

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Києво-Могилянська академія»
Факультет природничих наук
Кафедра хімії

Кваліфікаційна робота
освітній ступінь - бакалавр

на тему: «МОДИФІКУВАННЯ ПОЛІЕТАРСУЛЬФОНОВИХ МЕМБРАН
ДОПАМІНОМ ТА ПОЛІАКРИЛОВОЮ КИСЛОТОЮ»

Виконала: студентка 4-го року
навчання,

Спеціальності 102-Хімія

Антоненко Вікторія Василівна

Науковий керівник: Коновалова В. В.

Кандидат технічних наук, старший
науковий співробітник

Рецензент Іваненко О. І.

(прізвище і підпис)

Кваліфікаційна робота захищена

з оцінкою «Відмінно (90)»

Секретар ЕК: Колесник І.С.

«14» червня 2021 р.

Київ 2021

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Києво-Могилянська академія»
Факультет природничих наук
Кафедра хімії

Кваліфікаційна робота
освітній ступінь - бакалавр

на тему: **«МОДИФІКУВАННЯ ПОЛІТЕТЕРСУЛЬФОНОВИХ МЕМБРАН
ДОПАМІНОМ ТА ПОЛІАКРИЛОВОЮ КИСЛОТОЮ»**

Виконала: студентка 4-го року
навчання,

Спеціальності 102-Хімія

Антоненко Вікторія Василівна

Науковий керівник: Коновалова В. В.

Кандидат технічних наук, старший
науковий співробітник

Рецензент Іваненко О. І.

(прізвище і підпис)

Кваліфікаційна робота захищена

з оцінкою « _____ »

Секретар ЕК: Колесник І.С.

« ____ » _____ 2021 р.

Київ 2021

ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	6
1.1 Процес ультрафільтрації	6
1.2 Мембрани для ультрафільтрації	7
1.3 Параметри ультрафільтраційних мембран	9
1.3.1 Гідрофільність/гідрофобність мембран	9
1.3.2 Пористість.....	9
1.3.3 Шорсткість поверхні.....	10
1.3.4 Заряд поверхні	11
1.4 Явище концентраційної поляризації.....	12
1.5 Модифікування ультрафільтраційних мембран	14
1.5.1 Фізична модифікація	16
1.5.2 Хімічна модифікація.....	18
РОЗДІЛ 2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	20
2.1 Реактиви та матеріали.....	20
2.2 Методика модифікування поліетерсульфонової мембрани	21
2.3 Метод ІЧ-спектроскопії для дослідження поверхні мембрани	22
2.4 Методика визначення транспортних характеристик мембран.....	22
2.5 Метод УФ спектроскопії для визначення коефіцієнту затримування.....	23
РОЗДІЛ 3 АНАЛІЗ ТА УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ...	25
3.1 Підтвердження модифікації поліетерсульфонової мембрани	25
3.2 Ультрафільтраційне дослідження мембран.....	29
3.2.1 Дослідження водопроникності модифікованої мембрани.....	31
3.2.2 Ультрафільтрація полівінілпіролідону: вплив тиску та рН середовища на об'ємний потік.....	34
3.2.3 Ультрафільтрація полівінілпіролідону: вплив концентрації на об'ємний потік.....	35
3.2.4 Ультрафільтрація полівінілпіролідону: селективність мембрани	36
3.2.5 Ультрафільтрація бичачого сироваткового альбуміну: продуктивність мембрани.....	37
3.2.6 Ультрафільтрація бичачого сироваткового альбуміну: селективність мембрани.....	40

ВИСНОВКИ.....	44
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	46

ВСТУП

Постійне використання водних ресурсів є невід'ємною частиною розвитку суспільства, тому однією з найпоширеніших проблем сьогодення є обмежений доступ до чистої прісної води. Ця проблема спричинена потраплянням стічних вод у моря та річки без необхідної обробки для зменшення вмісту забруднень, які спричиняють негативний вплив на здоров'я людини та довкілля.

Через стрімкий розвиток промисловості та дефіцит водних ресурсів проводиться велика кількість досліджень спрямованих на очищення стічних вод та можливість їх повторного використання. Найбільш перспективним та зручним методам очистки води для промислових підприємств є ультрафільтрація, завдяки компактності фільтраційних установок, а також простоті у роботі та обслуговуванні. Проте процес ультрафільтрації речовин різної хімічної природи супроводжується явищем концентраційної поляризації [1, 2], що є основною причиною зниження об'ємного потоку мембран та їх забруднення.

Забруднення поверхні мембрани є серйозною перешкодою для застосування процесу фільтрації у виробництві питної води та відновлення стічних вод [3]. Для усунення проблеми обростання ультрафільтраційних мембран інтенсивно застосовують модифікацію поверхні за допомогою різних методів [3 - 5].

Актуальність цієї роботи полягає у розробці нового підходу модифікування поліетерсульфонових мембран допаміном та поліакриловою кислотою для зменшення ефекту концентраційної поляризації, що призведе до покращення транспортних властивостей ультрафільтраційних мембран.

Метою роботи є розробка методики модифікування промислових поліетерсульфонових УФ мембран та дослідження їх поверхневих та транспортних властивостей.

Для досягнення мети були поставлені такі завдання:

- Розробити та відпрацювати методику модифікування промислової поліетерсульфонової мембрани PES050 допаміном та поліакриловою кислотою.
- Підтвердити появу нових функціональних груп на поверхні модифікованих мембран методом ІЧ- спектроскопії.
- Дослідити транспортні властивості модифікованих мембран в процесі ультрафільтрації речовин різної хімічної природи, а саме розчинів полімерів ПВП та БСА.

Об'єктом дослідження є процеси масоперенесення в ультрафільтраційних мембранах.

Предметом дослідження є транспортні характеристики немодифікованих та модифікованих допаміном та ПАК промислових поліетерсульфонових мембран.

РОЗДІЛ 1

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Процес ультрафільтрації

Баромембранні процеси застосовують з метою концентрування, розділення, фракціонування розчинених речовин та колоїдів, а також для очищення водних розчинів. Для процесів баромембранного розділення розчинів необхідні напівпроникна мембрана, яка спроможна затримувати тверді частинки та розчиненні сполуки з високою молекулярною масою і пропускати воду та розчинені речовини з низькою молекулярною масою, і підтримування різниці тисків по обидві її сторони.

Відповідно до макроскопічної структури мембрани, обирають необхідний для ефективного розділення робочий тиск, чим менший розмір пор, тим більший тиск потрібно прикласти. Згідно цієї залежності розрізняють мікрофільтрацію, ультрафільтрацію, нанофільтрацію та зворотній осмос. Ультрафільтрація є баромембранним процесом, для якого характерне використання мембран з розміром пор 3-100 нм та робочого тиску 0,1-2,0 МПа [6 - 9].

В процесі ультрафільтрації проходження розчинених речовин крізь мембрану є досить утруднене на відміну від проходження розчинника. Причинами такої поведінки є: а) адсорбція на поверхні та в порах мембрани (первинна адсорбція); б) утримування всередині пор або вихід із них (блокування); в) механічне утримування на верхній частині фільтра (просіювання). Первинну адсорбцію та блокування намагаються усунути наскільки це можливо. Для зменшення адсорбції використовують підвищення тиску, в результаті чого відбувається стоншення зони первинної адсорбції завдяки переміщенню всіх шарів, окрім найбільш міцно сорбованих, а також введення поверхнево-активних речовин, поверхнева енергія яких сприяє їх переважному осадженню на поверхні мембрани [10].

1.2 Мембрани для ультрафільтрації

Ультрафільтраційні мембрани - це пористі мембрани, представлені величезним різноманіттям матеріалів, різних за пористою структурою, сировиною для отримання, методом одержання, формою тощо.

Найчастіше для ультрафільтрації використовують асиметричні та асиметричні композитні мембрани, для яких характерне нанесення тонкого, відносно щільного, шару товщиною 0,1 – 1 мкм на пористу підкладку товщиною 50 – 150 мкм [11]. Таким чином, гідравлічний опір практично повністю локалізується у верхньому шарі, тоді як нижні шари виконують функцію підкладки. Мембранний потік обернено пропорційний до ефективної товщини мембрани, тому завдяки асиметричній структурі з товщиною селективного шару менше 1 мкм УФ мембрани є досить економічно вигідними [7, 8].

Оскільки розміри пор мембран становлять від 3 нм до 100 нм, то їх класифікують на тонкопористі (3-15 нм), середньопористі (15-50 нм) та грубопористі (50-500 нм). Для визначення розмірів пор і розподілу пор за розмірами в ультрафільтраційних мембранах використовують такі методи: молекулярно-масове відсікання (cut off); криві молекулярно-масової затримки; методи капілярної конденсації; адсорбція газів і випарів; адсорбція і десорбція газів; вимірювання гідродинамічної; термопорометрія тощо.

Мембрани характеризуються певним комплексом фізико-хімічних, механічних, структурних та експлуатаційних властивостей (пористість, міцність, стійкість до температури, рН і агресивних середовищ тощо), що взаємопов'язані і часто залежать один від одного. Зазвичай ці властивості визначаються молекулярною структурою полімерів, з яких вони сформовані, а також їх макроскопічною структурою [1, 11].

Відповідно до природи формувальних матеріалів, мембрани для ультрафільтрації бувають неорганічними (скляні, керамічні, графітові, металеві, вуглеграфітові) та органічними (полімерні). У промисловому масштабі частіше

використовуються мембрани виготовлені з полімерних матеріалів методом інверсії фаз. Найпоширенішими матеріалами є:

- полісульфон/поліефірсульфон/сульфонований полісульфон;
- поліакрилонітрил (і відповідні блочні співполімери);
- похідні целюлози (наприклад, ацетат целюлози);
- поліімід/полі(єфірімід);
- полівініліденфторид;
- аліфатичні поліаміди.

Окрім матеріалів на основі полімерів в якості ультрафільтраційних мембран використовуються неорганічні (керамічні матеріали). Проте, метод спікання неорганічних матеріалів не ефективний для формування ультрафільтраційних мембран, оскільки нижня межа пор в мембранах, отриманих таким методом, рівна 0,1 мкм. Подібні структури, отримані термічними методами, можуть бути використані в якості підложки для композиційних ультрафільтраційних мембран. Крім того, часто ультрафільтраційні мембрани слугують підложками в композиційних мембранах для зворотного осмосу, газорозділення та первапорації [7].

Мембрани для ультрафільтрації можуть бути виготовлені у вигляді плоских плівок або рулонів, трубок, капілярів, порожнистих волокон тощо.

Отже, вимоги до ультрафільтраційних мембран варіюються залежно від сфери їх використання, однак найважливішими є висока продуктивність та селективність; відповідність cut-off, пористості мембрани до розмірів об'єктів розділення; низький гідродинамічний опір; біоінертність та стійкість до біообростання; стійкість до змін умов проведення розділення; та найголовніше – збереження характеристик протягом терміну експлуатації. Оскільки основною проблемою мембран, зокрема ультрафільтраційних, у роботі з високомолекулярними речовинами різного походження є адсорбція,

гелеутворення та осадоутворення на поверхні, закупорювання пор, що призводить до зменшення продуктивності, дослідження вчених зосереджені на розробку нових методів модифікування поверхні мембран з метою підвищення їх стійкості до забруднення.

1.3 Параметри ультрафільтраційних мембран

У процесах ультрафільтрації важливу роль відіграють параметри використовуваних мембран, оскільки вони визначають її транспортні та поверхневі характеристики.

1.3.1 Гідрофільність/гідрофобність мембран

Важливим параметром, що визначає стійкість мембрани до забруднень є гідрофільність полімерного матеріалу, з якого вона виготовлена. Із зростанням гідрофобності поверхні мембрани гідрофобні органічні сполуки сильніше притягаються до неї, що сприяє швидкому забрудненню мембрани та стрімкому погіршенню її транспортних характеристик.

1.3.2 Пористість

Пористість мембрани – важливий фактор у галузі мембрани наук. Пористість мембран визначає мембрану проникністю, міцність і забруднення. Теоретично мембрани з високою пористістю завжди є кращими в будь-якому процесі розділення мембран, але є й різні фактори які визначають ступінь пористості, необхідної для процесу[12].

Полімерні мембрани, отримані різними методами, мають достатньо широкий розподіл пор за розмірами та формами, загальну пористість та звивистість. Досліджено [13], що, не дивлячись на різноманітність характеристик пористості різного типу мембран, усі вони подібні тим, що діаметр пор та загальна пористість мембран збільшуються від поверхнево-активного шару до підтримуючого. Змінювати розмір та форму пор, їх розподіл

за розмірами та інші характеристики практично необмежено можливо вводячи пороутворювачі, змінюючи склад розчинників, концентрації полімерів та умови формування мембрани.

1.3.3 Шорсткість поверхні

Шорсткість поверхні мембрани відіграє важливу роль у гідрофобності мембрани. Загалом низька поверхнева енергія та гладка поверхня мембрани вважається кращою з точки зору проти забруднюючих характеристик, проте рельєф поверхні має різний вплив на транспортні характеристики мембрани.

Проведені дослідження [14], що показують зростання продуктивності зі збільшенням шорсткості. Такі результати пов'язані зі збільшенням площі для здійснення мембранного переносу. На противагу цьому деякі дослідження [15] демонструють зменшення об'ємного потоку зі збільшенням рельєфності мембрани, це спричинено посиленням взаємодії між частинками зі збільшенням шорсткості поверхні, тобто, частки розчиненої речовини накопичуються переважно у впадинах мембрани, що призводить до забруднення матеріалу [16].

Для органічних речовин шорсткість поверхні також має спірний вплив в процесах розділення [17, 18]. Найімовірніше обростанню мембрани сприяють сили адгезії, тобто взаємодії органічних частинок з поверхнею мембрани та органічних частинок між собою. На початковому етапі забруднення частинки вступають у прямий контакт з поверхнею, а отже, взаємодії органічних молекул з поверхнею мембран регулюють відкладання частинок. З іншої сторони, утворення гелевого шару на мембрані, сприяє покращенню взаємодії органічних частинок між собою.

Незважаючи на неоднозначність впливу рельєфу мембрани на її транспортні властивості, увага дослідників спрямована на зменшення шорсткості для покращення їх стійкості до забруднень.

1.3.4 Заряд поверхні

Одним з важливих параметрів, які визначають поведінку і селективність мембран, є величина заряду мембран, яка залежить від концентрації фіксованих йонів. Природа заряду мембран може бути різною, але найбільш характерне виникнення заряду в результаті дисоціації іоногенних груп, зв'язаних силами хімічної взаємодії з полімерною матрицею мембрани.

В залежності від хімічної природи іоногенної групи в результаті дисоціації виникає або позитивний, або негативний фіксований заряд [19], тобто заряд макромолекулярного ланцюга який не переміщується під дією зовнішніх чинників. Йони протилежного знаку – протийони, навпаки, рухливі і знаходяться в стані теплового руху і легко переміщаються вздовж заповнених водою пор. Оскільки ці пори з'єднані з електролітом, який граничить з мембраною, і в якому присутні йони обох знаків, а обмін йонами між поровим простором та електролітом не затруднений, в порах разом із протийонами містяться й рухливі йони, знаки заряду яких співпадають із зарядом фіксованого. Ці йони називаються коіонами.

Спрощено механізм дії можна пояснити так: в мембрані, яка має позитивно заряджені фіксовані катіони, майже повністю виключається перенос катіонів [19], мембрана, матриця якої несе від'ємний заряд, непроникна для аніонів через електростатичну взаємодію йонів розчину з від'ємно зарядженою матрицею мембрани [21, 22]. Тобто, проходженню йонів заважають сили відштовхування фіксованими, в полімерному матеріалі, відповідними йонами.

Щоб описати механізм дії зі сторони електрохімії мембрани потрібно розглянути плоску границю поділу фаз полімер-електроліт. Нехай на цій площині рівномірно розподілений фіксований заряд. Сили електростатичного притягання притягують протийони до поверхні, коіони відштовхуються від поверхні. Концентрація протийонів максимальна біля поверхні та монотонно зменшується з віддаленням від неї. Концентрація коіонів, навпаки, мінімальна

біля поверхні та монотонно зростає з віддаленням від неї. В загальному об'ємі електроліта концентрації протийонів та коіонів наближаються, і починає діяти принцип електронейтральності. Об'ємний заряд буде рости до тих пір, поки за своєю абсолютною величиною він не зрівняється з поверхневим. Цей електронейтральний стан системи буде рівноважним, оскільки за відсутності сумарного заряду двошарової системи зникає електричне поле за його межами. Електричне поле локалізоване тільки в межах двошарової системи, як в плоскому конденсаторі. Ця рівноважна система зарядів має назву подвійний електричний шар (ПЕШ).

Таким чином, приповерхневий шар зарядів запобігає проникненню електричного поля, спричиненого поверхневим зарядом, в глиб електроліту, тобто екранує поверхневий заряд [19].

Коефіцієнт розділення на заряджених мембранах виникає зі збільшенням заряду поверхні та зі зменшенням концентрації електроліту.

Крім того, згідно з результатами досліджень, додавання цвіттер-іонного зарядженого матеріалу може бути більш ефективним щодо покращення стійкості мембран до забруднення, ніж традиційні позитивно чи негативно заряджені поверхні[23].

1.4 Явище концентраційної поляризації

Баромембранні ультрафільтраційні процеси найчастіше використовуються для розділення високомолекулярних компонентів розчину від низькомолекулярних, оскільки мембрани сприяють проходженню одного компоненту та ускладненому транспорту інших компонентів. Проте, процес ультрафільтрації неодмінно супроводжується явищем концентраційної поляризації, що суттєво знижує транспортний потік з часом та зменшує термін експлуатації мембранного матеріалу. Цей процес викликає ряд інших явищ: гелеутворення або утворення осаду; формування дифузійного примембранного

шару; адсорбція розчиненої речовини на поверхні мембрани; проникнення розчиненої речовини в пори мембрани.

Висока концентрація розчиненої речовини може спричинити збільшення осмотичного тиску зі сторони сировини, зменшуючи ефективний трансмембранний тиск системи, і, відповідно, спостерігається зменшення швидкість проникнення. Це явище має назву зворотний дифузійний потік, який врівноважується потоком накопичення біля поверхні мембрани в результаті чого встановлюється сталий концентраційний профіль (рис. 1.1) [24, 25].

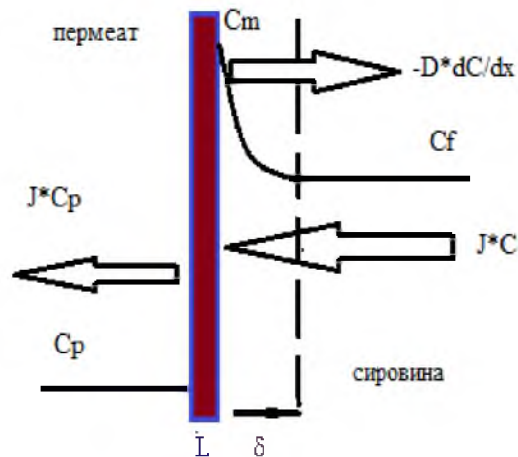


Рис.1.1 Концентраційний профіль ультрафільтрації,
 C_f – концентрація початкової розчину; C_p – концентрація пермеату;
 J – об'ємний потік

Вплив концентраційної поляризації помітний практично на всіх процесах баромембранного розділення. В процесі ультрафільтрації, наприклад, концентраційна поляризація має домінуючу роль порівняно з процесом зворотного осмосу. Це пояснюється тим, що об'ємні потоки крізь мембрану набагато вищі, а коефіцієнт дифузії високомолекулярних сполук (органічних речовин та колоїдів) на порядки нижчі ніж йонів [26].

1.5 Модифікування ультрафільтраційних мембран

Нові властивості для полімерних мембран можна надати шляхом зміни складу вже синтезованих мембран в результаті різних хімічних перетворень. Модифікування пористих підкладок або полімерних матеріалів, що використовуються для формування мембран – це перспективний спосіб покращення експлуатаційних та транспортних характеристик мембран за відомою технологією. Слід помітити, що модифікування полімерів чи матеріалів, які є основою для створення мембран, представляє основний шлях отримання композиційних полімерних мембран, що володіють суттєвими перевагами порівняно з традиційними асиметричними [13].

Модифікування швидший та більш економічно вигідний метод отримання мембран з необхідними властивостями. Він дозволяє використовувати сучасні високоефективні методики, які за рахунок хімічної, фізико-хімічної або фізичної дії на робочу поверхню мембрани наділяє уже готові вироби новими властивостями, корисними в процесах розділення. Цілями модифікування є:

- зміна гідрофільно-гідрофобного балансу поверхні з метою збільшення затримуючої здатності мембран, наприклад, по вуглеводам, що присутні в багатьох розчинах у вигляді нафтяних, масляних, і бензинових емульсій;
- надання мембранам додаткового поверхневого заряду, що сприяє покращенню фільтраційних властивостей мембран як по одно-, так і по багатозарядних йонах;
- надання мембранам необхідних адсорбційних властивостей, що дозволяють розширити їх функції в процесах баромембранного розділення і концентрування розведених розчинів біологічних об'єктів (білків, вірусів, високомолекулярних сполук тощо);
- зміна розмірів пор в активному шарі;

- підвищення адгезії до клеїв в процесі формування мембранних елементів та зниження швидкості старіння мембран за рахунок хімічної або мікробіологічної деградації [27].

При цьому слід враховувати, що модифікування мембрани повинне відповідати таким вимогам:

- збереження можливості теплової або хімічної стерилізації;
- нетоксичність хімічних сполук, отриманих на поверхні мембран в результаті нанесення на них модифікатора (особливо, якщо мембрана використовується для отримання біопрепаратів), і стабільність модифікуючого покриття;
- модифікування не повинне призводити до суттєвого погіршення експлуатаційних властивостей мембран (селективність, продуктивність) [27].

Методи, які використовуються для модифікації мембранних матеріалів, можна розділити на інтенсивні (хімічні) та традиційні (фізичні). До першої групи належать методи, напрямлені на зміну фізико-хімічних властивостей тонкого приповерхневого шару полімеру мембрани шляхом ініціювання перетворень зовнішньою дією, а методи другої групи полягають в нанесенні на поверхню мембрани низько- або високомолекулярних сполук, що формують шар із заданими властивостями [27, 28].

Одна з переваг методу модифікації порівняно з приготуванням безпосередньо із іоногенного полімеру зумовлена тим, що тонкі плівки із зшитих гідрофільних полімерів мають низьку механічну міцність, а тому краще відбувається хімічне прищеплення гідрофільного полімера до напівкристалічної гідрофобної матриці.

1.5.1 Фізична модифікація

Перспективним напрямком модифікації є використання в якості мембранних матеріалів кополімерів. При цьому варіювання складу дозволяє змінювати транспортні та експлуатаційні характеристики в широких межах.

Використання гомогенних сумішей полімерів дозволяє отримати мембрани з більшою селективністю і проникністю, а також з покращеними механічними властивостями і більш стабільними в контакт з розділювальними сумішами, ніж мембрани із кожного з полімерів окремо.

Введення наповнювачів (цеолітів та солей), як правило, використовується для збільшення селективності і потоку як у випадку розділення водно-органічних сумішей, так і у випадку розділення суміші органічних компонентів різних класів. Проте, у випадку наповнення мембран неорганічними солями існує небезпека вилуговування добавок при контакті мембрани з розчином, що розділяється [29].

Введення нелетких добавок у відливний розчин дозволяє зменшити число технологічних операцій і кількість обладнання необхідного для модифікації. Під час випаровування розчинника добавки самочинно переміщуються до поверхні мембрани, що формується, і модифікують її поверхню, незначно змінюючи фізичні властивості полімеру. При цьому збільшується селективність і дещо зменшується проникність, а також зменшується вірогідність забруднення мембрани [30].

Модифікуванню та гідрофілізації поверхні мембрани сприяє введення у формувальний розчин гідрофільних наночастинок, в результаті чого отримують полімерні нанокомпозити [31].

Поверхнєве модифікування – ефективний спосіб зменшення вірогідності забруднення ультрафільтраційних мембран. Таке модифікування полягає в утворенні на поверхні гідрофільного шару з полімерних ланцюгів або

гідрофільних наноматеріалів, створюючи таким чином бар'єр, що зменшує адсорбцію забруднювачів на поверхні мембран. До методів поверхневого модифікування відносять обробку мембран розчинами амінів, лугів, розчинами хімічно-активних полімерів. Також прищеплення до поверхневих макромолекул тонкого полімерного шару із сильно гідрофільних сполук [28]. Так, наприклад, прищеплення до поверхні мембран поліетиленгліколю або поліакрилової кислоти широко використовується для гідрофілізації поверхні мембран на основі поліаміду, поліетилену, полісульфону тощо [31].

Модифікування поверхні мембран за рахунок прищеплення [4, 32] або адсорбції [33] різних поверхнево-активних речовин дозволяє регулювати ступінь гідрофільності, знак і величину заряду, адсорбцію білків і деяких інших властивостей поверхні мембран.

Використання прищеплювальної полімеризації найбільш перспективне, якщо початкова полімерна матриця є частково кристалічною. Кристаліти запобігають надлишковому набуханню мембрани, і відповідно втраті селективності. Для отримання селективних мембран необхідно проводити прищеплення по всій товщині полімерної матриці.

Адсорбція високомолекулярних сполук призводить не тільки до змін затримуючої здатності ультрафільтраційних мембран, а й до значного зниження їх гідравлічної проникності [13]. Адсорбція виникає тільки при хімічній або фізико-хімічній спорідненості між полімером в розчині та матеріалом мембрани і значна навіть в рівноважних умовах, тобто при поміщенні мембрани в розчин полімеру. Її роль збільшується в нерівноважних умовах ультрафільтрації при яких модифікатор конвективно (вимушено) підводиться до мембрани, концентрується біля її поверхні та утримується біля неї не тільки за рахунок адсорбційних сил, але, перш за все, за рахунок вимушеної конвекції. Відповідно, існують реальні передумови здійснення досить швидкоплинної полісферної адсорбції.

Адсорбція макромолекул на ультрафільтраційних мембранах характеризується специфічністю як міжмолекулярних взаємодій, що визначають стабільність і стійкість полішарових утворень, так і взаємодією макромолекул з мембраною, що впливають на ті ж властивості мономолекулярних адсорбційних шарів. Ступінь спорідненості, необоротність адсорбції і міцність закріплення утворених адсорбційних шарів в значній мірі можна регулювати задаючи умови процесу (рН, йонну силу, гідродинамічні умови).

«М'яким» способом, що практично не впливає на мембрану-основу, є спосіб, заснований на нанесенні тонкого шару високопроникного полімеру на дифузний шар асиметричної мембрани, в результаті чого утворюються гідрофільні, але нерозчинні у воді комплекси, та закриваються мікрodefекти і мікротріщини дифузного шар.

Гідрофілізація поверхні мембрани може досягатися за рахунок її модифікації розчинами ПАР [34], ацетоном, спиртами, поліетиленгліколем тощо. Встановлено [27], що при цьому відбувається зниження адсорбційної активності поверхні по відношенню до біополімерів.

Використання цих методів не призводить до суттєвих змін структури морфології мембран.

1.5.2 Хімічна модифікація

Метод хімічної модифікації здійснюється за допомогою ковалентного зв'язку. У цьому методі спочатку хімічно активують поверхню мембрани, а потім прищеплюють гідрофільні або гідрофобні матеріали. Це дозволяє покращити поверхневі характеристики мембран і зберегти властивості довше порівняно з модифікованими фізичними способами мембранами. Загальноживаними методами хімічної модифікації є обробка плазмою та випромінювання електронного пучка [4, 12].

Модифікування за допомогою високочастотної плазми, зазвичай, здійснюється двома шляхами та в різних газових середовищах (He, Ar, N₂, повітря, тощо). Перший спосіб полягає в обробці мембрани електричним коронним розрядом і подальшому вимиванні низькомолекулярних фрагментів. Інший спосіб ґрунтується на тому, що за допомогою плазми наносять тонкий шар полімеру шляхом безпосередньої полімеризації мономера на поверхні мембрани. При певних значеннях сили струму та частоти виникає розряд, що ініціює радикальну полімеризацію мономерів та їх прищеплення до макромолекул мембрани [27].

Плазмохімічна обробка виконується у вакуумній камері, яка обладнана пристроєм для перемотки мембрани, плазмотроном та дозатором мономерів. В процесі плазмохімічної реакції на поверхні мембрани формується досить тонкий шар (менше 0,1 мкм) нового полімеру, який володіє вищими селективними властивостями, ніж основа. Завдяки малій товщині покривного шару забезпечується достатньо висока проникність багат шарової мембрани [19]. Цей спосіб при всіх позитивних показниках (гнучкість, збільшення селективності по різних компонентах, універсальність, малі витрати мономера тощо) має недолік, що полягає в сильній дії плазми на мембрану-основу, і призводить до погіршення механічних властивостей мембрани в цілому.

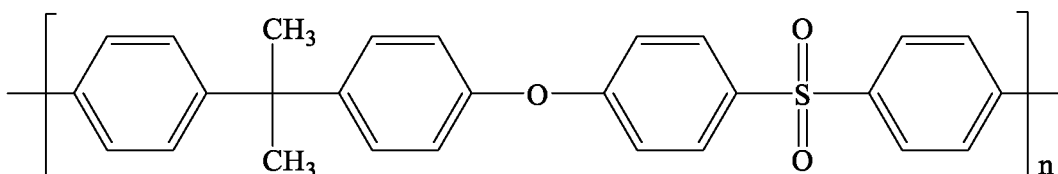
Отже, вибір використовуваного полімера-модифікатора та певного методу модифікації дозволяє контрольованим чином змінювати знак і величину заряду поверхні мембран, а також її адсорбційну активність по відношенню до модельних адсорбатів (білків та полімерів). Розроблені методи модифікації не призводять до суттєвих змін геометрії пор і селективних властивостей трекових ультра- та мікрофільтраційних мембран.

РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

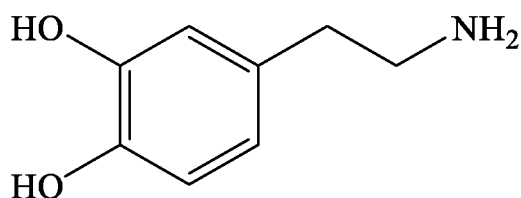
2.1 Реактиви та матеріали

У роботі були використовували промислові поліетерсульфононі мембрани Mucrodyn Nadir (Німеччина) з MWCO 50 кДа.

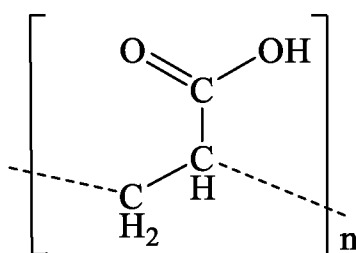


Для модифікування мембрани використовували:

- розчин допаміну виробництва ТМ «Дарниця». Початкова концентрація розчину 40 мг/мл, рН = 4

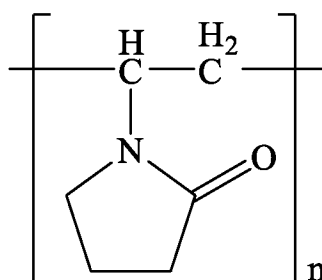


- розчин поліакрилової кислоти (ПАК) з молекулярною масою 5 кДа (Sigma-Aldrich) та концентрацією $C = 0,5\%$ (мас).



Для ультрафільтраційного дослідження модифікованих мембран використовували розчини:

- полівінілпіролідону (ПВП) (Sigma-Aldrich, США) з молекулярною масою 40 кДа. Концентрацію ПВП змінювали від 0,1 до 0,5 % (мас).



- бичачий сироватковий альбумін (БСА) з молекулярною масою близько 56 кДа (Sigma-Aldrich, США) та концентрацією 0,1 % (мас).

Обладнання:

- ультрафільтраційна комірка непроточного типу Amicon 8050 (Milipore, США);
- магнітна мішалка ІКА ® С-MAG HS 7;
- ІЧ-спектрометр TENSOR-37, Toshiba
- УФ-спектрометр Labinstech VV-1200

2.2 Методика модифікування поліетерсульфонової мембрани

Модифікацію здійснювали у кілька етапів. Для початку підготували розчин допаміну. Для цього комерційний розчин розвели до концентрації 10 мг/мл і ініціювали реакцію самополімеризації підвищенням рН до позначки 8,0 за допомогою 0,2 Н розчину NaOH. Мембрану помістили у циліндричну комірку непроточного типу для того, щоб модифікування відбувалося лише з робочого

(активного) боку мембрани. 25-30 мл розчину допаміну ($C = 10\text{мг/мл}$, $\text{pH} = 8,0$) перенесли в комірку з мембраною. Зразки мембран витримували в комірці з допаміном протягом 20 год за кімнатної температури для проведення процесу самополімеризації на поверхні мембрани, після чого ретельно промили мембрану дейонізованою водою 5 разів.

Наступний етап модифікування – додавання 0,5 % розчину поліакрилової кислоти. Мембрани витримували в розчині ПАК протягом 2 год. за кімнатної температури.

1-етил-3-(3-диметиламінопропіл)-карбодіімід (ЕДАК) використовували як активуючий агент утворення пептидного зв'язку (SigmaAldrich, США) між аміно-групами допаміну та карбоксильними групами поліакрилової кислоти.

Цей двоступеневий метод модифікації поверхні є досить простий у застосуванні, дає змогу використовувати прості реагенти і характеризується м'якими умовами реакцій. Модифіковані таким методом мембрани придатні для багаторазового використання.

2.3 Метод ІЧ-спектроскопії для дослідження поверхні мембрани

Наявність адсорбованого допаміну та прищепленої поліакрилової кислоти досліджували на кожній стадії модифікування мембрани методом ІЧ-спектроскопії з Фур'є перетворенням методом багаторазового порушеного повного відбиття (МБППВ) (ІЧ-спектрометр TENSOR-37, Toshiba).

2.4 Методика визначення транспортних характеристик мембран

Для визначення транспортних характеристик мембран (проникності та розділювальної здатності) використовували стандартну циліндричну комірку непроточного типу Amicon 8050 (Millipore, США). Внутрішній об'єм комірки 50 мл, площа робочої поверхні мембрани $13,4 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$. Всі елементи комірки, що контактують з розчинами, виготовлені з некорозійних матеріалів.

Схематично установка непроточного типу представлена на рис.2.1.

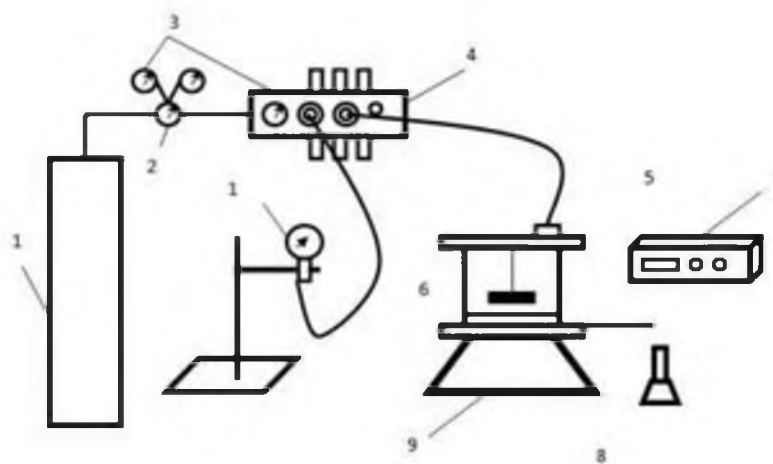


Рис. 2.1 Схема ультрафільтраційної установки непроточного типу: 1 - балон зі стиснутим азотом; 2 - газовий редуктор; 3 - манометри; 4 - розподілювач газу; 5 - мембранна комірка; 6 - мембрана; 7 - індикатор швидкості обертання пристрою для перемішування (строботахометр); 8 - збірник фільтрату; 9 - магнітна мішалка; 10 - манометр.

Для зниження впливу концентраційної поляризації комірка обладнана магнітною мішалкою. Швидкість обертання мішалки становить 250 об/хв. Ультрафільтрацію ПВП з ММ 40 кДа та розчину БСА з ММ 56 кДа проводили за температури 293 ± 2 К. Робочий тиск у комірці задавали за допомогою стисненого азоту та змінювали від 50 до 400 кПа, концентрацію ПВП від 0,1 до 0,5 %; БСА 0,1 %.

2.5 Метод УФ спектроскопії для визначення коефіцієнту затримування

Для визначення коефіцієнту затримування, концентрацію ПВП та БСА в пермеаті використовували метод УФ – спектроскопії з використанням калібрувальних графіків (рис. 2.2)

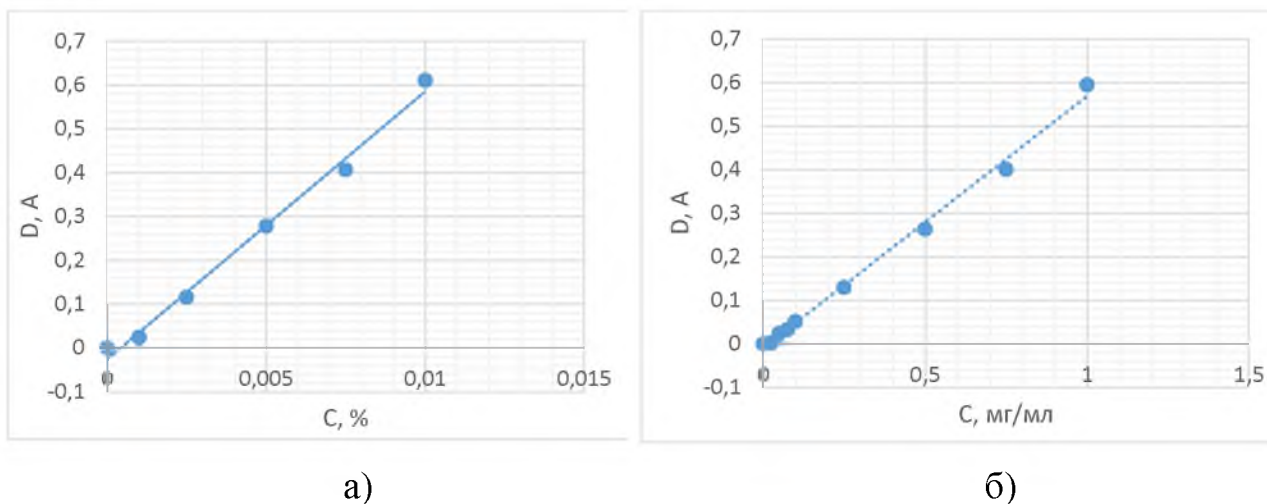


Рис. 2.2 Калібрувальний графік для УФ – спектроскопію по: а) ПВП; б) БСА.

Коефіцієнт затримування визначали за формулою 2.1.

$$R = (C_0 - C)/C_0 \quad (2.1)$$

Для визначення коефіцієнту затримування поліетерсульфонових мембран вимірювали початкову концентрацію розчину та концентрацію розчиненої речовини (ПВП та БСА) в пермеаті за кожного значення заданого тиску в діапазоні від 50 до 300 кПа. Довжина хвилі для ПВП становить 220 нм, для БСА - 280 нм. Для нормування як внутрішній стандарт використовували дейонізовану воду.

РОЗДІЛ 3

АНАЛІЗ ТА УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

3.1 Підтвердження модифікації поліетерсульфонової мембрани

Поліетерсульфон (ПЕС) - полімер, який широко використовується для виготовлення асиметричних мембрани методом інверсії фаз завдяки його чудовим фізико-хімічним властивостям, включаючи: термостійкість; хімічна стійкість до різних матеріалів, таких як основи, кислоти, хлор; достатня механічна міцність; хороша технологічність; стійкість до термічного гідролізу [35 - 38]. Однак його гідрофобні властивості можуть спричинити забруднення, тим самим поступово зменшуючи об'ємний потік. Незначний термін служби мембрани обмежує її широкомасштабне застосування в очищенні стічних вод. Тому для мембран на основі поліетерсульфону необхідне проведення модифікація для поліпшення гідрофільності та протиобрастаючих властивостей. Для цього проводять безліч досліджень спрямованих на покращення поверхневих властивостей [38].

Допамін – це вид біологічного нейромедіатора, який розповсюджений у живих організмах. Молекула допаміну складається з бензенового кільця з двома бічними гідроксильними групами і з однією аміногрупою, приєднаною через етиленовий ланцюг [40]. Як і більшість амінів, допамін є органічною основою. Молекула допаміну протонувана в кислому середовищі, внаслідок чого добре розчиняється у воді і відносно стабільна, але може окиснюватися під впливом кисню або інших окисників. У нейтральному середовищі допамін не протонується, і у вільній формі він менш розчинний у воді, а також більш реакційноздатний. У лужному середовищі може реагувати з амінами, з основами Шиффа, а також здатний до реакції самополімеризації [41 - 44].

Встановлено, що полідопамінове покриття є універсальною платформою для вторинної модифікації, тобто дає можливість для легкого прищеплення речовин, що мають різноманітне функціональне використання[45].

Тому реакцію самополімеризації допаміну на поверхні поліетерсульфонованих мембран було вибрано в якості предмету та об'єкту дослідження.

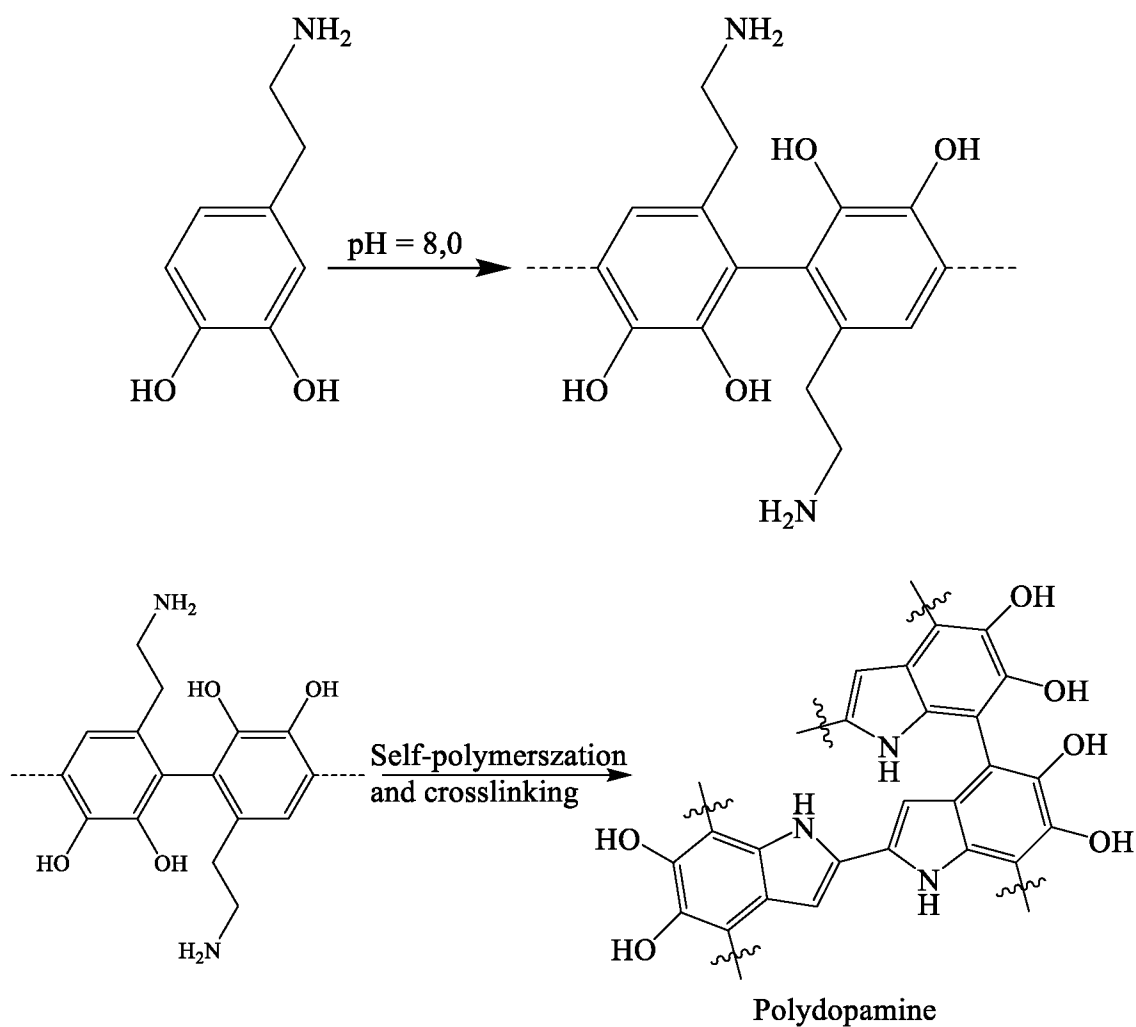


Рис. 3.1 Схема реакції самополімеризації допаміну

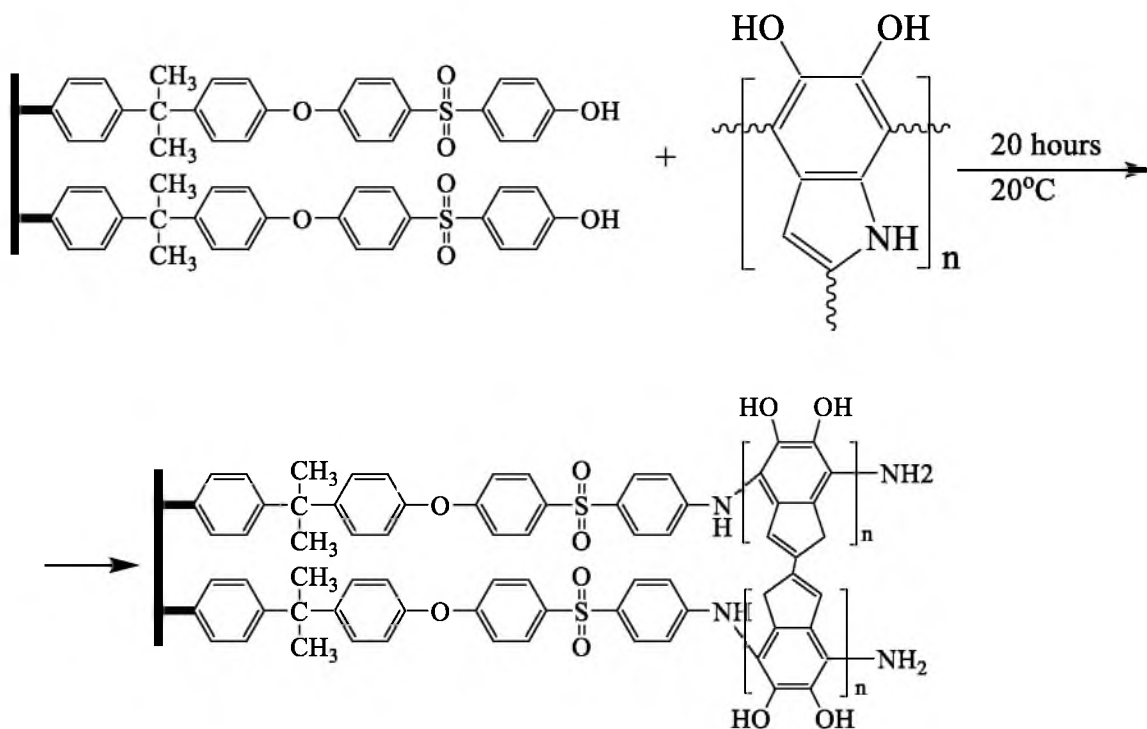


Рис. 3.2 Схема поверхневої адсорбція допаміну на поліетерсульфонової мембрані

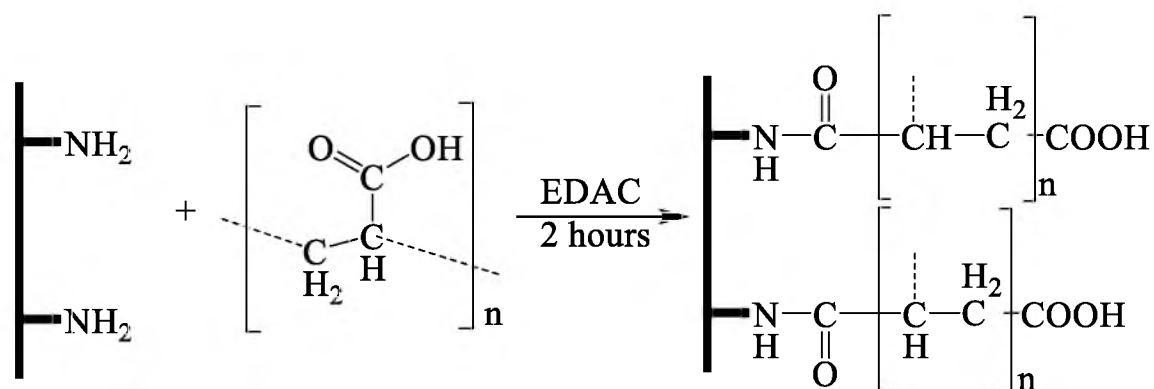


Рис. 3.3 Схема прищеплення поліакрилової кислоти до модифікованої допаміном мембрани

Поліакрилова кислота (ПАК) - синтетичний високомолекулярний полімер, мономером якого є акрилова кислота. У водному розчині з нейтральним рН ПАК є аніонним полімером, тобто бічні ланцюги ПАК втрачають протони і набувають

негативного заряду. Це дає змогу поліелектролітам ПАК поглинати та утримувати воду та набухати.

Поліакрилова кислота є слабким аніонним поліелектролітом, ступінь іонізації якого залежить від рН розчину. У своїй неіонізованій формі при низьких значеннях рН, ПАК може об'єднуватися з різними неіонними полімерами (оксид поліетилену, полі-N-вінілпіролідону, поліакриламід, а також деякі прості ефіри целюлози) і за допомогою водневих зв'язків утворювати гетерополімерні комплекси [45]. У водному розчині ПАК можуть також утворювати полікомплекси з протилежно зарядженими полімерами, такими як хітозан, поверхнево-активні речовини та молекули лікарських засобів.

В процесі іммобілізації допаміну на поверхні мембрани виникає велика кількість вільних реакційних аміно-груп. Поліакрилова кислота (ПАК), зв'язується з модифікованою допаміном поверхнею мембрани за рахунок утворення ковалентного амідного зв'язу між аміно-групою полідопаміну та карбоксильною групою ПАК.

ІЧ-спектроскопія – різновид молекулярної оптичної спектроскопії, що базується на явищі поглинання хімічними речовинами інфрачервоного випромінювання з одночасним збудженням коливань молекул у діапазоні 400 см^{-1} — 4000 см^{-1} . Метод дозволяє проводити кількісний та якісний аналіз речовин, визначати будови молекул, хімізми процесів, що відбуваються в різних системах, досліджувати речовини в невеликій кількості в різних агрегатних станах. Крім того, діапазон використання цього методу розширюється завдяки можливості запису спектрів у проходячому та відбитому, поляризованому та неполяризованому світлі [46].

Для підтвердження адсорбції допаміну та прищеплення поліакрилової кислоти на поверхні мембрани були проведені ІЧ-спектроскопічні аналізи зразків мембрани на кожному етапі модифікації (рис. 3.4).

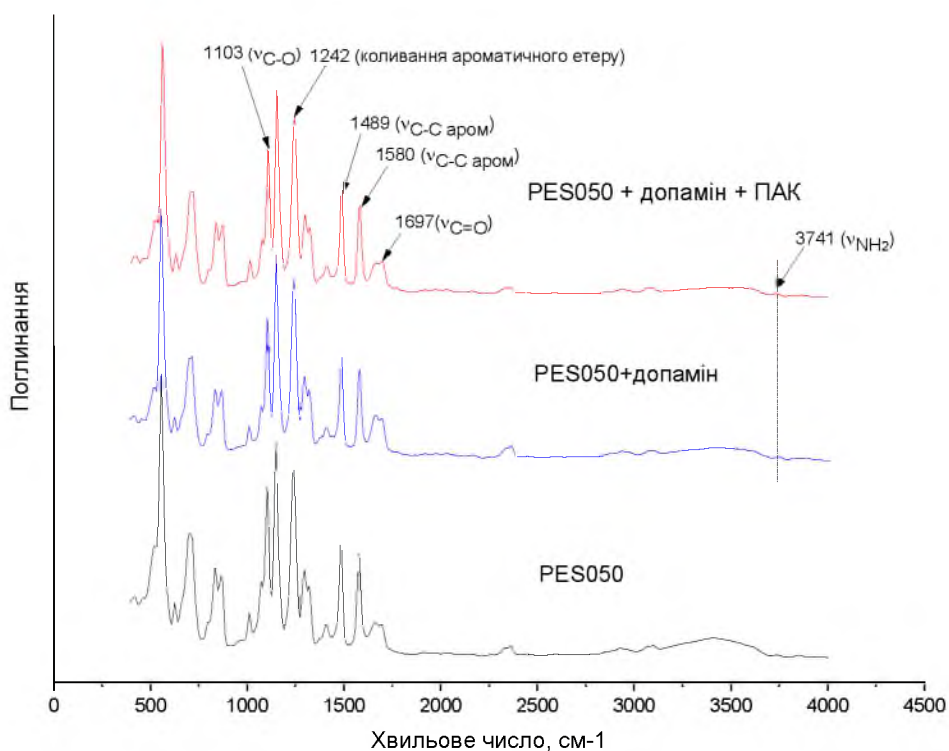


Рис. 3.4 ІЧ-спектри: немодифікованої мембрани PES050; мембрани PES050 модифікованої допаміном; мембрани PES050 модифікованої допаміном та ПАК

На рис. 3.4 для всіх зразків смуги поглинання, що відповідають структурі PES, спостерігаються на ділянках: 1580 см^{-1} та 1489 см^{-1} , що відповідають валентним коливанням ароматичного кільця, 1242 см^{-1} – коливання ароматичного етеру, 1103 см^{-1} – валентні коливання зв'язку C-O. Після витримання зразку мембрани у розчині допаміну на спектрі з'являється смуга поглинання на ділянці 3741 см^{-1} , що відповідає валентним коливанням аміногрупи. Подальше прищеплення поліакрилової кислоти підтверджується появою смуги поглинання на ділянці 1697 см^{-1} – валентні коливання C=O зв'язку.

3.2 Ультрафільтраційне дослідження мембран

Основною метою модифікування мембран є зменшення концентраційної поляризації за рахунок гідрофілізації активної поверхні мембрани та зменшення діаметру пор. Згідно з основним рівнянням концентраційна поляризація

залежить від таких основних факторів, як швидкість конвективного потоку J , що характеризує мембранний вклад, та коефіцієнт масопереносу k , що характеризує вклад гідродинамічних умов та природи субстрату:

$$\frac{C_m}{C_b} = \exp\left(\frac{J}{k}\right) \quad (3.1)$$

Концентраційна поляризація є відношенням концентрації розчиненої речовини у початковому розчині (C_b) до максимальної її концентрації у примембранному шарі (C_m).

Відношення коефіцієнта дифузії (D) до товщини примембранного шару (δ) називається коефіцієнтом масопереносу:

$$k = \frac{D}{\delta} \quad (3.2)$$

Із зменшенням товщини примембранного шару (наприклад, перемішуванням) коефіцієнт масопереносу збільшується, внаслідок чого концентраційна поляризація зменшується.

Зазвичай потік чистої води через мембрану прямо пропорційний прикладеному тиску. У випадку ведення в воду розчиненого компонента спостерігається зовсім інша залежність, особливо для процесів мікрофільтрації та ультрафільтрації. З підвищенням тиску потік спочатку збільшується, однак досягаючи певного значення тиску потік перестає змінюватись із його зростанням.

Максимальний потік, який досягається в цих умовах, називається граничним потоком (J_∞):

$$J_{\infty} = k \ln \left(\frac{C_m}{C_b} \right) = k \ln C_m - k \ln C_b \quad (3.3)$$

де k – коефіцієнт масопереносу; C_m – максимальна концентрація розчиненої речовини у примембранному шарі; C_b – концентрація початкового розчину.

Продуктивність або об'ємний потік (J) розраховують за формулою:

$$J = \frac{V}{t \cdot S} \quad (3.4)$$

де J – об'ємний потік, л/м² · год; V – об'єм розчину (пермеату), л; S – площа поверхні мембрани, м²; t – час, год.

3.2.1 Дослідження водопроникності модифікованої мембрани

Досліджуючи залежність об'ємного потоку розчинника через мембрану від прикладеного тиску можна визначити коефіцієнт водопроникності через мембрану, що характеризує не тільки транспортні властивості мембрани, але і може характеризувати її ступінь гідрофілізації.

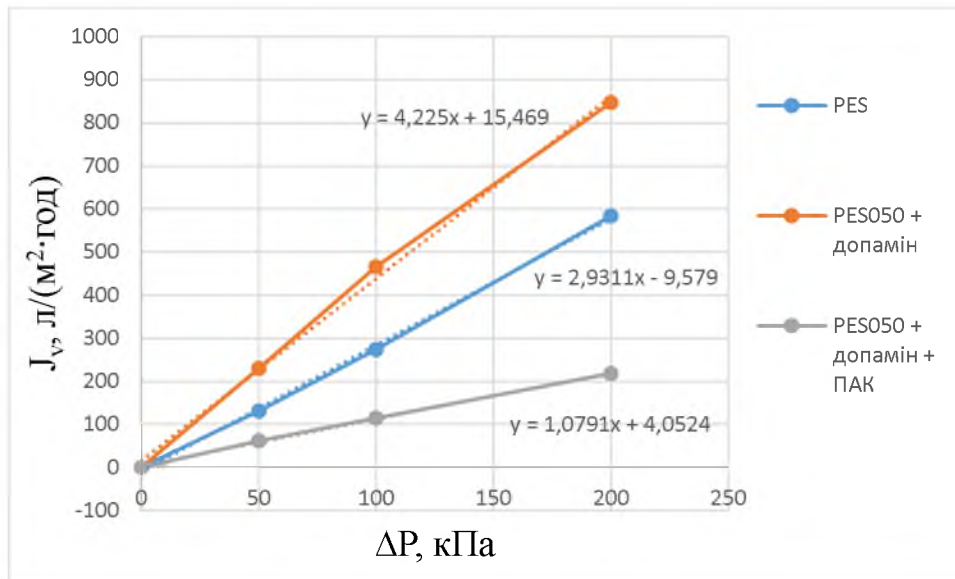


Рис. 3.5 Залежність об'ємного потоку від прикладеного тиску

Як видно з рис. 3.5 коефіцієнт водопроникності немодифікованої мембрани дорівнює $2,93 \cdot 10^{-3}$ л/(м² · год · Па).

Після модифікування мембрани допаміном коефіцієнт водопроникності L_p зростає і дорівнює $4,23 \cdot 10^{-3}$ л/(м² · год · Па), що пояснюється збільшенням гідрофільності поверхні мембрани за рахунок самополімеризації допаміну та збільшення на поверхні мембрани високо-гідрофільних аміно-груп. Як відомо, полісульфононі мембрани гідрофобні, тому іммобілізація допаміна, що містить багато гідрофільних аміно-груп сприяє її гідрофілізації. Поліакрилова кислота була прищеплена на поверхню мембрани, модифікованої допаміном за рахунок утворення амідного зв'язку. Як видно з даних залежностей, коефіцієнт водопроникності зменшується і дорівнює $1,07 \cdot 10^{-3}$ л/(м² · год · Па). Це пояснюється тим, що низькомолекулярна ПАК іммобілізується не тільки на поверхні, а і в порах мембрани.

Для дослідження поведінки ПАК в порах мембрани були отримані залежності об'ємного потоку води через мембрану при різних рН.

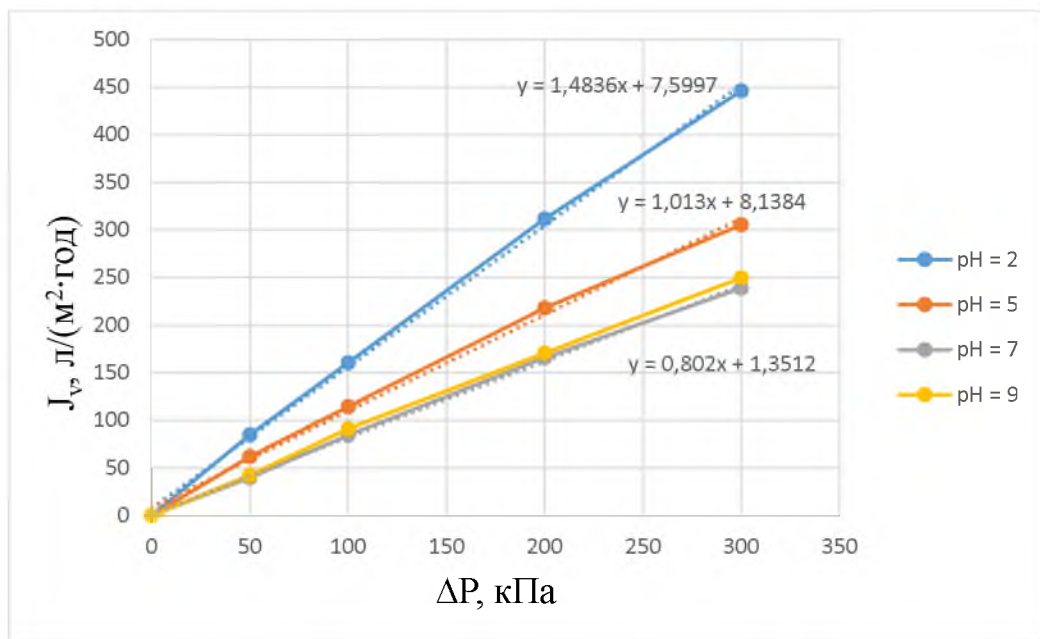


Рис. 3.6 Вплив рН на об'ємний потік води через мембрану PES050 модифіковану допаміном і ПАК

Як видно з рис. 3.6 водопроникність мембрани залежить від рН середовища, що доводить прищеплення поліелектроліту на поверхні та в порах мембрани. Коефіцієнт водопроникності зростає приблизно на 50 % в кислому середовищі при рН=2 і дорівнює $1,48 \cdot 10^{-3}$ л/(м² · год · Па). Це пояснюється тим, що в кислому середовищі карбоксильна група кислоти не дисоційована, тому полімерний ланцюг не розгорнутий, що збільшує ефективний радіус пор мембрани. Зі збільшенням рН, ступінь дисоціації кислоти зростає, що призводить до збільшення негативного заряду і розгортання полімерного ланцюга, який в свою чергу зменшує ефективний розмір пор мембрани. Так при збільшенні рН до 5, L_p зменшується до $1,013 \cdot 10^{-3}$ л/(м² · год · Па), а при збільшенні рН до 7 – $L_p = 0,802 \cdot 10^{-3}$ л/(м² · год · Па). Також можна відзначити, що збільшення рН до 9 не впливає на значення водопроникності.

3.2.2 Ультрафільтрація полівінілпіролідону: вплив тиску та рН середовища на об'ємний потік

Полівінілпіролідон (ПВП) – це полімер мономеру N-вінілпіролідон. Його молекулярна структура має ланцюговий тип, середня довжина якого визначає молярну масу та в'язкість.

ПВП є неіонним водорозчинним полімером і може застосовуватися в різних сферах використання завдяки гарній розчинності у воді, а також у різних органічних розчинниках (нерозчинний в ефірах, аліфатичних і аліциклічних вуглеводнях), має високу спорідненість до різних полімерів та смол та високу гігроскопічність.

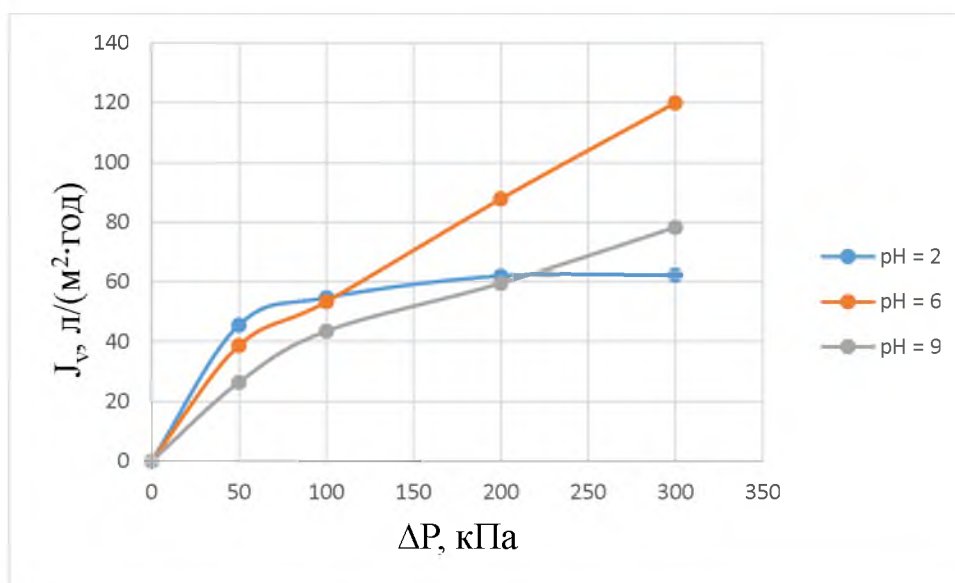


Рис. 3.7 Залежність об'ємного потоку мембрани PES050 модифікованої допаміном і ПАК від тиску в процесі УФ ПВП з концентрацією 0,1 %

Як видно з рис. 3.7 початкова продуктивність мембрани найвища при УФ ПВП в кислому середовищі, але зі збільшенням прикладеного тиску, продуктивність мало зростає і за тисків більше 200 кПа виходить на плато, що свідчить про утворення гелевого шару на поверхні мембрани. При рН = 6

об'ємний потік вищий ніж в кислому середовищі, а залежність потоку від тиску майже лінійна, що свідчить про незначний вплив концентраційної поляризації на продуктивність мембрани. Також залежність спостерігається і при $\text{pH} = 9$. Це пояснюється тим, що зі збільшенням pH , ступінь дисоціації ПАК зростає, а отже, заряд поверхні мембрани стає більш негативним, що і сприяє покращенню її транспортних властивостей.

3.2.3 Ультрафільтрація полівінілпіролідону: вплив концентрації на об'ємний потік

Порівнюючи транспортні властивості модифікованих і немодифікованих мембран необхідно вивчити вплив концентрації розчинених речовин і фільтрувальному розчині.

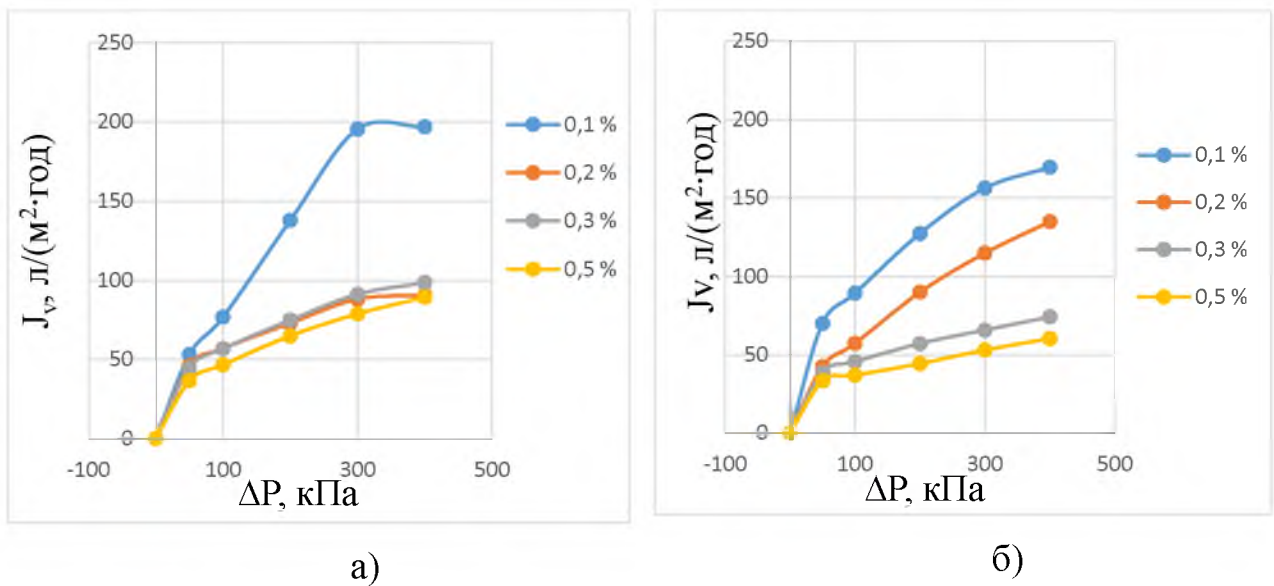


Рис. 3.8 Залежність продуктивності мембрани від концентрації полівінілпіролідону: а) модифікована мембрана; б) немодифікована мембрана

Як видно з рис. 3.8 продуктивність модифікованої мембрани в процесі ультрафільтрації ПВП вища ніж немодифікованої, що пояснюється зниження ефекту концентраційної поляризації за рахунок модифікування поверхні

мембрани. Для модифікованої мембрани спостерігається класична залежність зниження продуктивності при збільшенні концентрації ПВП. Зі збільшенням концентрації полімеру, продуктивність мембрани зменшується. Тоді як для модифікованої мембрани спостерігаємо, що продуктивність майже не залежить від концентрації полімеру зі збільшенні його концентрації від 0,2 до 0,5%.

3.2.4 Ультрафільтрація полівінілпіролідону: селективність мембрани

Для дослідження селективності модифікованих мембран використовували метод УФ-спектроскопії.

УФ-спектрометрія – це кількісна методика, яка використовується для вимірювання того, наскільки хімічна речовина поглинає світло. Принцип методу полягає у вимірювання інтенсивності світла, яке проходить через зразок відносно інтенсивності світла через еталонний зразок або заготовку у видимому або УФ діапазоні (200-800 нм)

Ця техніка може бути використана для різних типів зразків, включаючи рідини, тверді речовини, тонкі плівки та скло.

За допомогою спектрофотометра та проведення вимірювань поглинання/пропускання легко визначити кількість (або концентрацію) відомої хімічної речовини, вивчивши кількість фотонів (інтенсивність світла), які досягають детектора. Чим більше матеріал поглинає світло на певній довжині хвилі, тим вища концентрація відомої речовини

Затримуючу здатність модифікованих мембран визначили, порівнюючи початкові концентрації розчину та концентрацію ПВП у пермеаті (рис. 3.9).

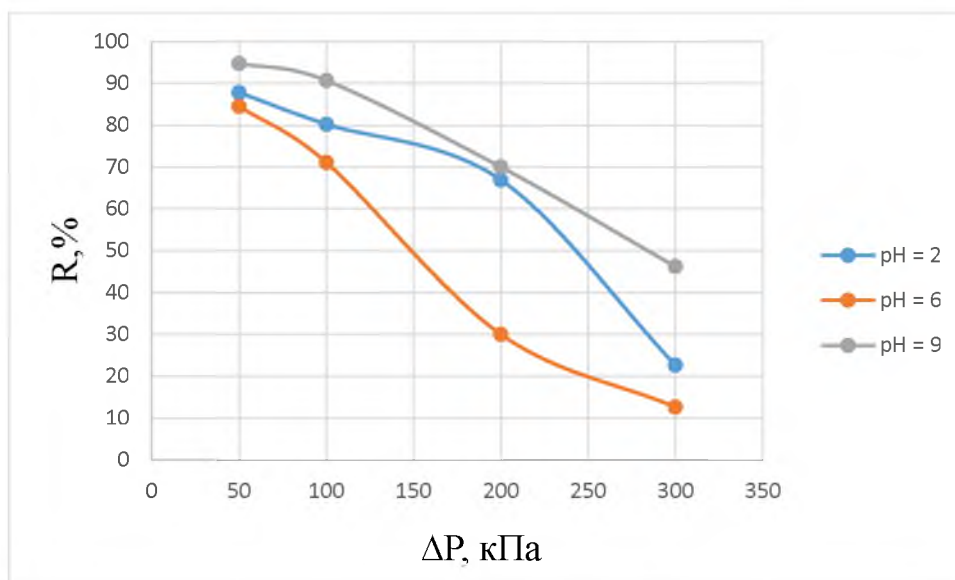


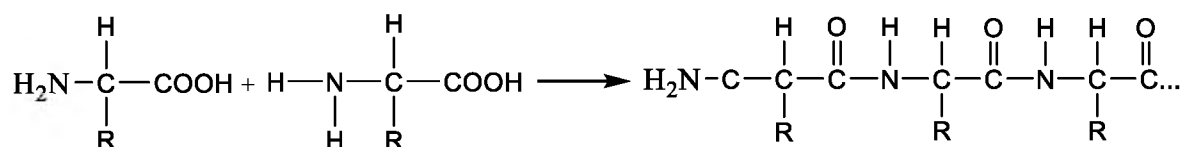
Рис. 3.9 Вплив прикладеного тиску та рН на коефіцієнт затримання в процесі УФ ПВП з концентрацією 0,1%

Як видно з рис. 3.9 зі збільшенням тиску коефіцієнт затримання (R) ПВП спадає при всіх значення рН. Це свідчить про те, що в процесі ультрафільтрації ПВП відбувається ефект деформації і орієнтації полімеру. Найбільше зниження R спостерігається при нейтральному рН. Зі зростанням тиску від 50 до 300 кПа селективність зменшується від 85 до 13 %.

3.2.5 Ультрафільтрація бичачого сироваткового альбуміну: продуктивність мембрани

БСА – білкова молекула, поліамфоліт.

Білки можна розглядати як полімери амінокислот, синтезовані за схемою:



Для БСА характерна ізоелектрична точка при $\text{pH} = 5,1 - 5,3$, отже, вище ізоелектричної точки білкова молекула заряджена негативно, а нижче – позитивно. В ізоелектричній точці білкова молекула незаряджена і має найбільш згорнуту і щільну структуру полімерного ланцюга.

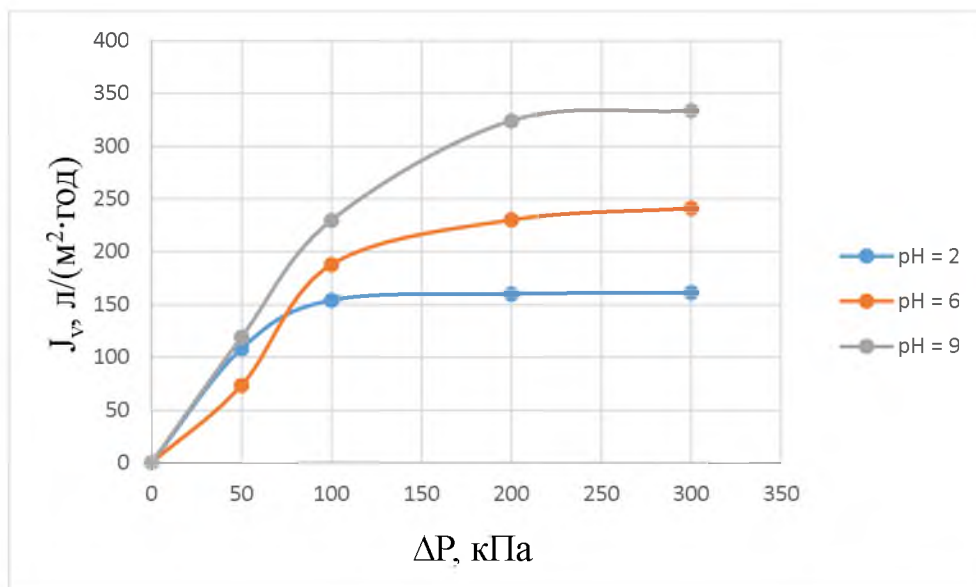


Рис 3.10 Вплив рН та прикладеного тиску на об'ємний потік в процесі УФ БСА з концентрацією 0,1%

Як видно з приведених залежностей (рис. 3.10), зі збільшенням тиску об'ємний потік через мембрану зростає до певного значення, після чого крива продуктивності виходить на плато, що свідчить про утворення гелевого шару на поверхні мембрани. Утворення гелевого шару є характерним в процесі ультрафільтрації білків. Висока продуктивність мембрани із виходом на максимальний потік вище 200 кПа спостерігається при $\text{pH} = 9$. Це пояснюється тим, що за такого значення рН молекули БСА негативно заряджені, і поверхня мембрани також заряджена негативно. Отже, в даному випадку відбувається електростатичне відштовхування молекул білку від поверхні мембрани, що і знижує ефект концентраційної поляризації. І навпаки, при $\text{pH} = 2$, молекули білку заряджені позитивно, а поверхня мембрани має від'ємний дзетта-потенціал, за

рахунок ПАК, тому відбувається електростатичне притягання між молекулами білку і поверхнею мембран. Продуктивність мембрани падає, а граничний потік досягається уже за тиску 100 кПа.

Для усунення поліелектролітного ефекту проводили ультрафільтрацію БСА на модифікованій мембрані в присутності сильного індиферентного електроліту.

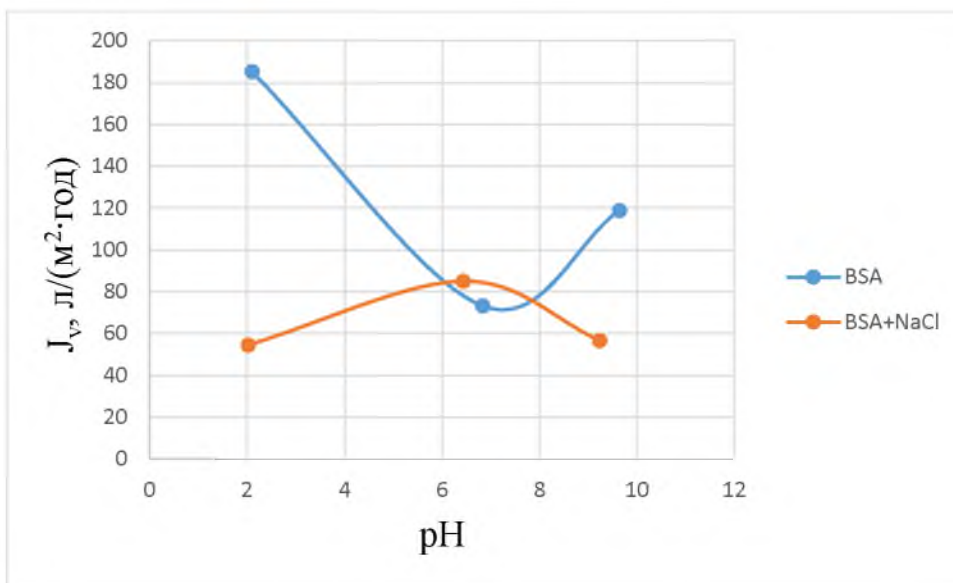


Рис. 3.11 Вплив рН на об'ємний потік в процесі УФ БСА в присутності NaCl за тиску 50 кПа

Як видно з рис. 3.11, за відсутності сильного електроліту залежність об'ємного потоку від рН має класичний характер, а саме проходить через мінімум, що відповідає ізоелектричній точці білку. Введення NaCl в розчин білку значно знижує об'ємний потік. При цьому залежності потоку від рН не спостерігається. Значення об'ємного потоку відповідає такому ж значенню, як і в попередньому випадку при рН, що характерне ізоелектричній точці і дорівнює близько 75 л/(м² · год).

3.2.6 Ультрафільтрація бичачого сироваткового альбуміну: селективність мембрани

Затримування білків модифікованою мембраною має специфічний характер.

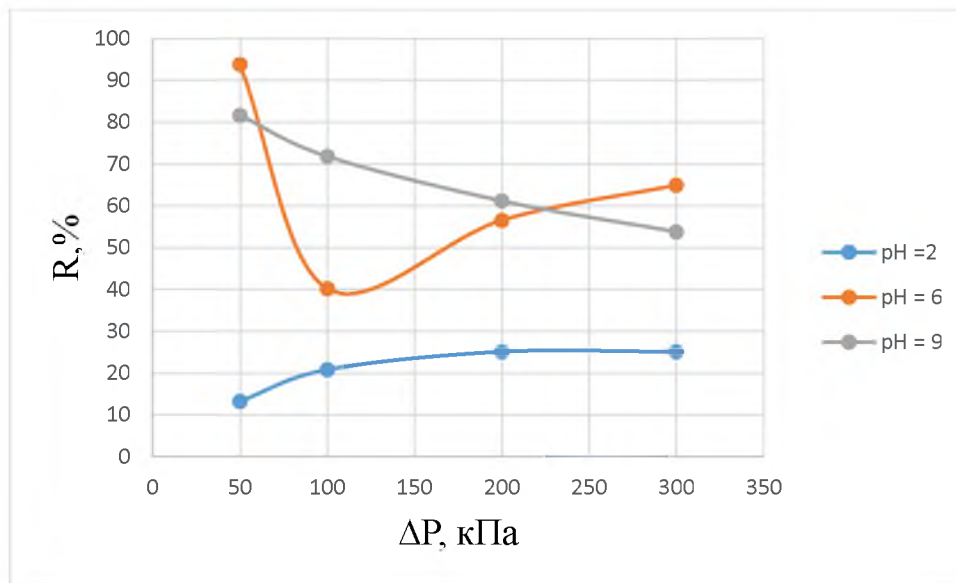


Рис.3.12 Залежність коефіцієнту затримування БСА від тиску при різних рН

Як видно з приведених даних (рис. 3.12), коефіцієнт затримування БСА при рН = 9 поступово знижується із 82 % до 54 % зі збільшенням тиску, що відповідає залежності об'ємного потоку від тиску. У нейтральному середовищі графік залежності R від тиску проходить через мінімум, що свідчить про утворення гелевого шару на мембрані і відповідно коефіцієнт затримування зростає за рахунок вторинної затримки.

Цікаві залежності спостерігаються в кислому середовищі, де молекули білку заряджені позитивно, і тому адсорбуються на поверхні мембрани за рахунок сил електростатичного притягання, при цьому селективність мембрани різко падає і коефіцієнт затримування не перевищує 25%.

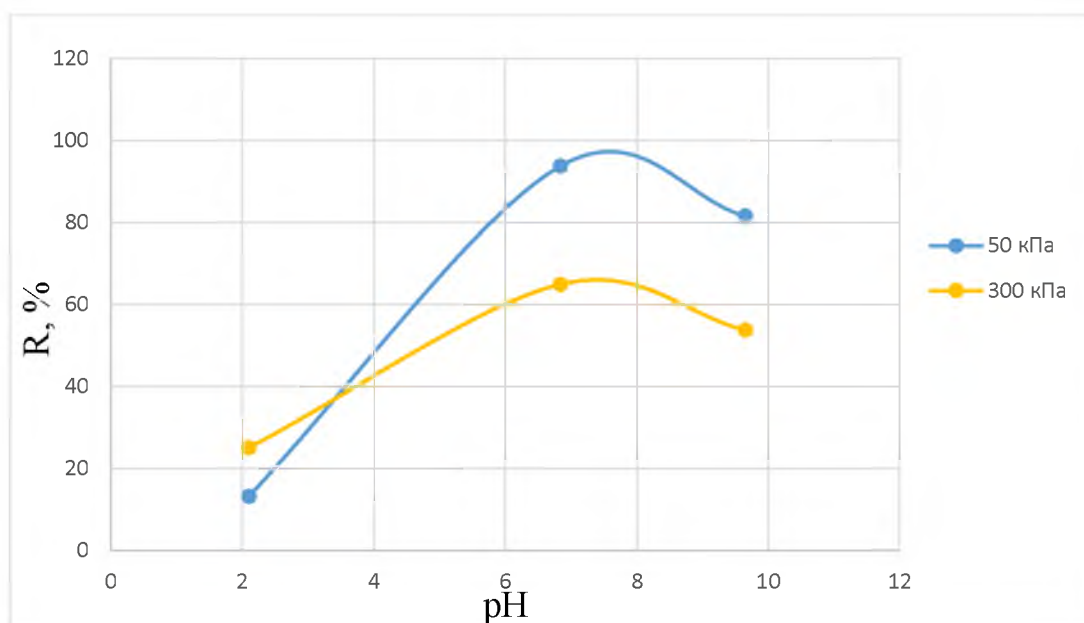


Рис. 3.13 Залежність коефіцієнту затримання від рН

З рис 3.13 видно, що крива залежності коефіцієнту затримання від рН проходить через максимум, при чому максимальна затримка БСА відповідає ізоелектричній точці білку, тобто, коли молекула знаходиться в найбільш глобулярній конформації.

Із додаванням сильного електроліту в розчин білку коефіцієнт затримання значно збільшується і не залежить від прикладеного тиску (рис. 3.14).

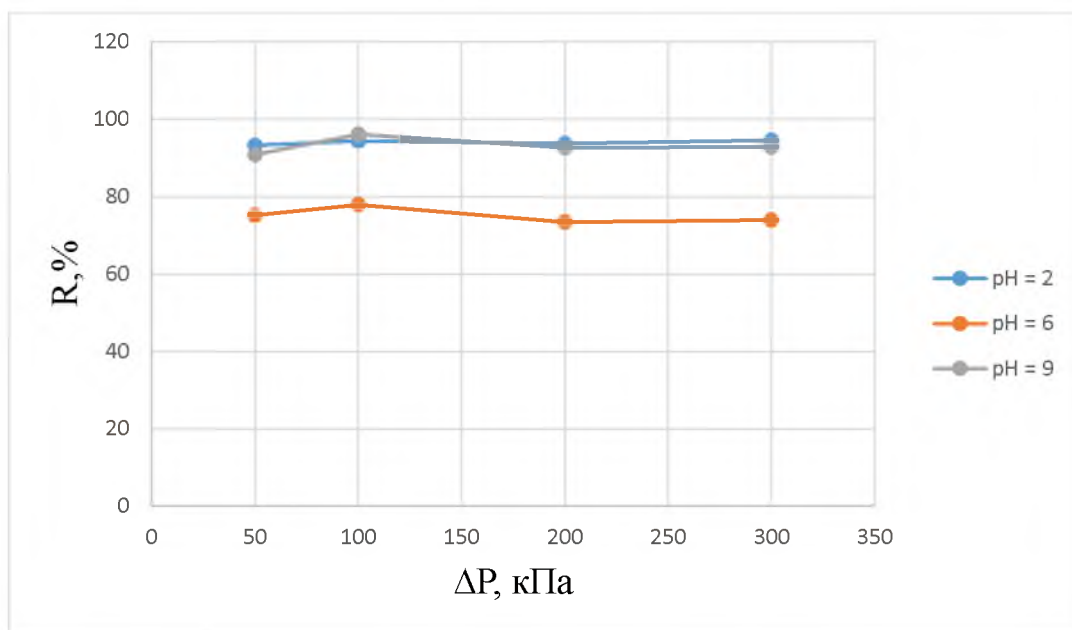


Рис.3.14 Залежність коефіцієнту затримування БСА від тиску при різних рН в присутності сильного електроліту

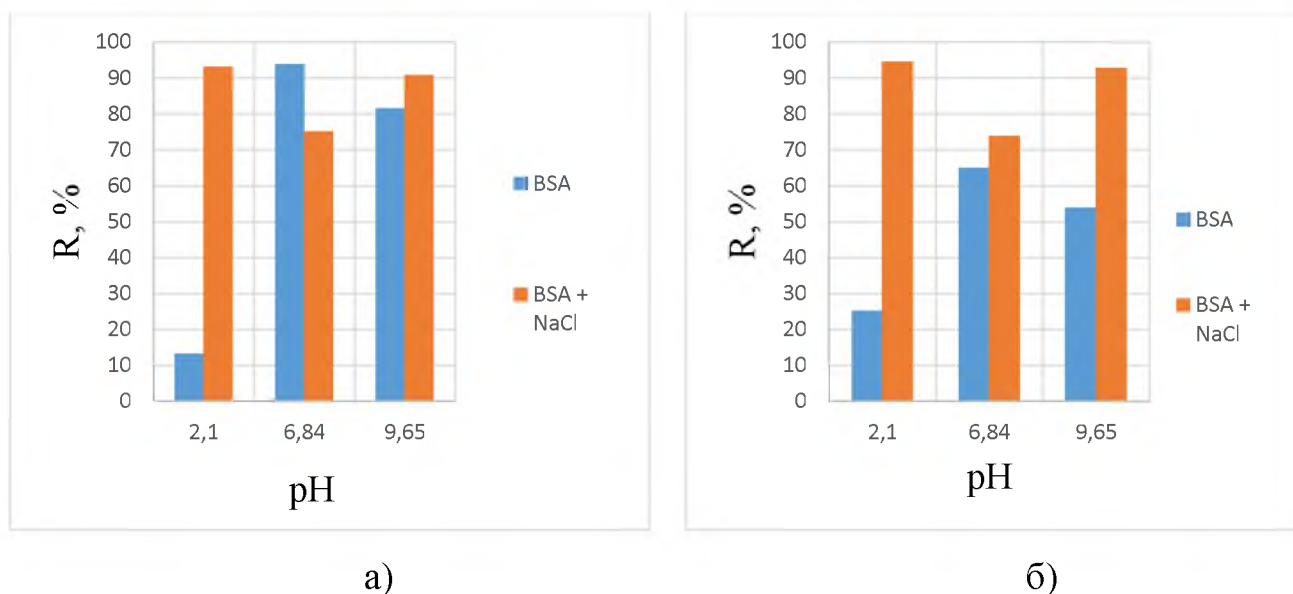


Рис. 3.15 Вплив рН розчину на коефіцієнт затримування БСА за тиску: а) 50 кПа; б) 300 кПа

Як видно з приведених діаграм (рис. 3.15), додавання сильного індиферентного електроліту призводить до зростання селективності модифікованої мембрани за всіх значення рН.

При цьому в лужному і кислому середовищі затримка білку досить висока і складає більше 90%, а в нейтральному середовищі, коефіцієнт затримання знижується на 20%.

ВИСНОВКИ

1. Відпрацьовано методику модифікування поліетерсульфонових мембран з використанням допаміну та поліакрилової кислоти. Модифіковану мембрану отримано поетапно:

1) адсорбція самополімеризованого допаміну на поверхні промислової мембрани;

2) прищеплення поліакрилової кислоти за рахунок утворення амідних зв'язків.

3) визначені умови модифікування: концентрація допаміну 10 мг/мл, рН = 8, $T = 298 \text{ K}$, час модифікування 20 год, концентрація ПАК 0,5%, $T = 298 \text{ K}$, час модифікування 2 год.

2. Ефективність модифікування та наявність нових функціональних груп на поверхні мембрани підтверджено методом інфрачервоної спектроскопії. Зміна гідрофільності поверхні мембрани підтверджена визначенням коефіцієнту водопроникності на кожному етапі модифікування.

3. Порівняно транспортні властивості немодифікованих та модифікованих промислових поліетерсульфонових мембран у процесі ультрафільтрації водного розчину ПВП з молекулярною масою 40 кДа. Показано, що для модифікованої мембрани характерна лінійна залежність об'ємного потоку від прикладеного тиску, що свідчить про зниження впливу концентраційної поляризації. Продуктивність модифікованих мембран зростає на 15 % у порівнянні з немодифікованими.

4. Показано, що коефіцієнт затримування ПВП має найбільше значення 85 – 95% за тиску 50 кПа, а зі збільшенням тиску різко спадає, що свідчить про наявність ефекту деформації та орієнтації в процесі розділення полімеру.

5. Досліджено ультрафільтрацію бичачого сироваткового альбуміну на модифікованих мембранах. Найбільша продуктивність модифікованих мембран спостерігається за значень рН = 9, внаслідок електростатичного відштовхування

негативно заряджених молекул білка від негативно зарядженої поверхні мембрани, і становить 334 л/(м² · год).

6. Встановлено, що додавання індеферентного електроліту у розчин БСА спричиняє значне зниження об'ємного потоку та збільшення селективності мембрани до 90%.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Tsapiuk E.A. Separation of aqueous solutions of nonionic / E.A. Tsapiuk, M.T. Bryk // *Journal of Membrane Science*. — 1990. — Vol. 48. — P. 1–23.
2. Киричук І.І. Визначення коефіцієнту масопереносу та транспортних параметрів мембран / І.І. Киричук, В.Г. Мирончук, Ю.Г. Змієвський // *Наукові праці*. — 2014. — № 45. — Т. 2. — P. 65–71.
3. Gilron J. Effects of surface modification on antifouling and performance properties of reverse osmosis membranes / J. Gilron, S. Belfer, P. Väisänen, M. Nyström // *Desalination*. — 2001. — Vol. 140. — №. 2. — P. 167–179.
4. Kilduff J. E. Photochemical modification of poly(ether sulfone) and sulfonated poly(sulfone) nanofiltration membranes for control of fouling by natural organic matter/ J. E. Kilduff, S. Mattaraj, S.; J. P. Pieracci [et al.]// *Desalination*. – 2000. – V. 132. – P. 133-142.
5. Nabe A. Surface modification of polysulfone ultrafiltration membranes and fouling by BSA solutions / A. Nabe, E. Staude, G. Belfort // *Journal of Membrane Science*. — 1997. — Vol. 133. — №. 1. — P. 57–72.
6. Шапошник В. А. Мембранные методы разделения смесей / В. А. Шапошник// *Соросовский образовательный журнал*.—1999. —№9. — С. 27-32.
7. Брик М.Т. Енциклопедія мембран. Т.1-2. / М. Т. Брик. – К.: Вид. дім «Києво-Могилянська академія», 2005.
8. Мулдер М. Введение в мембранную технологию / Мулдер М. [Пер. С англ. А. Ю. Алентьева, Г. П. Ямпольской]. – Москва: Мир, 1999. – 513 с.
9. Брык М. Т. Мембранная технология в пищевой промышленности / М. Т. Брык, В. Н. Голубев, А. П. Чагаровский. – Киев: Урожай, 1991. – 224 с.
10. Кестинг Р.Е. Синтетические полимерные мембраны / Р. Е. Кестинг. — М.: Химия, 1991. — 336 с.
11. Baker R. W. Membranetechnologyand applications / R. W. Baker. — California.: John Wiley & Sons, 2004. — 545 p.
12. Kumar Purkait M. Membrane materials and modification for thermal induced membrane separation processes / Kumar Purkait M., Singh R., Mondal P.,

Haldar D. // Thermal Induced Membrane Separation Processes. – 2020. – Chapter 3. – P. 41–53.

13. Брык М. Т. Ультрафильтрация / М. Т. Брык, Е. А. Цапюк. – Киев: Наукова думка, 1989. – 288 с

14. Hirose M. Effect of skin layer surface structures on the flux behavior of RO membranes / M. Hirose, H. Ito, Y. Kamiyama // Journal of Membrane Science. – 1996. – V. 121. – P. 209-215.

15. Vrijenhoek E. M. Influence of membrane surface properties on initial rate of colloidal fouling reverse osmosis and nanofiltration membranes / E. M. Vrijenhoek, S. Hong, M. Elimelech // Journal of Membrane Science. – 2001. – V. 188. – P. 115-128.

16. Rana D. Surface modifications for antifouling membranes / D. Rana, T. Matsuura // Chemical Review. - 2010. - V.110. – P. 2448-2471.

17. Riedl K. Influence of membrane structure on fouling layer morphology during apple juice clarification / K. Riedl, B. Girard, R. W. Lencki // Journal of Membrane Science. - 1998. – V.139. – P. 155-166.

18. Li Y. S. Treatment of oily wastewater by organic-inorganic composite tubular ultrafiltration (UF) membranes / Y. S. Li, L. Yan, C. Xiang [et al.]// Desalination. – 2006. – V. 196. – P. 76-83.

19. Химическая модификация мембран [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: <https://me-system.ru/membrany/tehnologiya-izgotovleniya-membran/himicheskaya-modifikatsiya-membran/>

20. Ulbricht M. Photomodification of ultrafiltration membranes / M. Ulbricht, K. Richau, H. Kamusewitz // Colloid Surface. – 1998. – V. 138. – P. 353-366.

21. Masuelli M. SPC/PVDF membranes for emulsified oily wastewater treatment / M. Masuelli, J. Marchese [et al.] // Journal of Membrane Science. – 2009. – V. 326. – P. 688-693.

22. Vázquez M. I. Modification of cellulosic membranes by γ -radiation: Effect on electrochemical parameters and protein adsorption / M. I. Vázquez, R. de

Lara, P. Galán [et al.] // Journal of Colloids and Surfaces. – 2005. – V. 270-271. - P. 245-251.

23. Susanto H. Photografted thin polymer hydrogel layers on PES ultrafiltration membranes: characterization, stability, and influence on separation performance / H. Susanto, M. Ulbricht // Langmuir. –2007. – V. 23. – P. 7818-7830.

24. Гулієнко С. В. Процес регенерації рулонованих мембранних модулів: дис. канд. техн. наук : 05.17.08 – процеси та обладнання хімічної технології / Сергій Валерійович Гулієнко. – Київ, 2016. - 214 с.

25. Sablani S.S. Concentration polarization in ultrafiltration and reverse osmosis: a critical review / S.S. Sablani, M. F. A. Goosen, R. Al-Belushi [et al.] // Desalination. – 2001. – V. 141. – P. 269-289.

26. Антоненко В.В. Використання ультрафільтрації в процесах очищення води. Курсова робота. НаУКМА. Київ – 2020

27. Абдуллин И.Ш. Особенности физико-химического модифицирования мембранных материалов / Абдуллин И.Ш. Нефедьев Е.С. Ибрагимов Р.Г. Галлямов Р. Т. // Вестник технологического университета. – 2015 – Т. 18, №11. – Ст. 137 - 143

28. Абдуллин И.Ш. Модификация композиционных мембран / Абдуллин И. Ш. Ибрагимов Р. Г. Парошин В. В. Зайцева О. В. // Вестник технологического университета. – 2012. – Т.

29. Бильдюкевич А. В. Структура и проницаемость фторпластовых мембран, полученных из трехкомпонентных систем полимер-растворитель-осадитель / Бильдюкевич А. В., Ермолинская Т.М., Фенько Л.А. // Високомолекул. соед. – 2007. – Т. 49, №11. – Ст. 1979 – 1987

30. Tejraj, A. Polymeric membranes / A. Tejraj // Polym. news. 2005. – V. 25. №9. – P. 304 – 305

31. Коновалова В. В. Модифікування полісульфонових мембран магнітними наночастинками / В. В. Коновалова, Г. А. Побігай, О. І. Іваненко, С. М. Царик, А. Ф. Бурбан, П. І. Перхун // Наукові записки НаУКМА. – 2015 – Т.183 : Хімічні науки та технології – Ст. 3-7.

32. Cen L. Surface modification of polymeric films and membranes to achieve antibacterial properties / L. Cen, K. Neoh, L. Ying [et al.] // *Surface and Interface Analysis*. – 2004. – V. 36. – P. 716-719.

33. Ethève J. (2003). Adsorption of lysozyme on a hemodialysis sulfonated polyacrylonitrile membrane, with and without preadsorbed poly(ethyleneimine) on the external faces / Ethève J., Déjardin P., Boissière M. // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2003 – 28(4) – P. 285–293.

34. Reddy A. V. R. Surface modification of ultrafiltration membranes by preadsorption of a negatively charged polymer - I. Permeation of water soluble polymers and inorganic salt solutions and fouling resistance properties/ A. V. R. Reddy, D. J. Mohan, A. Bhattacharya [et al.] // *Journal of Membrane Science*. - 2003. – V. 214. – P. 211-221.

35. J. Zhu. Fabrication of a novel “loose” nanofiltration membrane by facile blending with Chitosan–Montmorillonite nanosheets for dyes purification / J. Zhu, M. Tian, Y. Zhang, H. Zhang, J. Liu // *Chemical Engineering Journal*. – 2015 – V. 265 – P. 184-193

36. M. Rezakazemi. Thermally stable polymers for advanced highperformance gas separation membranes / M. Rezakazemi, M. Sadrzadeh, T. Matsuura // *Progr. Energy Combust. Sci.* – 2018 – V. 66 – P. 1-41.

37. Касперчик В.П. Модификация ультрафильтрационных мембран из полиакрилонитрила и полисульфона / В.П. Касперчик, А.Л. Яскевич, А.В. Бильдюкевич // *Критические технологии. Мембраны: ГНУ Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск*. – 2005 – № 4 (28) – Ст. 35-40

38. Kheirieh, S., Asghari, M., & Afsari, M. (2018). Application and modification of polysulfone membranes / Kheirieh S., Asghari M., Afsari M. // *Reviews in Chemical Engineering*. – 2018 – 34(5) – P. 657–693

39. T. Tavangar. Textile waste, dyes/inorganic salts separation of cerium oxide-loaded loose nanofiltration polyethersulfone membranes / T. Tavangar, M. Karimi, M. Rezakazemi, K.R. Reddy, T.M. Aminabhavi // *Chemical Engineering Journal*. – 2020 – V. 385

40. Carter J. E. Dopamine hydrochloride / Carter J. E., Johnson J. H., Baaske D. M. // Analytical profiles of drug substances. – 1982 – V. 11 – P. 257–72
41. H. Lee. Messersmith, mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings / H. Lee, S. M. Dellatore, W. M. Miller, P. B. // Science. – 2007 – V. 318 – P. 426–430.
42. T. Cai. Poly(vinylidene fluoride) membranes with hyperbranched antifouling and antibacterial polymer brushes/ T. Cai, W. J. Yang, K. G. Neoh, E. T. Kang // Ind. Eng. Chem. Res. – 2012 – V. 51 – P. 15962–15973.
43. J. H. Jiang. Surface modification of PE porous membranes based on the strong adhesion of polydopamine and covalent immobilization of heparin / J. H. Jiang, L. P. Zhu, X. L. Li, Y. Y. Xu, B. K. Zhu // J. Membr. Sci. – 2010 – V. 364 – P. 194–202.
44. Shi, H., Xue, L., Gao, A., Fu, Y., Zhou, Q., & Zhu, L. (2016). Fouling-resistant and adhesion-resistant surface modification of dual layer PVDF hollow fiber membrane by dopamine and quaternary polyethyleneimine / Shi H., Xue L., Gao A., Fu Y., Zhou Q., Zhu L. // Journal of Membrane Science. – 2016 – V. 498 – P. 39–47.
45. V. Khutoryanskiy. Hydrogen-bonded interpolymer complexes: formation, structure and applications / V. Khutoryanskiy, Georgios Staikos // World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. - 2009
46. Зацерковна Р. С. Спектроскопічні дослідження полімерних матеріалів для виготовлення офсетних друкарських форм лазерним гравіруванням / Зацерковна Р. С., Слоцька Л.С. – Львів. – Ст. 62 – 69