

ГІДРОФІЛЬНО-ГІДРОФОБНІ КОПОЛІМЕРИ ЯК ОСНОВА ДЛЯ ФОРМУВАННЯ ПРИДАТНИХ ДО ФОТОМОДИФІКАЦІЇ МЕМБРАН

Синтезовано кополімер стирену з акрилонітрилом (САН) за допомогою процесу оборотної фрагментації передачі ланцюга в присутності кумілдитіобензоату. Визначено кількісне співвідношення стирену та акрилонітрилу в САН та його молекулярну масу. Синтезовано фотоактивний мономер метил-(4-метакрилокси)-бензоат (ММАОБ), що містить арилестерну групу, за рахунок якої може відбуватися фотоперегрупування Фріса. Проведено УФ-ініційовану прищеплену полімеризацію мономера до сформованих на основі САН мембран. Жорстким УФ-опроміненням модифіковано мембрани САН-ММАОБ з метою утворення на їхній поверхні нових функціональних груп завдяки фотоперегрупуванню Фріса, що підтверджено ІЧ спектральним аналізом, та досліджено розділювальні характеристики вихідних та модифікованих мембран.

Ключові слова: синтетичні мембрани, кополімер стирену з акрилонітрилом, фотоактивний мономер метил-(4-метакрилокси)-бензоат, кополімер стирену та акрилонітрилу з метил-(4-метакрилокси)-бензоатом, фотохімічна модифікація, перегрупування Фріса.

Вступ

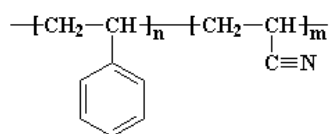
Покращення експлуатаційних характеристик синтетичних мембран, що широко застосовують для розв'язання низки екологічних проблем, нині є досить актуальним [1; 2]. У зв'язку з цим для формування мембран перспективним є використання фоточутливих полімерів, які легко модифікуються під дією УФ-опромінення, зберігаючи при цьому свої фізичні властивості.

Щодо вирішення цієї проблеми привертає увагу широковідомий кополімер стирену з акрилонітрилом – САН, який вирізняється серед синтетичних полімерів не тільки тим, що його давно й успішно застосовують у побутовій практиці (промислове скління, контейнери для зберігання харчових продуктів, посуд, пакувальні матеріали, перегородки в офісах та житлових приміщеннях, шовкографія, оформлення магазинів і виставкових стендів, захист плоских або вигнутих поверхонь тощо), а й унікальною стійкістю виготовлених з нього полімерних плівок до тривалого УФ-опромінення [3]. У зв'язку з цим САН, який містить переважно більшість гідрофільних радикалів, можна розглядати як базовий полімер для створення фоточутливих гідрофільних мембран. Він може використовуватись як стійка до фотодеструкції основа мембрани, а на її поверхню можна прищеплювати фотоактивні мономерні, здатні під дією УФ-опромінення до фотоперегрупувань з утворенням нових функціональних груп [4–7].

Оскільки кополімер стирену з акрилонітрилом недостатньо досліджений у галузі мембранної технології [8], метою роботи було синтезувати гідрофільно-гідрофобний кополімер САН з подальшим виготовленням на його основі придатних для фотомодифікації мембран.

Матеріали і методи

Кополімер стирену з акрилонітрилом (САН) – продукт кополімеризації стирену та акрилонітрилу (нітрилу акрилової кислоти).



САН синтезували на кафедрі хімії високомолекулярних сполук КНУ імені Тараса Шевченка за допомогою процесу оборотної фрагментації передачі ланцюга в присутності кумілдитіобензоату з ініціатором. Згідно з літературними даними кополімер САН розчиняється в багатьох органічних розчинниках (табл. 1) [9].

Таблиця 1. Розчинність САН в органічних розчинниках

№	Розчинник	Розчинність
1	Ацетон	+
2	Бензол	+
3	Діоксан	+
4	Диметилформамід	+
5	Метилпіролідон	+
6	Хлороформ	+

Молекулярну масу САН визначали методом ексклюзивної хроматографії (табл. 2). Дослідження молекулярно-масових характеристик проводили на комплекті обладнання для рідинної хроматографії фірми «Du Pont» (США).

Елюент – диметилформамід.

Температура – 20 °С. Швидкість елюювання – 0,7 см³/хв.

Датчик УФ – 280 нм (бензолне кільце).

Хроматограф – Du Pont Spectra-Physics (США).

Колонка бімодальна PSM-60, PSM-1000.

Наповнювач – Zorbax.

Калібровку колонок проводили полістиреновими стандартами «Du Pont» з молекулярними масами M_w 233000, 100000, 500000 і $M_w/M_n = 1,01$.

Таблиця 2. Середньовагова та середньочислова молекулярні маси САН

M_w	M_n	M_w/M_n
300 000	180 000	1,8

Кількісне співвідношення стирену та акрилонітрилу в кополімері САН визначали методом протонно-магнітно-резонансної спектроскопії (ПМР-спектроскопії) з порівняння інтегральних інтенсивностей резонансних сигналів, які відповідають ланкам стирену та акрилонітрилу. Спектри ПМР записували на спектрометрі «Bruker-400» в суміші дейтерованого хлороформу та диметилсульфоксиді, відносно тетраметилсилану як внутрішнього стандарту [10].

Синтез метил-(4-метакрилокси)-бензоату (ММАОБ)

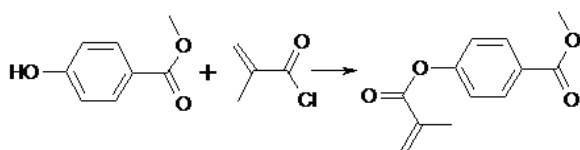


Рис. 1. Схема синтезу метил-(4-метакрилокси)-бензоату (ММАОБ)

Синтез метил-(4-метакрилокси)-бензоату (рис. 1) проводили згідно з методикою, яку детально описано в роботі [11].

Формування мембран на основі кополімеру стирену з акрилонітрилом

Мембрани на основі САН формували методом інверсії фаз, сухо-мокрим способом, при якому одержують асиметричні пористі мембрани з контрольованою товщиною та пористою структурою тонкого селективного

шару [1]. САН розчиняли в диметилформаміді (ДМФА), діоксані, ацетоні та метилпіралідоні, а в окремих випадках додавали гідрофобний кополімер вліденфлуориду з тетрафлуоретиленом (Ф42В), щоб зміцнити плівку. Товщина поливального розчину на склі становила 0,3 мм. Мембрану витримували певний час на повітрі, занурювали в дистильовану воду кімнатної температури, а потім – у ванночку з гарячою дистильованою водою (45–70 °С) і таким чином змінювали щільність плівки.

Під час формування мембран дуже важливим фактором був підбір такого розчинника САН, з розчину якого можна було отримати продуктивну мембрану, бо, як відомо, розчинник впливає на такі фізичні властивості мембрани, як прозорість, міцність і щільність.

Прищеплення мономера метил-(4-метакрилокси)-бензоату (ММАОБ) на поверхню сформованої мембрани на основі САН УФ-опроміненням

Для модифікування мембрани на основі САН використовували ініціатор фотоініційованої полімеризації бензофенон (БФ) (Fluka, Німеччина) та мономер метил-(4-метакрилокси)-бензоат (ММАОБ). Для дослідження об'ємного потоку води (J_v , л/(м²·год) крізь мембрану використовували стандартну циліндричну комірку непроточного типу Amicon 8200 (виробництво Millipore Corporation, США). Для УФ-ініційованої прищепленої полімеризації застосовували фотохімічний реактор (рис. 2).

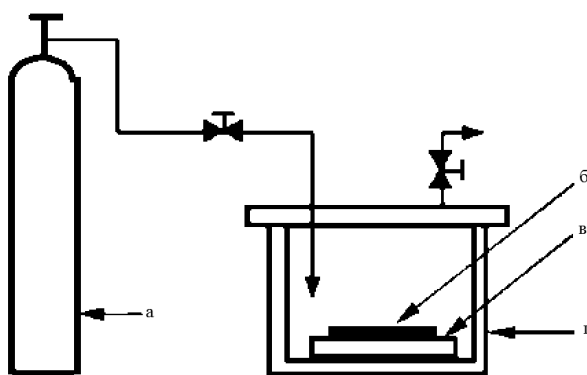


Рис. 2. Комірка для УФ-ініційованого прищеплення мономерів: а – балон з аргоном; б – мембрана; в – ємність із розчином мономера; г – кварцова комірка

УФ-опромінення одержаних мембран здійснювали за допомогою ртутної лампи потужністю 16 кВт/см² протягом 30 хвилин. Відстань від лампи до зразка – 30 см, $\lambda = 254$ нм [12; 13].

Модифікування мембран здійснювали у дві стадії: на першій – мембрани витримували в розчині ініціатора бензофенону з концентрацією 4 % (мас.) протягом 20 хв за кімнатної температури для адсорбції ініціатора, на другій – прищеплювали мономер метил-(4-метакрилокси)-бензоат із водного розчину 3 % (мас.) шляхом УФ-ініційованої прищепленої полімеризації протягом 30 хв за температури 40 ± 5 °С в атмосфері аргону.

Після закінчення реакції модифіковану мембрану відмивали в дистильованій воді протягом двох діб. Хімічну реакцію проводили за такою схемою (рис. 3):

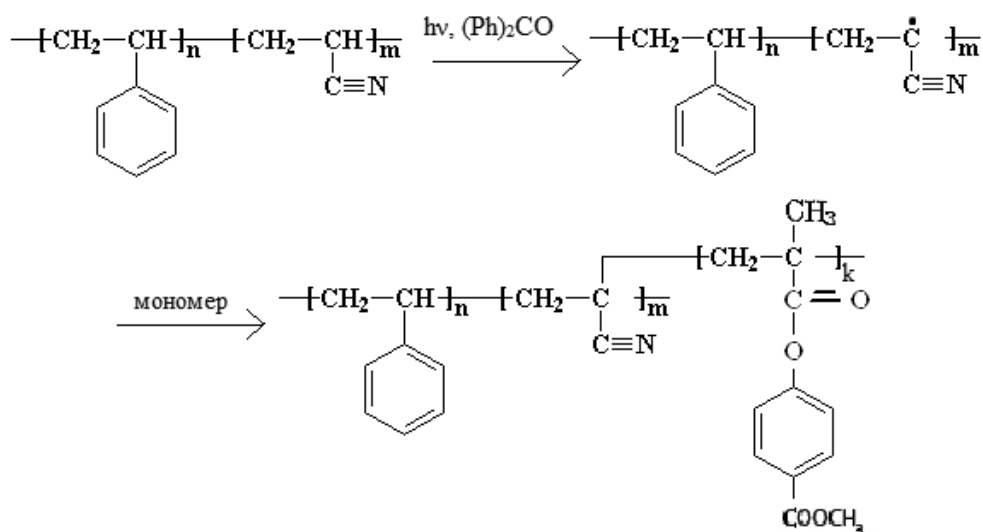


Рис. 3. Схема радикальної полімеризації ММАОБ з САН на поверхні мембрани

Визначення молекулярної структури САН методом ІЧ-спектроскопії

ІЧ-спектри пропускання отриманих зразків записували на ІЧ-Фур'є спектрометрі Perkin Elmer Spectrum BX FTIR з роздільною здатністю 1 cm^{-1} за кімнатної температури у спектральному діапазоні $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$. Похибка вимірювань не перевищувала 0,1 %. Спектри записували відносно KBr [14; 15].

Визначення ступеня гідрофобності сформованих мембран

Для інклюдування (висушування) вихідних та модифікованих мембран їх поміщали у ванну з етанолом та витримували 20 хвилин. Подібну операцію повторювали з ізопропіловим спиртом та гексаном і отримували повністю зневоднені мембрани [16; 17].

Гідрофілізацію одержаних мембран досліджували методом «сидячої краплі» [18]. На поверхню

мембрани наносили невелику краплю дистильованої води і фотографували її бокове зображення. За допомогою комп'ютерної програми через потрійну точку, в якій існують усі три середовища: повітря, вода, полімер, – проводили дотичну до контуру краплі. Кут нахилу цієї дотичної і є крайовий кут θ .

Визначення розділювальних характеристик мембран

Готові сформовані мембрани досліджували на продуктивність та селективність для порівняння їхніх властивостей до та після опромі-

нення. Продуктивність мембран досліджували за дистильованою водою при тисках 50, 100, 250, 300 кПа. Діаметр вирізаних мембран дорівнював діаметру комірки непроточного типу (виробництво Millipore Corporation, США), а саме 3 та 6 см.

Селективність вихідних та модифікованих мембран визначали за поліетиленгліколем (ПЕГ) з різною молекулярною вагою, декстраном блакитним та гуміновими кислотами [19].

Фотоперегрупування Фріса УФ-опроміненням

УФ-опромінення одержаних мембран здійснювали за допомогою ртутної лампи потужністю 100 кВт/см^2 протягом 90 хвилин. Згідно з літературними даними [13], доза опромінення, що діє на зразок за такий час, є достатньою для проходження на поверхні кополімеру фотоперегрупування Фріса та не призводить до фотодеструкції.

Результати та їх обговорення

Визначення кількісного співвідношення стирену та акрилонітрилу в кополімері САН методом протонної магнітно-резонансної спектроскопії

Хімічний склад стиренакрилонітрилу визначався за стандартною методикою ПМР-спектроскопії (рис. 4). За ПМР-спектром видно, що сигнали ароматичних протонів проявляються у вигляді мультиплету в області 7–7,5 м.ч.; його відносна інтегральна інтенсивність – 1. Сигнали, що відповідають усім іншим групам стирену та акрилонітрилу, перебувають у проміжку 4,5–0,5 м.ч., їхня відносна інтегральна інтенсивність – 2,26.

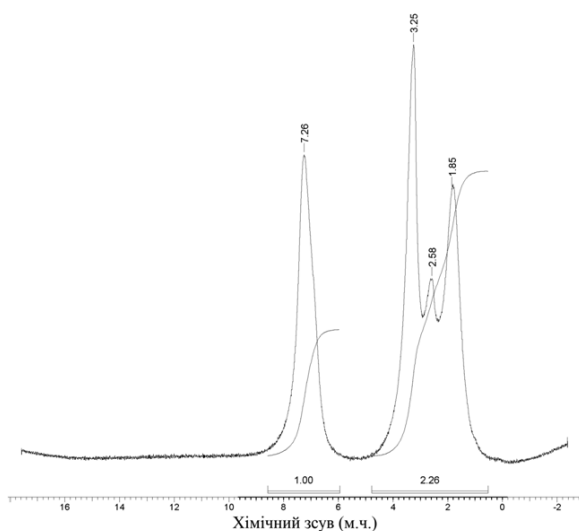
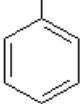
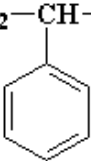


Рис. 4. ПМР-спектр кополімеру стиренакрилонітрилу

Таблиця 3. Сигнали протонів за ПМР-спектром

САН	 м.ч.	$\text{[-CH}_2\text{-CH-]}$ м.ч.	$\text{C}\equiv\text{N}$ м.ч.
$\text{[-CH}_2\text{-CH-]}_n \text{[-CH}_2\text{-CH-]}_m$  $\text{C}\equiv\text{N}$	7,26	3,25 2,58 1,85	3,25 2,58 1,85

Співвідношення ланок $n:m$ порівнюємо за інтегральними інтенсивностями на 1 протон стирену та акрилонітрилу. На 5 протонів фенільного замісника (7,26 м.ч.) – відносна інтегральна інтенсивність 1. Тобто:

$$\int (5H) = 1, \text{ тоді} \\ 1H = 0,2.$$

За цим принципом вираховуємо, яка інтегральна інтенсивність припадає на 1 протон

акрилонітрилу. Оскільки у відносну інтегральну інтенсивність (3 смуги, що перекриваються при 3,25; 2,58 та 1,85 м.ч.) 2,26 входить 3Н протона стирену, тоді їх віднімаємо:

$$2,26 - 3 \times 0,2 = 1,66,$$

з цього – на 1Н акрилонітрилу:

$$1,66/3 = 0,55.$$

Оскільки ми порівнювали співвідношення ланок $n : m$, то $n : m = 0,2 : 0,55 = 1 : 2,75$.

Звідси робимо висновок, що у САН стирену – 26 %, акрилонітрилу – 74 %. Знаючи, що стирен більш гідрофобний, а акрилонітрил – гідрофільний, виходячи з визначеного співвідношення можна вважати, що ця сполука гідрофільна.

Формування мембран на основі кополімеру САН

У табл. 4 як приклад подано характеристики деяких мембран на основі САН, сформованих з різних розчинників. Аналіз представлених результатів показав, що мембрани, сформовані з розчину ДМФА, не придатні для отримання якісних мембран: утворені плівки тонкі, крихкі і згодом розшаровуються. Мембрани, сформовані з діоксану, доволі міцні, але довго формуються та деформуються в гарячій воді. Мембрани, сформовані з розчину ацетону, досить міцні, щільні та прозорі, придатні для аналізу методом ІЧ-спектроскопії. Мембрани, сформовані з метилпіролідону, – якісні плівки, але досить крихкі, їх зміцнювали, формуючи на підкладці. Тільки після цього ці мембрани можна було застосовувати на практиці. Згідно з проведеним вище аналізом для подальшої

модифікації мембран ми обрали мембрани на основі САН, сформовані з розчинів ацетону та метилпіролідону.

Дослідження структури мембран на основі САН та ММАОБ методом ІЧ-спектроскопії

За допомогою ІЧ-спектрометрії ми підтвердили структуру вихідних та модифікованих

Таблиця 4. Формування мембран на основі кополімеру САН

№ зразка	Склад: САН +	Умови осадження			Опис мембрани
		Повітря	H ₂ O, 20 °C	H ₂ O, 50 °C	
1	ДМФА* 5 %	3 хв	5 хв	5 хв	Крихка
2	ДМФА+ Ф42В* (1:1)	3 хв	5 хв	5 хв	Крихка
3	Діоксан 8 %	3 хв	2 хв	7 хв	Міцна
4	Діоксан 8 %	6 хв	4 хв	10 хв	На ПП* підкладці, дуже щільна, не пропускає воду
5	Ацетон 12 %	2 хв	3 хв	3 хв	Міцна
6	Ацетон +Ф42В (2:1)	1 хв	6 хв	–	Тонка, але не крихка
7	МПр* 8 %	5 хв	10 хв	10 хв	Крихка
8	МПр 8 %	3 хв	7 хв	10 хв	На ПП підкладці, придатна для роботи

Примітка. ДМФА* – диметилформамід; Ф42В* – кополімер полівіліденфлуориду з тетрафлуоретиленом; ПП* – поліпропіленова підкладка; МПр* – метилпіролідон; осаджувач – дистильована вода.

мембран. На рис. 5 представлено ІЧ-спектр мономера метил-(4-метакрилокси)-бензоату. За допомогою його характерних карбонільних смуг 1723 і 1740 см⁻¹, які відповідають за С=О групу, та естерної смуги 1203 см⁻¹, яка відповідає за С-О-Р групу, ми можемо виявити наявність прищепленого мономера на поверхні мембрани.

На рис. 6 показано 3 спектри: кополімер САН (1), САН-ММАОБ (2) та САН-ММАОБ

модифікований (3). Розшифровку спектрів продемонстровано в табл. 5. ІЧ-спектр кополімеру САН (1) можна визначити за характерними смугами ароматики – це 759 і 1451 см⁻¹ та нітрильної групи – 2235 см⁻¹.

На ІЧ-спектрі (2) – САН з прищепленим метил-(4-метакрилокси)-бензоатом (ММАОБ) – спостерігаються смуги пропускання 1721 см⁻¹, які відповідають за С=О групу, та 1204 см⁻¹,

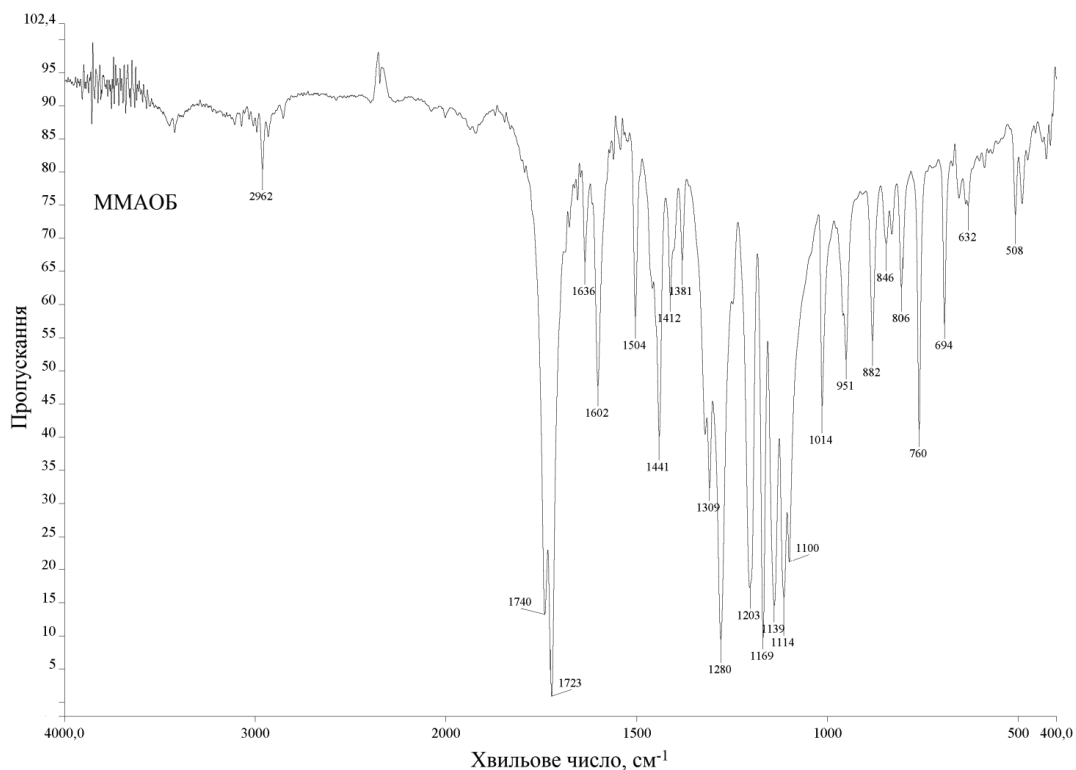


Рис. 5. ІЧ-спектр мономера метил-(4-метакрилокси)-бензоату (ММАОБ)

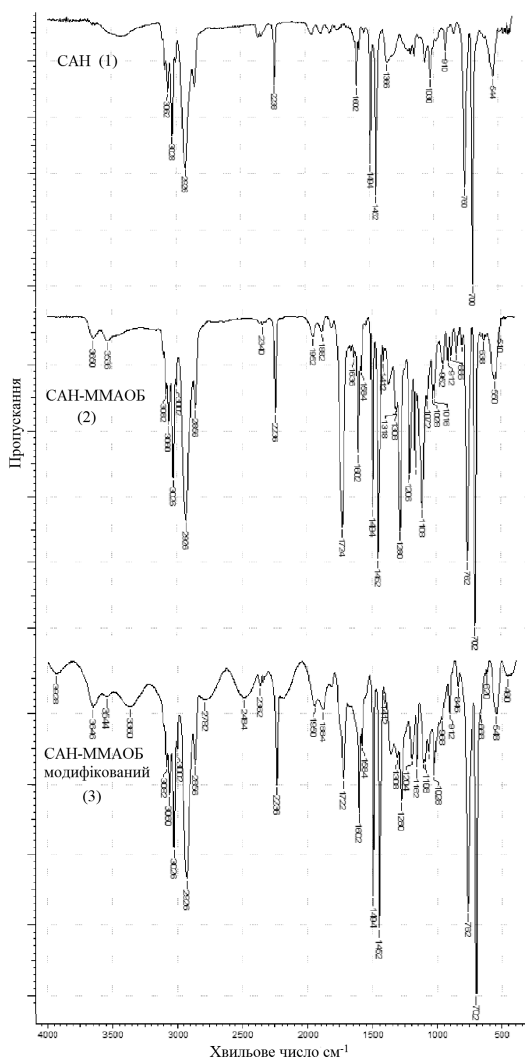


Рис. 6. ІЧ-спектри САН, САН-ММАОБ, модифікованого САН-ММАОБ

які відповідають за C-O-R групу. Вони свідчать про те, що прищеплення мономера ММАОБ пройшло успішно.

Для ІЧ-спектра САН-ММАОБ модифікованого (3) характерні валентні смуги в області 3200–2500 cm^{-1} та деформаційні смуги в області 1410–1310 cm^{-1} , які свідчать про утворення нової гідроксильної групи внаслідок фотоперегрупування Фріса.

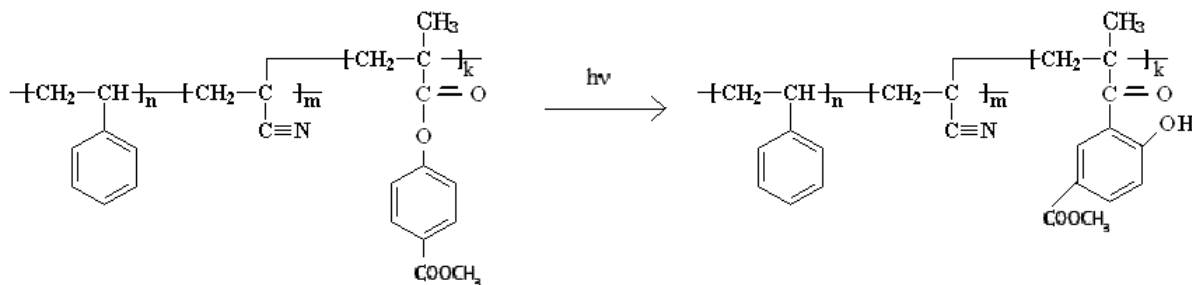


Рис. 7. Перегрупування Фріса в кополімері САН-ММАОБ

Таким чином, методом ІЧ-спектроскопії встановлено, що в кополімері САН-ММАОБ під дією ультрафіолету відбувається зміна хімічної будови, яку ми пов'язуємо з проходженням перегрупування Фріса (рис. 7).

Визначення крайового кута змочування поверхні сформованих мембран


На рис. 8–10 представлено результати визначення крайового кута змочування поверхні сформованих мембран. Показано, що кут змочування мембрани, виготовленої з розчину кополімеру стирену з акрилонітрилом в ацетоні, дорівнює 74° (рис. 8), для мембрани САН-ММАОБ – 55° (рис. 9). Після УФ-опромінення потужністю 100 kWt/cm^2 протягом 90 хвилин крайовий кут змочування модифікованої мембрани САН-ММАОБ дорівнює 50° (рис. 10).

У зв'язку з тим, що в наведених прикладах спостерігається тенденція зменшення кута змочування, можна зробити висновок, що УФ-ініційована прищеплена полімеризація мономера ММАОБ до поверхні, сформованої на основі САН мембрани, та подальше жорстке УФ-опромінення модифікованої мембрани гідрофілізують її поверхню.

Дослідження розділювальних характеристик мембран

Досліджено розділювальні характеристики вихідних та модифікованих мембран, сформованих з розчинів ацетону та метилпіролідону. Показано, що перегрупування Фріса в прищепленому кополімері збільшує продуктивність мембран залежно від умов їхнього формування. Так, згідно з даними, одержаними для мембрани на основі САН з ацетону, продуктивність вихідної мембрани дорівнює нулю, тоді як УФ-ініційована прищеплена полімеризація мономера ММАОБ до поверхні мембрани покращує її властивості, а перегрупування Фріса в прищепленому кополімері САН-ММАОБ збільшує її продуктивність в 1,25–2 рази (табл. 6, рис. 11).

Таблиця 5. Розшифровка ІЧ-спектрів

Речовина	$\begin{array}{c} \\ \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{cm}^{-1} \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{C} = \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{cm}^{-1} \end{array}$	 cm ⁻¹	$\begin{array}{c} \\ \text{C} \equiv \text{N} \\ \\ \text{cm}^{-1} \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{cm}^{-1} \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{OH} \\ \\ \text{cm}^{-1} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{---} \text{CH}_2\text{---} \text{CH} \text{---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{---} \end{array} \text{---} \text{CH}_2\text{---} \text{CH} \text{---} \\ \\ \text{C} \equiv \text{N} \end{array}$ САН (рис. 6, спектр 1)	-	-	759 1451	2235	3028	-
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} \\ \\ \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$ ММАОБ (рис. 5)	1723 1740	1203	760 1441 1504 1602	-	-	-
$\begin{array}{c} \text{---} \text{CH}_2\text{---} \text{CH} \text{---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{---} \end{array} \text{---} \text{CH}_2\text{---} \text{C} \text{---} \\ \\ \text{C} \equiv \text{N} \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---} \text{CH}_2\text{---} \text{C} \text{---} \\ \\ \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$ САН-ММАОБ (рис. 6, спектр 2)	1721	1204	761 1493 1452	2236	2856 2926 3026 3060	-
$\begin{array}{c} \text{---} \text{CH}_2\text{---} \text{CH} \text{---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{---} \end{array} \text{---} \text{CH}_2\text{---} \text{C} \text{---} \\ \\ \text{C} \equiv \text{N} \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---} \text{CH}_2\text{---} \text{C} \text{---} \\ \\ \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$ САН-ММАОБ з перегрупуванням Фріса (рис. 6, спектр 3)	1721	1204	761 1493 1452	2236	2856 2926 3026 3060	3200– 2500; 1410– 1310

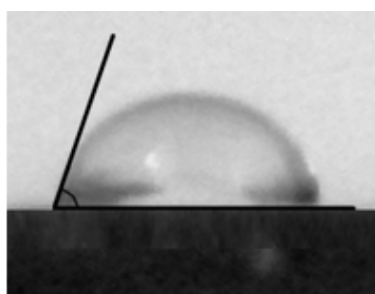


Рис. 8. Кут змочування мембрани САН в ацетоні, $\alpha = 74^\circ$

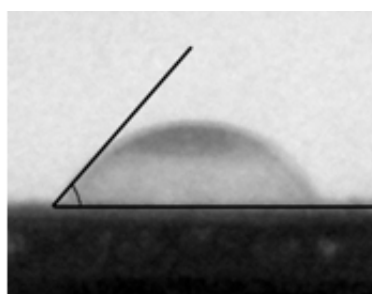


Рис. 9. Кут змочування мембрани, виготовленої з САН-ММАОБ, $\alpha = 55^\circ$

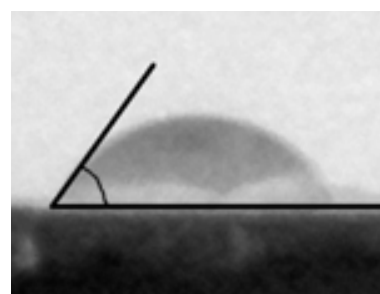


Рис. 10. Кут змочування мембрани, виготовленої з САН-ММАОБ після УФ-опромінення потужністю 100 кВт/см² протягом 90 хвилин, $\alpha = 50^\circ$

Таблиця 6. Розділювальні характеристики мембран на основі САН з ацетону

Мембрана	ΔP , кПа	
	100	200
	J_v , л/(м ² ·год)	J_v , л/(м ² ·год)
САН з ацетону	-	-
САН-ММАОБ з ацетону	66,8	88,4
САН-ММАОБ з ацетону після УФ-опромінення	84	160,8

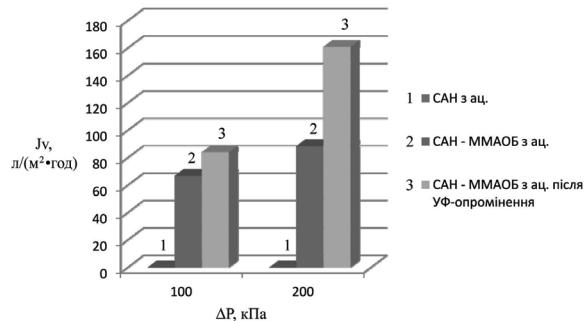


Рис. 11. Продуктивність мембран на основі САН з ацетону: 1 – САН; 2 – САН-ММАОБ; 3 – САН-ММАОБ модифікований

Вихідна мембрана, сформована з розчину метилпіролідону, більш продуктивна щодо розглянутої вище мембрани (табл. 7, рис. 12). Наявність на поверхні мембрани САН-ММАОБ фоточутливих груп збільшує продуктивність мембрани у 2 рази, а перегрупування Фріса спричиняє значне покращення її продуктивності, залежно від тиску вона зростає в 4–5 разів.

Одержані результати відкривають перспективу інтенсивного розвитку мембранної науки в напрямку розробки нових фоточутливих матеріалів з оптимальними експлуатаційними характеристиками та виготовлення мембран на їхній основі.

Висновки

Синтезовано кополімер стирену з акрилонітрилом (САН) та визначено кількісне співвідношення стирену та акрилонітрилу в САН, яке становить 1:2,75 відповідно, та його молекулярну масу: $M_w = 3 \times 10^5$, $M_n = 1,8 \times 10^5$ та $M_w/M_n = 1,8$. Синтезовано фотоактивний мономер метил-(4-метакрилокси)-бензоат (ММАОБ), що має арилестерну групу, за рахунок якої може відбуватися фотоперегрупування Фріса під дією УФ-опромінення середньої області (монохромне

Таблиця 7. Розділювальні характеристики мембран на основі САН з метилпіролідону

Мембрана	ΔP , кПа	
	100	200
	J_v , л/(м ² ·год)	J_v , л/(м ² ·год)
САН з метилпіролідону	29,7	36,5
САН-ММАОБ з метилпіролідону	66,8	84
САН-ММАОБ з метилпіролідону після УФ-опромінення	252,8	426,3

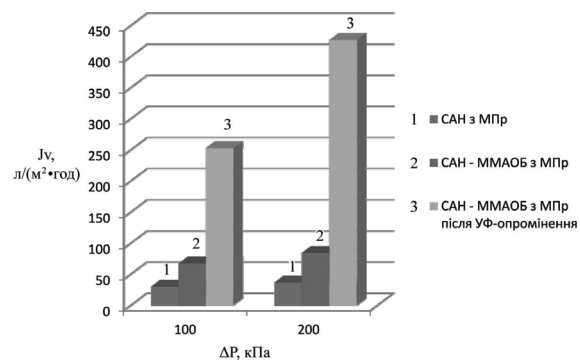


Рис. 12. Продуктивність мембран на основі САН з метилпіролідону: 1 – САН; 2 – САН-ММАОБ; 3 – САН-ММАОБ модифікований

освітлення 200–400 нм), та проведено УФ-ініційовану прищеплену полімеризацію мономера ММАОБ до поверхні сформованих на основі САН мембран при УФ-опроміненні протягом 30 хвилин (потужність 16 кВт/см²). Модифіковано поверхню щепленої мембрани САН-ММАОБ УФ-опроміненням суцільним спектром (немонохромне освітлення: 254, 356, 458 нм) ртутної лампи ДРША-500 у більш жорстких умовах (потужність 100 кВт/см², 90 хвилин), що спричинило фотоперегрупування Фріса. Методом ІЧ-спектроскопії встановлено, що жорстке УФ-опромінення змінює хімічну будову прищепленого кополімеру САН-ММАОБ у результаті перегрупування Фріса, про що свідчить поява нової широкої смуги близько 3500 см⁻¹, що відповідає сформованим унаслідок перегрупування Фріса гідроксильним групам. Досліджено розділювальні характеристики вихідних та модифікованих мембран і показано, що перегрупування Фріса в прищепленому кополімері збільшує продуктивність мембран у 2–5 разів залежно від умов їх формування.

Список літератури

1. Брик М. Т. Енциклопедія мембран : у 2 т. = Encyclopedia of Membranes : in two volumes / М. Т. Брик. – Т. 1. – К. : Видавничий дім «Києво-Могилянська академія», 2005. – 700 с.
2. Бурбан А. Ф. Мембранна дистиляція в процесах водопідготовки, знесолення та очищення стічних вод / А. Ф. Бурбан // Наукові записки НаУКМА. – 2014. – Т. 157 : Хімічні науки і технології. – С. 15–24.
3. Марек О. Акриловые полимеры / О. Марек, М. Томка. – М.–Л. : Химия, 1966. – 318 с.
4. Bellus D. Photo-Fries rearrangement and related photochemical [1,j]-shifts (j = 3, 5, 7) carbonyl and sulfonyl groups / D. Bellus // Adv. Photochem. – 1971. – № 8. – P. 109–159.
5. Vretik L. O. Problem of Photoalignment the LCD's Development: Synthetic Routes in Its Solving / L. O. Vretik, V. G. Syromyatnikov, V. V. Zagniy // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2008. – № 486. – P. 1099–1107.
6. Photochemistry of Bis-Methacrylic Polymers and Alignment of Liquid Crystals / V. Kyrychenko, G. Smolyakov, V. Zagniy, L. Vretik // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2008. – № 496. – P. 278–292.
7. Vretik L. New photoalignment materials in LCD's development : Liquid crystal pretilt angle variations by using fluoroalkylmethacrylates / L. Vretik, L. Paskal, V. Syromyatnikov // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2007. – № 468. – P. 173–179.
8. Brzoska J. B. Silanization of Solid Substrates. A Step Toward Reproducibility / J. B. Brzoska, I. Ben Azouz, F. Rondelez // Langmuir. – 1994. – № 10. – P. 4367–4373.
9. Synthesis of SAN-Containing Block Copolymers Using RAFT Polymerization / Fan Deqin, Junpo He, Jiangtao Xu [et al.] // Journal of Polymer Science. Part A : Polymer Chemistry. – 2006. – Vol. 44. – P. 2260–2269.
10. Nadkarni G. D. Reproducibility of Contact Line Motion on Surfaces Exhibiting Contact Angle Hysteresis / G. D. Nadkarni, S. Garoff // Langmuir. – 1994. – № 10. – P. 1618–1623.
11. Кополімер бутілметакрилату з метил-(4-метаокси)-бензоату як основа композиції для виготовлення фоточутливих мембран / Л. М. Гуменюк, Я. С. Михальонюк, Л. М. Момот [та ін.] // Магістеріум. – 2013. – Вип. 51 : Хімічні науки. – С. 13–17.
12. Босак В. З. Поверхнева модифікація полісульфонових мембран шляхом УФ-ініційованої прищепленої полімеризації N-вініл-2-піролідону / В. З. Босак, П. В. Вакулюк, А. Ф. Бурбан // Український хімічний журнал. – 2007. – Т. 73, № 8. – С. 116–120.
13. Основи колоїдної хімії: фізико-хімія поверхневих явищ і дисперсних систем / М. О. Мчедлов-Петросян, В. І. Лебідь, О. М. Глазкова [та ін.] – Харків : ХНУ ім. В. Н. Каразіна, 2004. – 300 с.
14. Bellamy L. J. The infra-red spectra of complex molecules / L. J. Bellamy. – London : Methuen ; New York : Wiley, 1958. – 400 p.
15. Gunzler H. IR Spectroscopy. An introduction / Helmut Gunzler, Hans-Ulrich Gremlich. – Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002. – 361 p.
16. Дыгнерский Ю. И. Обратный осмос и ультрафильтрация / Ю. И. Дыгнерский. – М. : Химия, 1978. – 352 с.
17. Дубяга В. П. Полимерные мембраны / В. П. Дубяга, Л. П. Перепечкин, Е. Е. Каталевский. – М. : Химия, 1981. – 232 с.
18. Імобілізація хітозану на поверхні модифікованих акриловою кислотою поліакрилонітрильних мембран / Н. В. Потворова, П. В. Вакулюк, І. М. Фургат [та ін.] // Наукові записки НаУКМА. – 2012. – Т. 131 : Хімічні науки і технології. – С. 49–55.
19. Формування мембран із флуоровмісних полімерів / А. В. Горобець, П. В. Вакулюк, К. В. Бутенко, А. Ф. Бурбан // Наукові записки НаУКМА. – 2007. – Т. 66 : Хімічні науки і технології. – С. 19–26.

L. Momot, L. Vretik, E. Nikolaeva, T. Podvisotska, A. Burban

HYDROPHILIC-HYDROPHOBIC COPOLYMERS AS THE BASIS FOR FORMING OF THE SUITABLE TO PHOTOMODIFICATION MEMBRANES

Copolymer styrene with acrylonitrile (SAN) by the process of circulating fragmentation of chain transmission in presence of kumilditiobenzoat was synthesized. Quantitative correlation of styrene and acrylonitrile in SAN and his molecular mass was determined. It was synthesized photoactive monomer methyl-(4-methacryloxy)-benzoate (MMAOB) that contains the arilester group which Fries photorearrangement can be due to. UV-induced graft polymerization of monomer to membranes formed on basis of SAN was carried out. Membranes SAN-MMAOB was modified by the hard UV- irradiation with the purpose of the formation on their surface of new functional groups due to Fries photorearrangement that was confirmed by IR-spectroscopy, and it was investigated the divided characteristics of the initial and modified membranes.

Keywords: synthetic membranes, copolymer styrene with acrylonitrile (SAN), photoactive monomer methyl-(4-methacryloxy)-benzoate, copolymer SAN with methyl-(4-methacryloxy)-benzoate photochemical modification, Fries rearrangement.

Матеріал надійшов 20.04.2015