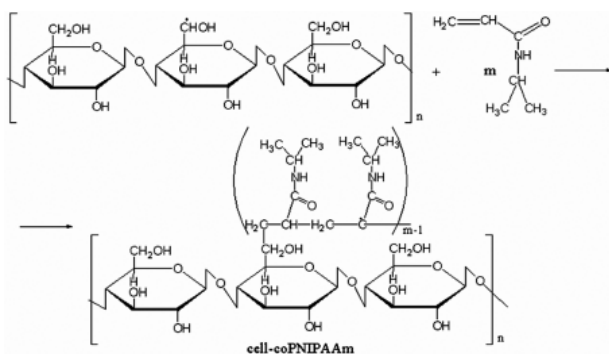
1. Сорбція йонів Fe^{2+} на поверхні целюлозної мембрани:



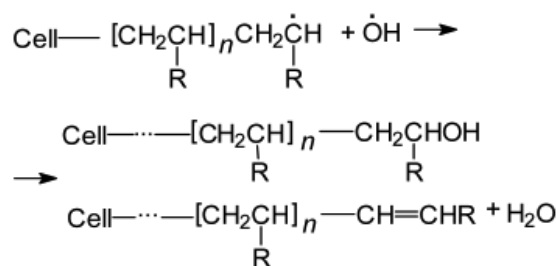
2. Ініціювання:



3. Зростання ланцюга:



4. Обрив ланцюга:



ІЧ-спектроскопія

Дослідження поверхневих шарів зразків мембран до і після модифікування ППААм проводили з використанням спектрометра Tensor 37 BRUKER методом багаторазового порушеного повного відбиття.

Вимірювання ζ -потенціалу

Дослідження поверхневого заряду модифікованих зразків мембран проводили за допомогою електрокінетичного аналізатора ЕКА (Anton Paar GmbH) у присутності електроліту KCl концентрацією 0,001 М.

Експериментальна частина

Вплив модифікування мембран полімерами на їхні транспортні та розділювальні характеристики описані в багатьох працях [6, 7]. Відомо, що прищеплення полімерних ланцюгів зумовлює зменшення ефективного радіуса пор або часткове чи повне їх стеричне перекривання [7]. Це призводить до зміни продуктивності та селективності модифікованих мембран. Таким чином, дослідження таких змін дає можливість опосередковано оцінювати кількість прищепленого полімеру та ефективність модифікування. Як показало дослідження, прищеплення ППААм призводить до зменшення продуктивності модифікованих зразків та підвищення їхньої селективності відносно ПЕГ різних молекулярних мас. Причому збільшення концентрації мономера в модифікувальному розчині веде до суттєвого зниження водопроникності (J_v) модифікованих зразків, що показано на рис. 1 для різних типів мембран.

Як видно з рис. 1, вплив концентрації модифікувального розчину на ефективність модифікування мембран є досить суттєвим. У трьох типах мембран з різним розміром пор ефективність прищеплення ППААм при кожній концентрації є практично однаковою, за винятком найменшої концентрації 0,05 моль/л, при якій найбільш ефективно модифікуються мембрани типу UC030T. Подальше підвищення концентрації мономера в модифікувальному розчині, судячи з діаграми, не є доцільним, оскільки воно веде до суттєвого зменшення розміру пор

мембран і, відповідно, подальшого зниження продуктивності. Проте для подальших досліджень було використано зразки мембран, модифікованих 0,2 М розчином ППАм, на яких прищеплення відбулося найбільш ефективно.

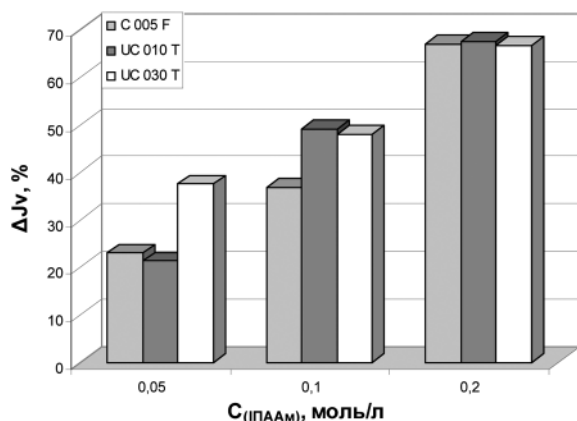


Рис. 1. Зниження водопроникності целюлозних мембран після модифікування ППАм різної концентрації

Присутність ланцюгів ППАм на поверхні модифікованих зразків була підтверджена шляхом порівняння ІЧ-спектрів целюлозних мембран до і після модифікування. Отримані результати представлені на рис. 2.

Як видно з рис. 2, на спектрі модифікованого зразка (2) при 1552 см^{-1} з'являється нова смуга поглинання, яка очевидно відповідає коливанням в ділянці Амід II. Для ППАм це відповідає деформаційним коливанням амідної групи

$\delta(\text{N-H})$ (коливання Амід I потрапляють в ділянку 1730 см^{-1}). Смуга поглинання в ділянці 1638 см^{-1} відповідає валентним коливанням карбонільної групи C=O . У випадку спектра 1 для немодифікованої целюлозної мембрани поглинання в цій ділянці можна пов'язати з наявністю залишкових ацетатних груп, які завжди присутні у таких зразках, що пов'язано зі способом одержання мембран на основі регенованої целюлози. Посилення інтенсивності смуги поглинання при 1638 см^{-1} відповідає появі додаткових карбонільних груп, які належать акриламідним залишкам прищепленого ППАм.

З огляду на термосенситивні властивості ППАм особливістю змін основних характеристик модифікованих ним целюлозних мембран ймовірно повинна бути їх чутливість до величини температури розчину. Результати, одержані при вимірюванні продуктивності модифікованих зразків целюлозних мембран типу UC010T залежно від робочої температури, представлено на рис. 3.

Наведені дані свідчать про те, що зі зростанням концентрації ППАм у розчині модифікування вплив температури на водопроникність модифікованих мембран проявляється більш виразно. Так, при концентрації 0,15 та 0,2 М ППАм спостерігається різке зростання продуктивності мембран при підвищенні температури $>30^\circ\text{C}$, що відповідає фазовому переходу ППАм і, відповідно, зміні конформації його макромолекул, прищеплених на поверхні (рис. 4).

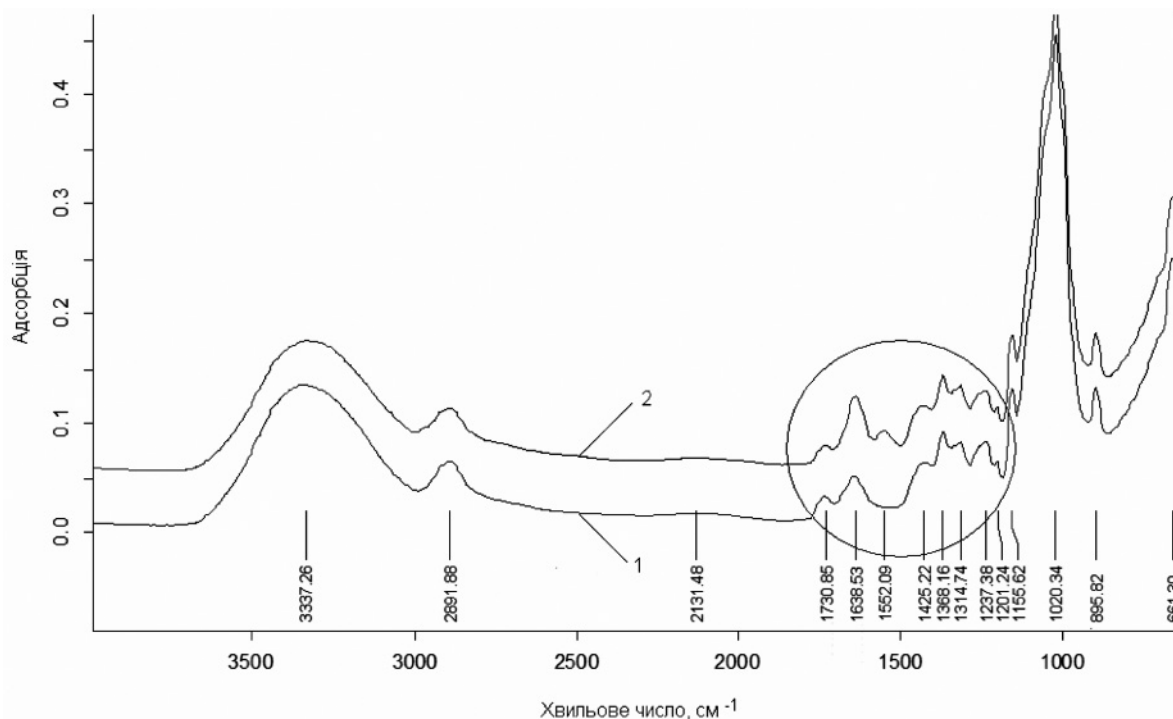


Рис. 2. ІЧ-спектри: 1 – мембрана UC010T до модифікування; 2 – мембрана UC010T після модифікування ($C_{\text{ППАм}} = 0,2\text{ М}$)

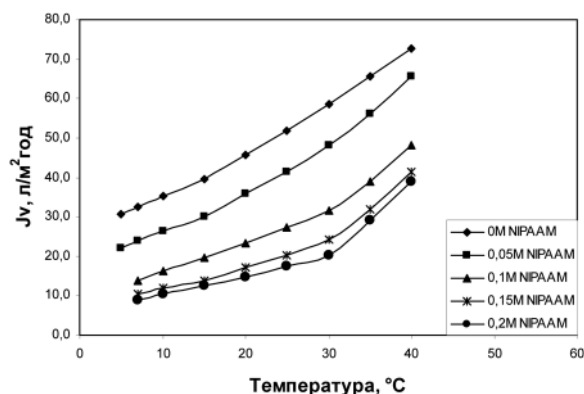


Рис. 3. Залежність величини об'ємного потоку води від робочої температури. Мембрана UC010T. $\Delta P = 0,2$ МПа

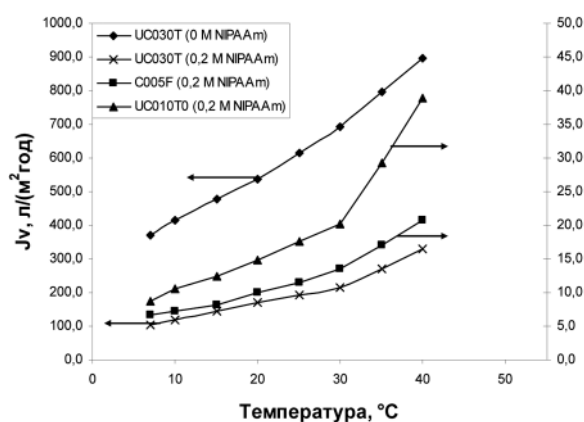
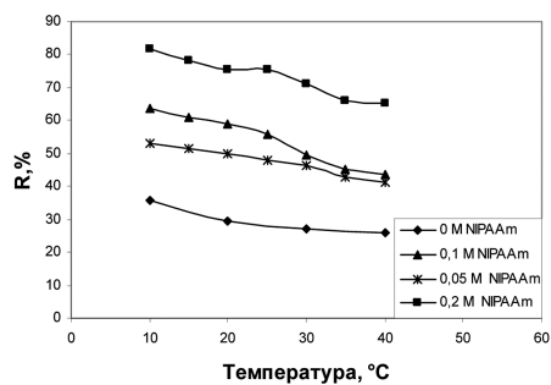


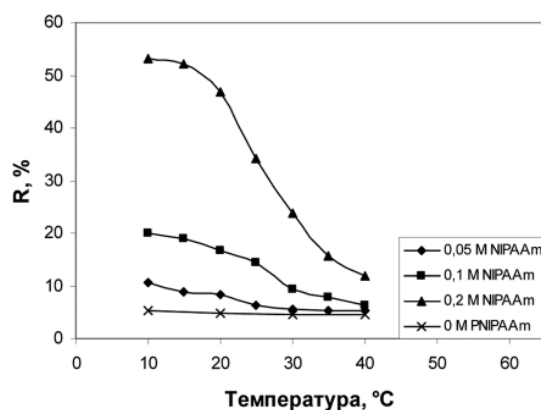
Рис. 4. Залежність величини об'ємного потоку води від робочої температури для різних типів мембран. $\Delta P = 0,2$ МПа

Представлені залежності показують, що у всіх типів мембран в інтервалі температур 30–40°C спостерігається суттєве зростання величини об'ємного потоку води. Як і в попередньому випадку, цей процес можна пояснити зміною конформації макромолекул прищепленого ППААм – від розгорнутої до щільно скрученої, яка відбувається саме в цьому температурному інтервалі. Проте в мембранах різних марок це явище проявляється з різною інтенсивністю. У мембран типу UC030T при підвищенні температури понад 30°C продуктивність зростає більш плавно порівняно з вузькопористими мембранами. Ймовірно, це можна пояснити тим, що в цьому випадку довжини прищеплених ланцюгів ППААм не є настільки значними порівняно з розміром пор, щоб викликати суттєві зміни величини об'ємного потоку при зміні температури в досліджуваному інтервалі.

Підтвердження впливу температурного фактора на властивості модифікованих мембран було проведено за допомогою дослідження затримання ПЕГ з різними молекулярними масами. Результати, отримані для двох типів мембран, представлені на рис. 5.



а



б

Рис. 5. Залежність коефіцієнта затримання ПЕГ зразків целюлозних мембран, модифікованих розчинами ППААм різних концентрацій, від робочої температури: мембрана UC010T, $MM_{\text{ПЕГ}} 1500$ Da (а); UC030T, $MM_{\text{ПЕГ}} 20000$ Da (б).

Як видно з наведених графіків, вплив температурного фактора при зміні коефіцієнта затримання виразніше проявляється у мембран зі значенням cut-off 30 kDa. В цьому випадку спостерігається стрибкоподібне зниження селективності на 30 % при підвищенні робочої температури від 20 до 35°C у зразка, модифікованого 0,2 М розчином ППААм, і дещо менші перепади кривих у зразків, модифікованих розчинами ППААм нижчої концентрації. Це можна пов'язати з ймовірним збільшенням щільності та довжини прищеплених ланцюгів ППААм у порах мембрани при підвищенні концентрації модифікувального розчину, що проявляється в різкій зміні селективності при зміні їх конформації у відповідь на підвищення температури. У мембранах з меншим розміром пор і, відповідно, нижчим значенням cut-off можливість конформаційних змін для щільно розташованих полімерних ланцюгів знижується, хоча їхній вплив на коефіцієнт затримання ПЕГ залишається досить високим і зростає більше, як на 75% у зразків, модифікованих 0,2 М розчином ППААм. Тому криві, які відображають залежність коефіцієнта затримання у цього типу мембран від робочої температури

ри, характеризуються більш плавним переходом в інтервалі температур 20–35°C.

У табл. 1. наведено результати, одержані при дослідженні поверхневого заряду зразків целюлозних мембран до і після модифікування ПІПААм. Наявність амідних груп у макромолекулі ПІПААм зумовлює появу слабого позитивного заряду або спричиняє нейтралізацію негативного заряду поверхні, на якій відбувається прищеплення ПІПААм.

Таблиця 1. ζ -потенціал поверхні мембран UC030T до та після модифікування ПІПААм

№ мембрани	Концентрація ПІПААм в модифікувальному розчині, моль/л	ζ -потенціал поверхні, мВ
1	0	-9,974±0,46
2	0,5	-5,586±0,64
3	0,1	-3,585±0,65
4	0,2	-2,14±0,28

Часткова нейтралізація негативного заряду поверхні целюлозних мембран внаслідок їх модифікування ПІПААм підтверджена результатами, наведеними в табл. 1. Так, зміна ζ -потенціалу від -9,974 мВ у немодифікованого зразка до

-2,14 мВ у зразка, модифікованого 0,2М розчином ПІПААм, може свідчити про появу амідних груп прищепленого ПІПААм зі слабким позитивним зарядом.

Висновки

Розроблено методику модифікування промислових целюлозних мембран C005F, UC010T, UC030T термочутливим полімером поліізопротілакриламідом методом радикальної прищепленої кополімеризації з використанням реактива Фентона. Встановлено, що оптимальними умовами модифікування є концентрація модифікувального розчину 0,2 М та тривалість модифікування 24 год. Показано, що властивості модифікованих зразків специфічно залежать від температури і особливо виразно їх зміна проявляється в інтервалі температур 25–35°C, що відповідає фазовому переходу поліізопротілакриламід. Крім того встановлено, що термосенситивні властивості модифікованих зразків по-різному проявляються у мембран з різним розміром пор, що пояснюється різними можливостями конфірмаційних змін макромолекул ПІПААм в об'ємі пор та на поверхні мембран.

- Gray N. Bergbreiter Applications of Polymeric Smart Materials to Environmental Problems / N. Gray, E. David // *Environmental Health Perspectives*. – 1997. – V. 105. – P. 55–63.
- Marek W. Urban Intelligent Polymeric Coatings; Current and Future Advances / W. Marek // *J. of Macromol. Sci., Part C: Polymer Reviews*. – 2006. – V. 46. – P. 329–339.
- Lalwani A. Pulsatile Drug Delivery Systems / A. Lalwani, D. D. Santani // *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences*. – 2007. – V. 69 (4). – P. 489–497.
- Aguilar M. R. Román Smart Polymers and Their Applications as Biomaterials / M. R. Aguilar, C. Elvira, A. Gallardo, B. Vázquez, J. S. // *Topics in Tissue Engineering*. – 2007. – V. 3. – P. 3–30.
- Zhang X.-Z. Temperature-Sensitive Poly (N-isopropylacrylamide) / Poly (Ethylene Glycol) Diacrylate Hydrogel Microspheres / X.-Z. Zhang, C.-C. Chu // *Am. J. Drug. Deliv.* – 2005. – V. 3(1). – P. 55–65.
- Xu Z. Microporous polypropylene hollow fiber membrane. Part I. surface modification by the graft polymerization of acrylic acid / Z. Xu, J. Wang, L. Shen, D. Y. Men // *J. Polym. Sci.* – 2002. – V. 196. – P. 221–229.
- Побігай Г. А. Модифікування ацетатцелюлозних мембран та вивчення їх антибактеріальних властивостей / Г. А. Побігай, В. В. Коновалова, А. Ф. Бурбан, М. Т. Брик // *Полімерний журнал*. – 2005. – Т. 127. № 4. – С. 236–241.

O. Chyketa, G. Pobigay, V. Konovalova, A. Burban

PRODUCTION OF TERMOSENSITIVE CELLULOSE MEMBRANES BY MODIFICATION WITH POLYISOPROPYLACRYLAMIDE

A new method of modification of cellulose membranes with polyisopropylacrylamide has been developed. The main property of such membranes is their termosensitivity. Grafted copolymerization on cellulose surface was held using red-ox system Fenton's reagent-cellulose. Transport and rejection properties of modified samples were investigated and their dependence on temperature variations was studied. Sharp changes of main properties were shown on temperature interval 30–35°C, which corresponds to phase transition of polyisopropylacrylamide.