

МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХНІ ПОЛІАКРИЛОНІТРИЛЬНИХ МЕМБРАН УФ-ІНІЦІЙОВАНОЮ ПРИЩЕПЛЕНОЮ ПОЛІМЕРИЗАЦІЄЮ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МОНОМЕРІВ

Розроблено методики модифікування поверхні поліакрилонітрильних мембран гідрофільними мономерами шляхом УФ-ініційованої прищепленої полімеризації та встановлено залежність ступеня прищеплення мономерів від параметрів модифікування. Досліджено транспортні та функціональні властивості отриманих мембран. Методом ГЧ-спектроскопії підтверджено прищеплення мономерів до поверхні мембран. Проведені дослідження є важливим підґрунтям для подальшого модифікування поліакрилонітрильних мембран та надання їм додаткових функцій.

Ключові слова: поліакрилонітрильні мембрани, УФ-ініційована прищеплена полімеризація, модифікування поверхні, функціональні мономерні, гідрофілізація.

Вступ

Мембранні технології широко й успішно застосовуються у різних галузях промисловості, водопідготовці, очищенні стічних вод, медицині та ін. Перевагою цієї технології є її висока ефективність, простота у використанні, економічність і екологічність [1]. Продуктивність та селективність мембранних установок значною мірою залежить від властивостей полімеру, з якого отримана мембрана. Більшість полімерних матеріалів неполярні, мають гідрофобну та хімічно інертну поверхню, що є причиною адгезії молекул речовин у процесі фільтрації, утворення та стабілізації осаду на поверхні тощо [2]. Також під час роботи фільтраційних установок на поверхні мембрани разом із продуктами розділення осідають мікроорганізми, які активно розмножуються і формують на її поверхні біоплівку [3]. Внаслідок цього знижується продуктивність мембран, руйнується її селективна поверхня і відбувається забруднення очищеної води продуктами життєдіяльності мікроорганізмів [4]. Біомедичне використання полімерних матеріалів також ускладнюється такими небажаними проявами, як адсорбція білків і клітинна адгезія, невисока біосумісність поверхонь традиційних полімерів [5]. Тому для вирішення цих проблем інтенсивно розвиваються дослідження, спрямовані на модифікування безпосередньо селективної поверхні для отримання полімерних мембран із додатковими функціями і покращеними фізико-хімічними характеристиками [6; 7]. Найбільш універсальним методом поверхневого модифікування мембран є УФ-ініційована прище-

плена полімеризація. Він має такі переваги, як контрольоване ковалентне приєднання полімерів та високу щільність їхніх прищеплених ланцюгів на поверхні мембрани, що забезпечує тривалу хімічну стабільність прищепленого полімеру [8]. Прищеплення мономерів дає змогу, з одного боку, гідрофілізувати поверхню ПАН мембрани, а з іншого – слугувати активними центрами для зв'язування та утримання функціональних груп білків, ферментів, антибактеріальних сполук. Перспективними сполуками для монофункціоналізації поверхні є акрилова (АК) [8] або метакрилова (МАК) кислота, після прищеплення яких на полімерній поверхні утворюються негативно заряджені карбоксильні групи; вінілпіролідон (ВП), який може формувати міцний комплекс із йодом (йодофор) [9]; гліцидилметакрилат (ГМА), що містить епоксидну групу, яка хімічно зв'язує карбонові кислоти, аміни, феноли, кетони, галогенпохідні тощо [10]; стиролсульфо кислота (ССК), 3-сульфопропілакрилат натрієвої солі (СПАС), які містять негативно заряджені сульфогрупи, що ефективно гідрофілізують поверхню та можуть слугувати активними центрами для утворення зв'язків, [2-(акрилоїлокси)етил]триметиламоніум хлорид (АОЕТА) та (вінілбензил)-триметиламоніум хлорид (ВБТАХ), які містять у своїй структурі четвертинний азот, що ефективно гідрофілізує поверхню, надає їй заряд та виявляти бактерицидні властивості.

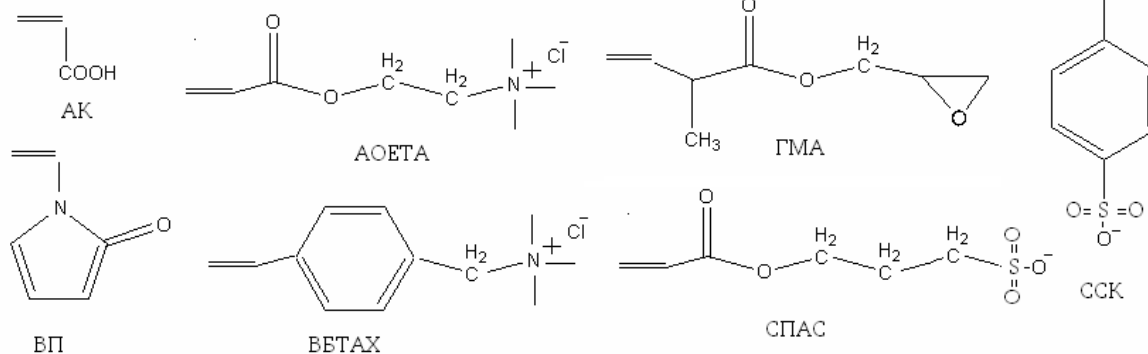
Одним із перспективних матеріалів для отримання полімерних мембран із додатковими функціями є поліакрилонітрил (ПАН) через простоту активування його поверхні, хімічну стійкість та

дешевизну [11]. Крім того, ПАН мембран властива біологічна сумісність, завдяки чому вони широко використовуються в різних галузях медицини, наприклад, для гемодіалізу [12].

Метою нашої роботи було розробити методики модифікування ПАН мембран гідрофільними мономерами для отримання мембран із додатковими функціями.

Матеріали та методи

Були використано поліакрилонітрильні мембрани, отримані методом інверсії [13]. Для модифікування мембран використовували ініціатор полімеризації бензофенон (БФ), мономери [2-(акрилоїлокси)етил]триметиламоніум хлорид (АОЕТА), (вінілбензил)-триметиламоніум хлорид (ВБТАХ), стиролсульфоокислоту (ССК), 3-сульфопропілакрилат натрієвої солі (СПАС), акрилову кислоту (АК), N-вініл-2-піролідон (ВП), гліцидилметакрилат (ГМА) (Aldrich, Німеччина).



Модифікування мембран проводили у дві стадії: на першій стадії мембрани витримували у спиртовому розчині ініціатора бензофенону концентрацією 1–6 % (мас) протягом 5–40 хв при кімнатній температурі; на другій стадії на мембрани прищеплювали мономер концентрацією 1–30 % (мас) шляхом УФ-ініційованої прищепленої полімеризації протягом 5–40 хв при температурі $40 \pm 5^\circ \text{C}$ в атмосфері аргону. Після закінчення реакції мембрани відмивали у дистильованій воді протягом 6 год.

Для дослідження транспортних характеристик використовували стандартну циліндричну комірку непроточного типу Amicon 8200 (виробництво Millipore Corporation, США). Об'ємний потік води крізь мембрану (J_v , л/($\text{m}^2 \cdot \text{год}$)) розраховували за формулою:

$$J_v = \frac{\Delta V}{S \cdot \Delta \tau},$$

де ΔV – об'єм фільтрату, що пройшов крізь мембрану площею S за час $\Delta \tau$.

Коефіцієнт затримування поліетиленгліколю (ПЕГ 35000) мембраною (R , %) розраховували за формулою:

$$R, \% = \left(1 - \frac{C_\phi}{C_0}\right) \cdot 100\%,$$

де C_ϕ – концентрація речовини у фільтраті, г/дм³;

C_0 – концентрація речовини у початковому розчині, г/дм³.

Гідрофільність мембран вивчали шляхом вимірювання крайових кутів змочування за методом сидячої краплі [8].

Наявність прищеплених полімерів досліджували на початкових та модифікованих мембранах методом ІЧ-спектроскопії з Фур'є перетворенням методом багаторазового порушеного повного відбиття (МБППВ) спектрометр TENSOR-37, Bruker.

Вимірювання поверхневого заряду (ξ -потенціал мембран) проводили на електрокінетичному аналізаторі (ЕКА, Anton Paar GmbH) відносно $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ розчину КСІ.

Результати та обговорення

Фотоініційована прищеплювальна полімеризація функціональних мономерів на поверхні гідрофобних мембран, дає можливість, з одного боку, гідрофілізувати їхню поверхню (у т. ч. поверхню пор), в результаті чого зменшується схильність мембрани до забруднення (білками, гуміновими речовинами тощо), а з другого – надати мембранам додаткових розділювальних характеристик за рахунок утворення на поверхні тих чи інших функціональних груп [8].

Значний інтерес викликають вінілові мономери завдяки наявності реакційноздатного подвійного зв'язку та функціональної групи (карбокільна група для АК, гетероцикл з атомом

нітрогену, що входить до складу амідної групи для ВП, епоксидної групи для ГМА, четвертинного атома нітрогену в АОЕТА і ВБТАХ, сульфомісні ССК та СПАс).

Прищеплення мономерів, у тому числі гідрофільних вінілових, залежить від низки факторів, які впливають на ступінь модифікування мембрани та кількісні й якісні характеристики новоутвореної мембрани, а також таких чинників, як концентрація ініціатора та його кількість на поверхні мембрани, концентрація мономера у модифікувальному розчині та тривалість УФ-ініційованої кополімеризації (табл. 1).

На ефективність прищепленої кополімеризації впливає тривалість її проведення. Насичення кожного мономера досягається на певній межі (так само, як і концентрації), після чого збільшення тривалості обробки не впливає на кількість прищепленого кополімеру (табл. 2). Таке явище пов'язане зі збільшенням в'язкості утвореного кополімеру на поверхні та гомополімеру в розчині, в результаті чого нові порції макромолекул не здатні дифундувати до поверхні. Важливо брати до уваги всі фактори, оскільки їхній вплив один на одного в кожному конкретному випадку призводить до утворення унікальної мембрани.

Як відомо, внаслідок УФ-ініційованої прищепленої полімеризації спостерігається падіння продуктивності мембрани. Це може бути пов'язане із зменшенням ефективного радіусу пор внаслідок прищеплення полімерних ланцю-

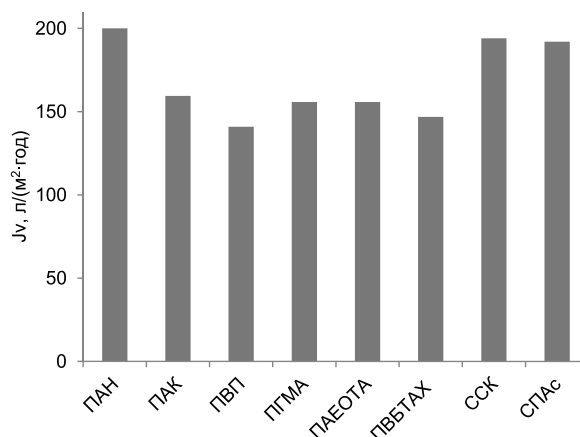


Рис. 1. Об'ємний потік води крізь ПАН мембрани залежно від модифікатора

гів до поверхні мембрани та пор. Таким чином, ступінь модифікування мембран мономерами можна характеризувати за зміною об'ємного потоку води крізь мембрану до і після модифікування (рис. 1).

Як видно з рис. 1, об'ємний потік води крізь модифіковані мембрани зменшується незалежно від хімічної природи та функціональних груп мономера.

Також про ефективність модифікування може свідчити зростання коефіцієнта затримання мембран щодо розчинів калібрантів. Як видно з рисунку 2, коефіцієнт затримання ПЕГ 35 000 модифікованими мембранами зростає для всіх полімерів, але по-різному. Це залежить від молекулярної маси мономера, структури молекули.

Таблиця 1. Вплив концентрації розчину мономера (C_x) на ступінь прищеплення полімеру ($C_{пх}$), %

| $C_{\text{мономера}}$ | СП _{ПАК} | СП _{ПВП} | СП _{ГМА} | СП _{АОЕТА} | СП _{ВБТАХ} | СП _{ССК} | СП _{СПАс} |
|-----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------------|---------------------|-------------------|--------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1 | 8,1 | 1,8 | 3,8 | 0,3 | 0,5 | 2,0 | 1,0 |
| 3 | 8,0 | 3,8 | 3,8 | 0,7 | 1,4 | 2,4 | 1,6 |
| 10 | 5,7 | 6,0 | 3,6 | 1,0 | 2,0 | 2,9 | 2,0 |
| 20 | 6,1 | 6,7 | - | - | - | - | - |
| 25 | 6,1 | 7,3 | - | - | - | - | - |
| 30 | - | 7,4 | - | - | - | - | - |

Примітка: тривалість прищепленої полімеризації – 10 хв, концентрація БФ – 1 %, «-» – переважає гомополімеризація в розчині.

Таблиця 2. Вплив тривалості полімеризації (Т, хв) на ступінь прищеплення полімеру (СПХ), %

| $T_{\text{мономера}}$ | СП _{ПАК} | СП _{ПВП} | СП _{ГМА} | СП _{АОЕТА} | СП _{ВБТАХ} | СП _{ССК} | СП _{СПАс} |
|-----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------------|---------------------|-------------------|--------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 6,0 | 1,3 | 0 | 0,5 | 1,1 | 2,4 | 1,9 |
| 10 | 8,1 | 2,9 | 0,5 | 1,0 | 2,0 | 2,9 | 2,0 |
| 15 | 11,9 | 6,0 | 1,5 | 1,0 | 2,0 | 2,9 | 2,0 |
| 20 | 11,9 | 6,7 | 2,8 | - | - | 2,9 | 2,0 |
| 25 | 12,0 | 7,3 | - | - | - | - | - |
| 30 | 12,2 | 8,5 | - | - | - | - | - |

Примітка: $C_{\text{БФ}} = 1 \%$, $C_{\text{ПАК}} = 1 \%$, $C_{\text{ПВП}} = 10 \%$, $C_{\text{ГМА}} = 1 \%$, $C_{\text{АОЕТА}} = 10 \%$, $C_{\text{ВБТАХ}} = 10 \%$, $C_{\text{ССК}} = 10 \%$, $C_{\text{СПАс}} = 10 \%$, «-» – переважає гомополімеризація в розчині.

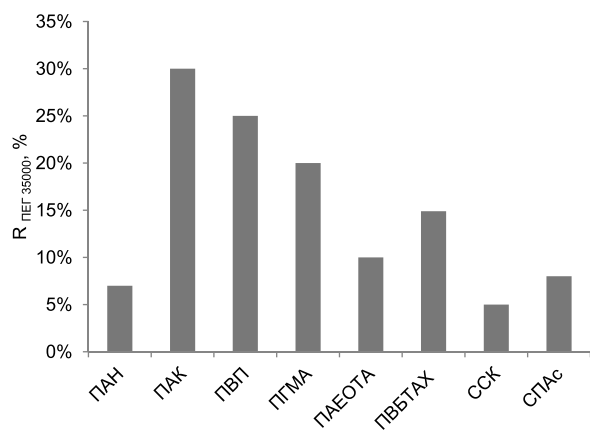


Рис. 2. Коефіцієнт затримання ПЕГ 35000 для ПАН мембран

Так, у мембран, модифікованих АК, ВП та ГМА, спостерігається суттєве зростання селективності внаслідок того, що на поверхні мембрани або в її порах утворюються макромолекули, які здатні розміщуватися всередині пори та перекривати

її, і, таким чином, зменшувати ефективний радіус пор (рис. 2).

У той же час, молекули АЕОТА, ВБТАХ, ССК та СПАС містять у своїй структурі групи, які можуть перешкоджати вільному просуванню наступних молекул мономерів (екранувати) для утворення полімерного ланцюга. У такому випадку відбувається лише прищеплення молекул мономера до поверхні без зростання ланцюга, пори мембрани не перекриваються полімерними ланцюгами і селективність зростає тільки на 15 %.

Структурні зміни на поверхні мембрани визначали методом ІЧ-спектроскопії. На ІЧ-спектрах ПАН мембран, модифікованих ПВП, на поверхні мембрани з'являється смуга поглинання 1655 cm^{-1} , яка відповідає коливанням амідкарбонільної групи в кільці N-вініл-2-піролідону, і 1713 cm^{-1} , що є типовою для ароматичних сполук C-H і C=O. На ІЧ-спектрах поверхні мембран, модифікованих АК, з'являється смуга поглинання $3423,10\text{ cm}^{-1}$, що відповідає валентним

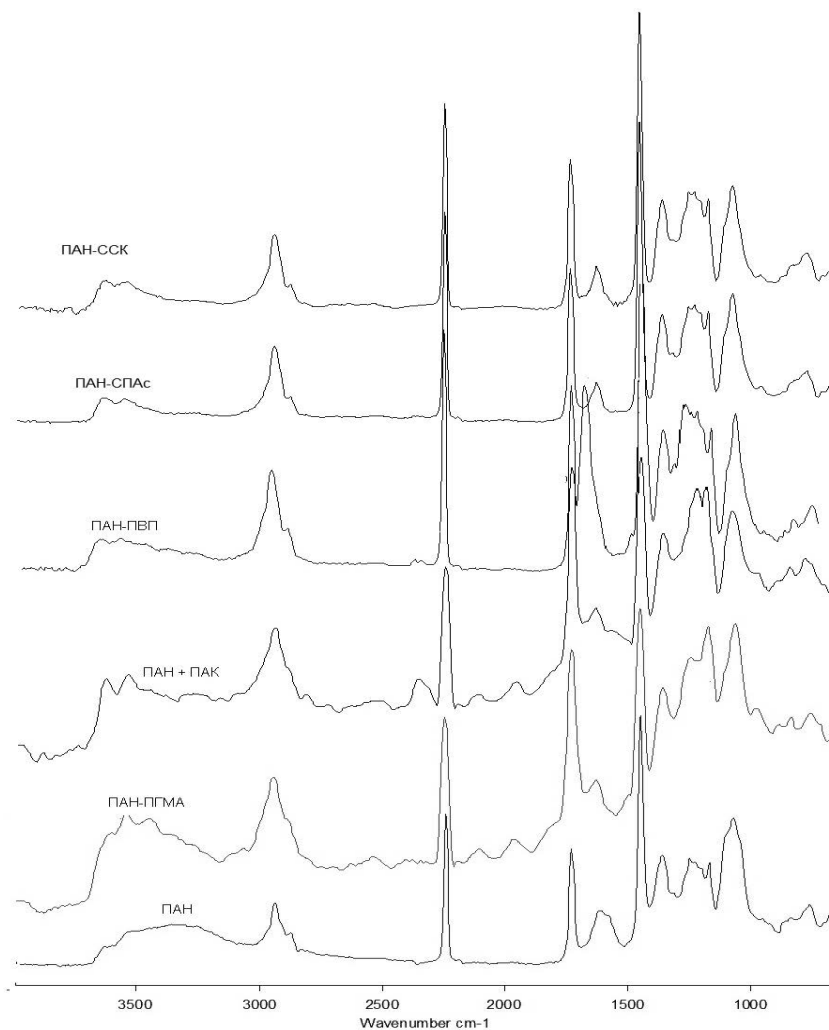


Рис. 3. ІЧ-спектри модифікованих ПАН та початкової мембран

кованням О-Н зв'язку, смуга 1727,82 cm^{-1} , яка відповідає валентним коливанням С=О зв'язку карбоксильної групи, смуга 1358,87 cm^{-1} деформаційних коливаний О-Н карбоксильної групи. Зникнення $\text{N}\equiv\text{C}$ - смуги поглинання 2240 cm^{-1} , яка відповідає за коливання нітрильної групи, зумовлено зменшенням кількості нітрильних груп на поверхні мембрани. Для підтвердження наявності на поверхні ПАН мембрани ПГМА з епоксидною групою, на ІЧ-спектрах з'являється смуга поглинання при 983 cm^{-1} , яка відповідає валентним коливанням зв'язків С-О епоксидної групи ПГМА. Для мономерів із позитивно зарядженим азотом чи сульфогрупою на ІЧ-спектрах пік валентних коливаний 3300 cm^{-1} групи N-H зменшується. В аміновмісних мономерах коливання четвертинного азоту накладаються на коливання нітрильних груп вихідного полімеру. В сульфурвмісних мономерах коливання S=O, смуга 1070 cm^{-1} накладається на валентні коливання групи C-N, 1020 cm^{-1} . Для стиролсульфокислоти характерним є поява мультиплету в смузі 1550 cm^{-1} (рис. 3).

Гідрофілізацію одержаних мембран вивчали вимірюванням крайових кутів змочування її поверхні водою методом сидячої краплі (рис. 4). Як видно з рисунку 4, отримані результати вказують на істотну гідрофілізацію поверхні модифікованих мембран незалежно від хімічної природи та функціональних груп мономера.

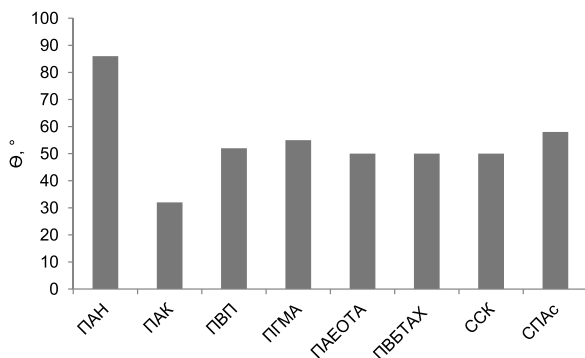


Рис. 4. Крайовий кут змочування водою для ПАН мембран

Ефективність модифікування ПАН мембран мономерами вивчали за зміною значення

ξ -потенціалу поверхні мембран (рис. 5). Встановлено, що модифікована ПАН мембрана змінює початкове значення електроповерхневого заряду мембрани від -11,2 мВ до -19,28 мВ. Такий результат свідчить про наявність великої кількості карбоксильних груп на поверхні мембрани. Для модифікованих ПВП та ПГМА мембран значення електроповерхневого заряду мембрани залишилося сталим. Для полімерів ПАОЕТА та ПВБТАХ, які містять у своїй структурі позитивно заряджений атом нітрогену, значення ξ -потенціалу поверхні мембран змінилося від -11,2 мВ до +4,5 мВ та +6,2 мВ відповідно. Щодо поверхні, модифікованої сульфовмісними полімерами, її ξ -потенціал стає більш негативним: до -15 мВ для ССК та -15 мВ для СПАС.

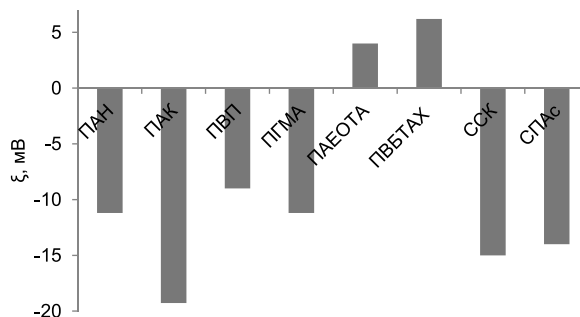


Рис. 5. ξ – потенціал модифікованих ПАН мембран

Висновки

Отже, в результаті виконаної роботи було розроблено методики отримання гідрофільних заряджених ПАН мембран шляхом УФ-ініційованої прищепленої полімеризації вінілових мономерів. Встановлено, що ступінь прищеплення мономерів залежить від концентрації ініціатора, мономера та тривалості прищеплення. Доведено, що наявність прищепленого полімеру впливає на транспортні та фізико-хімічні характеристики отриманих мембран. Показано, що отримані на поверхні полімери є ефективним для подальшого модифікування мембрани функціональними речовинами – бактерицидами, біосумісними речовинами, ферментами тощо.

Список літератури

1. Anti-fouling ultrafiltration membranes containing polyacrylonitrile-graft-poly (ethylene oxide) comb copolymer additives / A. Asatekin, S. Kang, M. Elimelech, A. M. Mayes // Journal of Membrane Science. – 2007. – Vol. 298. – P. 136–146.
2. Ulbricht M. Advanced functional polymer membranes / Mathias Ulbricht // Polymer. – 2006. – Vol. 47. – P. 2217–2262.
3. Composite Polyacrylonitrile Membranes with Antibacterial Properties / N. V. Potvorova, P. V. Vakulyuk, I. M. Furtat et al. // Petroleum Chemistry. – 2013. – Vol. 53, No. 7. – P. 514–520.
4. Herzberg M. Biofouling of reverse osmosis membranes: Role of biofilm-enhanced osmotic pressure / Moshe Herzberg, Menachem Elimelech // Journal of Membrane Science. – 2007. – Vol. 295. – P. 11–20.
5. Acrylonitrile-based copoly membranes containing reactive groups: effects of surface-immobilized poly(ethylene glycol) on anti-fouling properties and blood compatibility / F. Nie, Z. Xu, P. Ye et al. // Polymer. – 2004. – Vol. 45. – P. 399–407.

6. Ulbricht M. Photo-induced graft polymerization surface modifications for the preparation of hydrophilic and low-protein-adsorbing ultrafiltration membranes / M. Ulbricht, H. Matuschewski, A. Oechel // *J. Membr. Sci.* – 1996. – Vol. 151. – P. 31–47.
7. Frahn J. Photo-initiated generation of a selective layer on polyacrylonitrile (PAN) composite membranes / J. Frahn, G. Malsch, H. Schwarz // *Journal of Materials Processing Technology.* – 2003. – Vol. 143. – P. 277–280.
8. Імобілізація хітозану на поверхні модифікованих акриловою кислотою поліакрилонітрильних мембран / Н. В. Потворова, П. В. Вакулюк, І. М. Фуртат та ін. // *Наукові записки НАУКМА.* – 2012. – Т. 131. Хімічні науки і технології. – С. 49–55.
9. Імобілізація йоду на поверхні модифікованих N-вінілпіролідом поліакрилонітрильних мембран / Н. В. Потворова, П. В. Вакулюк, І. М. Фуртат, А. Ф. Бурбан // *Магістеріум.* – 2013. – Т. 51. Хімічні науки. – С. 22–27.
10. Изучение синтеза полифункциональных метакрилатов на основе глицидилметакрилата / М. А. Суровцев, В. С. Михлин, В. Э. Лазарянц и др. // *Олигомеры–2000. 7-я международная конференция по химии и физико-химии-олигомеров : тезисы докладов.* – Москва–Пермь–Черноголовка, 2000. – С. 109–116.
11. Scharnagla N. Polyacrylonitrile (PAN) membranes for ultra- and microfiltration / Nico Scharnagla, Heinz Buschatz // *Desalination.* – 2001. – Vol. 139. – P. 191–198.
12. Ethe`ve J. Adsorption of lysozyme on a hemodialysis sulfonated polyacrylonitrile membrane, with and without preadsorbed poly(ethyleneimine) on the external faces / J. Ethe`ve, Ph. De`jardin, M. Boissie`re // *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces.* – 2003. – Vol. 28. – P. 285–293.
13. Потворова Н. В. Формування ультрафільтраційних поліакрилонітрильних мембран та дослідження їхніх властивостей / Н. В. Потворова, І. А. Стадний, П. В. Вакулюк, А. Ф. Бурбан // *Магістеріум.* – 2008. – Т. 33. Хімічні науки. – С. 12–15.

N. Potvorova, P. Vakuliuk, N. Yukhimenko, A. F. Burban

SURFACE MODIFICATION OF POLYACRYLONITRILE MEMBRANES BY UV-INDUCED GRAFT POLYMERIZATION OF FUNCTIONAL MONOMERS

The methods of UV-induced graft polymerization of hydrophilic monomers on the surface of polyacrylonitrile membranes is developed. Transport and functional properties of the membranes is investigated. Grafting of monomers to the membrane surface is proved by IR-spectroscopy. Research in work is an important basis for further modification polyacrylonitrile membranes with additional functions.

Keywords: surface modification, UV-induced graft polymerization, polyacrylonitrile membranes, functional monomers.

Матеріал надійшов 15.01.2014