

ВПЛИВ МОДИФІКУВАННЯ ТРЕКОВИХ МЕМБРАН АНІОННИМИ БІАНКЕРНИМИ СПОЛУКАМИ НА ЇХНІ РОЗДІЛЮЮЧІ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Досліджено процес адсорбції біанкерних поверхнево-активних речовин аніонного типу з водних розчинів на поверхні мікрофільтраційних трекових мембран та їхні функціональні властивості. Вивчено вплив ряду зовнішніх факторів (іонна сила розчину, концентрація і співвідношення компонентів розчину) на модифікування мембран. Встановлено, що основну роль у затримці електролітів у діапазоні досліджуваних концентрацій на початковій і модифікованій мембранах відіграють електрохімічні взаємодії.

У мембранній технології широке застосування знаходять гідрофобні мембрани, які одержані з хімічно- та термостійких полімерів (поліпропілен, тетрафторетилен, поліетилентерефталат тощо). Однак, незважаючи на цінні технологічні характеристики таких мембран, їхня гідрофобність значною мірою обмежує можливості застосування таких мембран для деяких практичних задач. Хімічне та фізико-хімічне модифікування гідрофобних мембран [1] дає змогу, з одного боку, гідрофілізувати їх поверхню (в т. ч. поверхню пор), а з іншого,- надати мембранам специфічні розділювальні характеристики за рахунок утворення на

їхній поверхні тих чи інших функціональних груп [2]. Крім того, відомо [3], що модифікація мембран часто супроводжується суттєвою зміною їх структурних та транспортних характеристик. Серед багатьох методів гідрофілізації поверхні гідрофобних мембран одним з найбільш ефективних і простих є обробка поверхнево-активними речовинами (ПАР) [4]. Однак застосування для цих цілей низькомолекулярних традиційних ПАР дає нестійкий короточасний ефект.

У нашій роботі для гідрофілізації поверхні мікрофільтраційних поліетилентерефталатних трекових мембран з розміром пор 0,05 та 0,08 мкм

були використані аніоногенні ПАР - олігоуретанові біанкерні сполуки (далі олігомерні БАС) марки А-3003 з молекулярною масою -4100 г/моль, що характеризуються наявністю гідрофобної гетероланцюгової складової розгалуженої будови, на кінцях якої містяться три сольові групи - SO_3K [5].

Як показано нами [6], адсорбція БАС з водних розчинів на поверхні мембран приводить до суттєвої зміни їхніх розділювальних характеристик. У зв'язку з цим слід очікувати, що адсорбція БАС, які містять у молекулі іоногенні групи, не тільки значно впливатиме на гідрофільність мембран, а й на її селективність, особливо стосовно іонів. Тому метою нашої роботи було вивчення закономірностей адсорбції біанкерних ПАР аніонного типу з водних розчинів на поверхні мікрофільтраційних треккових поліетилентерефталатних мембран та дослідження їхніх функціональних характеристик.

Для адсорбції БАС зразки мембран площею $26,4 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$ витримували у водних розчинах БАС А-3003 з початковими концентраціями 0,025; 0,1; 0,3; 0,5 і 1 %. Адсорбція тривала у межах від 5 хвилин до 30 діб, об'єм модифікуючого розчину БАС становив 20 см^3 . Протягом адсорбційної модифікації через певні проміжки часу мембрани витягали з розчину БАС, промивали дистильованою водою і вимірювали об'ємний потік деіонізованої води крізь мембрану, селективність модифікованої мембрани за іонами K^+ та зміну електропровідності відповідного водного розчину БАС.

Концентрацію водних розчинів олігомерних біанкерних сполук у початковому розчині і розчині після адсорбції визначали за електропровідністю кондуктометричним методом з використанням кондуктометра HI 9032 (HANNA INSTRUMENTS). Експерименти з вивчення затримки електролітів (водний розчин K_2SO_4 з концентраціями: $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль/м}^3$) проводили з використанням ультрафільтраційної комірки ФМ-02-200, при тиску 0,05 МПа та при швидкості перемішування 500 об/хв. Концентрацію електролітів у початковому розчині й фільтраті визначали з допомогою полум'яного фотометра ПАЖ-3.

Відомо [7], що адсорбція БАС на поверхні і в порах мембрани приводить до зменшення ефективного радіуса її пор, що, в свою чергу, тягне за собою падіння величини об'ємного потоку води крізь мембрану. Таким чином, ступінь модифікування мембрани біанкерною ПАР А-3003 можна характеризувати за зміною об'ємного потоку води крізь мембрану до та після сорбції БАС. Як видно з рис. 1, об'ємний потік води крізь модифіковані мембрани зменшується тим більше, чим тривалішим був процес модифікування та чим вищою була початкова концентрація БАС у розчині. Це характерно як для мембран з розміром пор 0,05 мкм, так і 0,08 мкм. Однак для мембран з розміром пор 0,08 мкм падіння об'ємного потоку з часом модифікації більш значне, ніж для мембран з діаметром пор 0,05 мкм

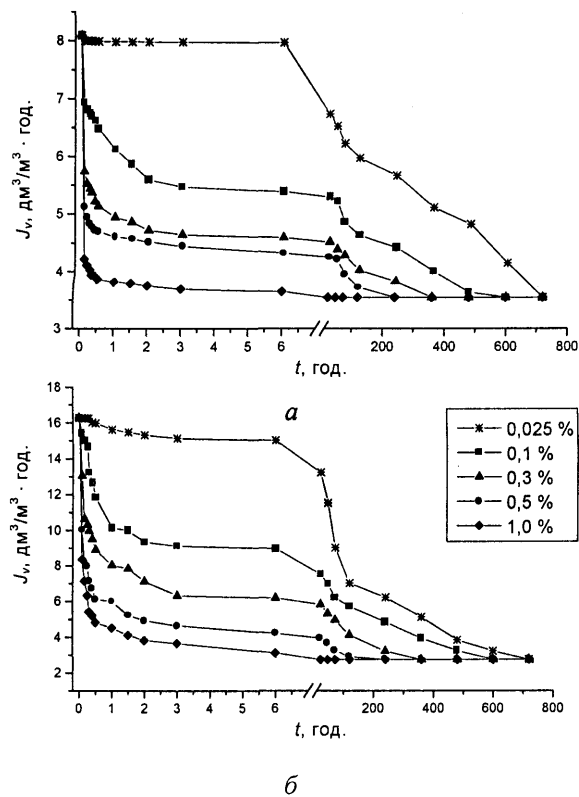


Рис. 1. Залежність величини об'ємного потоку води (J_v , $\text{дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{год.}$) крізь ПЕТФ треккову мембрану від тривалості сорбції (t , год.) БАС А-3003 з водних розчинів: а – розмір пор мембрани – 0,05 мкм; б – 0,08 мкм. $P = 0,01 \text{ МПа}$. Початковий J_v немодифікованої мембрани: а – $8,085 \text{ дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{год.}$, б – $16,260 \text{ дм}^3/\text{м}^2 \cdot \text{год.}$

(див. рис. 1). Як видно з рис. 1, об'ємний потік води крізь усі модифіковані мембрани зменшується лише до певної величини і в подальшому залишається незмінним. Такий характер кривих може свідчити про те, що відбувається повне адсорбційне насичення поверхні та пор мембрани біанкерними ПАР, і подальша сорбція олігомеру вже більше не відбувається. Причому, чим більша концентрація модифікуючого розчину, тим швидше відбуваються процеси сорбції. Так, при концентрації БАС А-3003 у 1 %-му початковому розчині повне адсорбційне насичення (стабілізація об'ємного потоку води з часом сорбції) відбувається вже через 1 добу сорбції, тоді як при концентрації 0,025 % – тільки через 30 діб. Це підтверджується і наведеними в таблиці даними про кількість адсорбованого БАСу залежно від тривалості сорбції, розрахованої за зміною електропровідності модифікуючих розчинів БАС. Максимальна кількість БАС А-3003, сорбованої мембраною з діаметром пор 0,08 мкм, становить $0,63 \text{ г/м}^2$, а мембраною з діаметром пор 0,05 мкм – $0,43 \text{ г/м}^2$, що може бути пов'язано з більшою доступністю ширших пор мембран і меншим впливом електростатичного відштовхування молекул ПАР, що адсорбуються на поверхні ширших пор.

Таблиця

**Залежність електропровідності розчину БАС А-3003 (Е, Ms)
від маси сорбованого БАС (М, г/м²) та часу сорбції (t, год.)**

t, год.	Концентрація водного розчину аніоноактивного БАС, %									
	0,025		0,1		0,3		0,5		1	
	Е, Ms	М, г/м ²	Е, Ms	М, г/м ²	Е, Ms	М, г/м ²	Е, Ms	М, г/м ²	Е, Ms	М, г/м ²
На ПЕТФ мембрані з розміром пор 0,05 мкм										
0	22,1	0	44,5	0	115,2	0	191,2	0	378,3	0
0,08	22,0	0,004	44,4	0,004	115,1	0,004	191,1	0,004	377,8	0,021
0,16	21,9	0,008	44,1	0,017	114,8	0,017	190,6	0,025	377,7	0,025
0,25	21,8	0,012	43,8	0,029	114,5	0,029	189,9	0,055	377,4	0,038
0,3	21,5	0,025	43,5	0,042	114,1	0,046	189,1	0,089	376,9	0,059
0,4	21,2	0,038	42,8	0,072	113,4	0,076	188,2	0,127	376,1	0,093
0,5	20,9	0,051	42,1	0,102	112,9	0,097	187,7	0,148	375,4	0,123
1	20,5	0,068	41,6	0,123	112,1	0,132	187,4	0,161	374,9	0,144
1,5	20,1	0,085	41,1	0,144	111,4	0,161	186,9	0,182	374,2	0,174
2	19,6	0,106	40,5	0,170	110,9	0,183	186,1	0,216	372,8	0,234
3	19,1	0,127	39,7	0,204	110,5	0,200	185,5	0,241	371,0	0,310
6	18,6	0,148	38,9	0,238	109,8	0,229	184,8	0,271	369,6	0,370
24	18,1	0,170	38,4	0,259	109,1	0,259	183,9	0,309	368,1	0,434
48	17,4	0,200	37,6	0,293	108,6	0,281	183,1	0,343	368,1	0,434
72	16,7	0,229	37,1	0,314	107,8	0,315	182,2	0,381	368,1	0,434
120	15,9	0,263	36,4	0,344	107,1	0,344	181,8	0,398	368,1	0,434
240	15,1	0,298	36,1	0,357	106,3	0,379	181,4	0,415	368,1	0,434
360	14,3	0,332	35,4	0,387	105,5	0,413	181,0	0,432	368,1	0,434
480	13,5	0,366	34,6	0,421	105,0	0,434	181,0	0,432	368,1	0,434
600	12,7	0,400	34,3	0,434	105,0	0,434	181,0	0,432	368,1	0,434
720	11,9	0,434	34,3	0,434	105,0	0,434	181,0	0,432	368,1	0,434
На ПЕТФ мембрані з розміром пор 0,08 мкм										
0	22,1	0	44,5	0	115,2	0	191,2	0	378,3	0
0,08	22,0	0,004	44,4	0,004	115,1	0,004	190,9	0,012	377,9	0,017
0,16	21,9	0,008	44,1	0,017	114,7	0,021	190,5	0,029	377,2	0,046
0,25	21,6	0,021	43,6	0,038	114,2	0,042	189,8	0,059	376,5	0,076
0,3	21,1	0,042	43,0	0,063	113,6	0,067	189,1	0,089	375,1	0,136
0,4	20,7	0,059	42,3	0,093	112,9	0,097	188,2	0,127	374,2	0,172
0,5	20,1	0,084	41,5	0,127	112,0	0,135	187,6	0,152	373,5	0,203
1	19,4	0,114	40,7	0,161	111,2	0,169	186,9	0,182	372,1	0,263
1,5	18,7	0,144	39,8	0,199	110,5	0,199	186,1	0,216	370,3	0,340
2	17,8	0,182	38,9	0,237	109,6	0,237	185,3	0,250	368,5	0,416
3	17,0	0,216	38,1	0,271	108,9	0,266	184,5	0,284	367,1	0,476
6	16,3	0,246	37,3	0,305	108,1	0,300	183,8	0,314	365,3	0,552
24	14,9	0,305	35,9	0,364	106,7	0,360	182,4	0,373	363,4	0,633
48	14,0	0,343	35,0	0,402	105,8	0,398	181,0	0,433	363,4	0,633
72	13,2	0,377	33,6	0,462	104,4	0,457	179,6	0,493	363,4	0,633
120	12,4	0,415	32,9	0,492	103,9	0,479	177,8	0,569	363,4	0,633
240	11,0	0,474	31,5	0,551	103,1	0,513	177,1	0,599	363,4	0,633
360	10,1	0,512	30,8	0,581	101,7	0,572	176,3	0,633	363,4	0,633
480	8,7	0,572	30,1	0,611	100,3	0,632	176,3	0,633	363,4	0,633
600	7,9	0,606	29,6	0,632	100,3	0,632	176,3	0,633	363,4	0,633
720	7,2	0,631	29,6	0,632	100,3	0,632	176,3	0,633	363,4	0,633

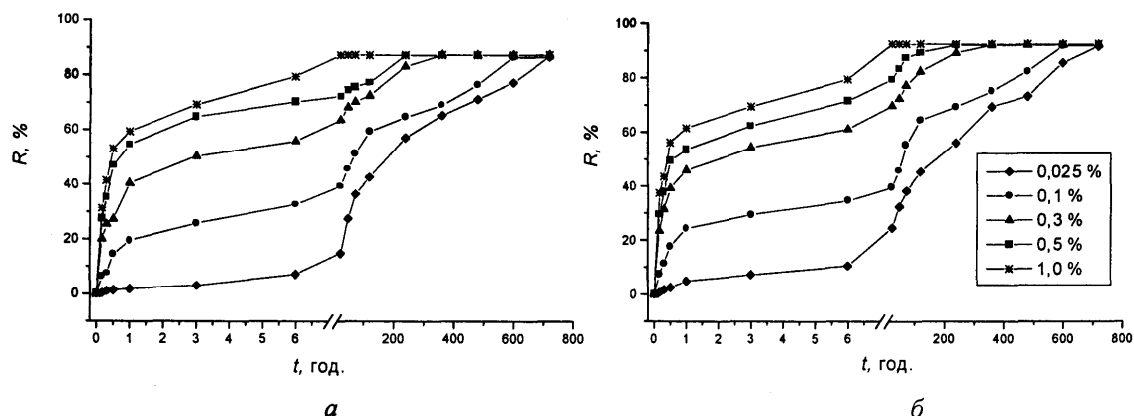


Рис. 2. Залежність коефіцієнта затримки іонів калію (R , %) при фільтрації розчину K_2SO_4 крізь ПЕТФ треккову мембрану (з розміром пор мембрани: a - 0,05 мкм, b - 0,08 мкм) від тривалості сорбції (t , год.) БАС А-3003 з водних розчинів. $P = 0,01$ МПа

Наявність іоногенних груп у БАС створює передумови для значної зміни розділювальних властивостей модифікованих мембран стосовно іоногенних речовин, зокрема до низькомолекулярних електролітів.

Для підтвердження цього припущення були проведені дослідження з вивчення селективного затримання K^+ -іонів при фільтрації $1,0 \cdot 10^{-3}$ М розчину сульфату калію на модифікованих мембранах, оскільки затримка таких електролітів (типу 1–2) на негативно заряджених мембранах демонструє прояв електрохімічного механізму затримання. Очевидно, що чим більша величина негативного заряду мембрани, тим краще будуть затримуватись SO_4^{2-} -іони, а отже, і K^+ -іони. При зіставленні отриманих даних видно, що при початковій концентрації БАС 0,025 % затримання іонів K^+ поступово зростає зі збільшенням часу контакту, тоді як при концентрації 1 % спостерігається різкий стрибок селективності іонів K^+ (майже на 30 %) вже через 10 хвилин контакту (рис. 2, a , b). Селективність за іонами K^+ вища на мембрані з більшим розміром пор (діаметр пор $\varnothing = 0,08$ мкм), ніж на мембрані з діаметром пор $\varnothing = 0,05$ мкм незалежно від часу сорбції. Це є додатковим підтвердженням

суттєвого впливу концентрації БАС та розміру пор мембран на процес модифікування.

Таким чином, отримані дані свідчать, що для модифікованої аніоноактивним БАС мембрани електрохімічні взаємодії відіграють головну роль у затримці електролітів у всьому діапазоні досліджуваних концентрацій. Модифікування мембран приводить до зменшення їх продуктивності за розчином K_2SO_4 , що пов'язано зі зменшенням ефективного радіуса пор модифікованих зразків мембран, причому, як і у випадку об'ємного потоку по дистильованій воді, його падіння тим більше, чим вища початкова концентрація БАС та чим триваліший процес модифікування.

Беручи до уваги такі фактори, як концентрацію і колоїдно-хімічний стан розчину БАС, час сорбції, зміни продуктивності та селективності модифікованих мембран з часом, можна вважати, що оптимальною для модифікування досліджуваних треккових мембран є концентрація аніоноактивного БАС 0,3–0,5 %.

Таким чином, модифікування поверхні треккових мембран аніонними біанкерними БАС суттєво змінює їхні розділювальні властивості (коефіцієнт затримання та проникність), що пов'язано зі зміною характеру процесів взаємодії розчинена речовина – мембрана.

1. Сапон И. П., Цаток Е. А., Брик М. Т. Влияние неионогенного ПАВ на задержание хлорида калия ацетатцеллюлозными мембранами // Коллоид, журн.- 1991.- 53, № 3.- С. 224-226.
2. Даниленко Е. Е., Брик М. Т., Бурбан А. Ф., Трохименко А. Н., Сапон И. П. Разделительные свойства ультрафильтрационных полисульфоновых мембран, модифицированных олигомерными бианкерными ПАВ // Химия и технология воды.- 1993.- 15, № 11-12.- С. 779-780.
3. Чураев И. В. Физико-химия процессов массопереноса в пористых телах.- Химия, 1990.- С. 272.
4. Дубяга Е. Г. Гидрофилизация поверхности мембран с помощью ПАВ//Пласт, массы.- 1988.- №11.- С. 49-50.
5. Бианкерные поверхностно-активные вещества / Липатов Ю. С., Файнерман А. Е., Шрубевич В. А., Шевченко В. В. // Докл. АН УССР. Сер. Б.- 1984.- № 10.- С. 41-44.
6. Влияние модифицирования ультрафильтрационных мембран поверхностно-активными веществами на их разделительные свойства / Даниленко Е. Е., Бурбан А. Ф., Цаток Е. А. и др. // Химия и технология воды.- 1991.- 13, № 3.- С. 224-226.
7. Кочкодан В. М., Цаток Е. А., Брик М. Т. Методы оценки структурных и разделительных характеристик ультрафильтрационных мембран // Химия и технология воды.- 1998.- 11, № 1.- С. 1-29.

P. V. Vakulyuk, A. F. Burban, M. T. Bryk, N. V. Protasova, V. V. Shevchenko

MODIFICATION OF THE NUCLEAR MEMBRANES BY ANION BIANCHOR SURFACTANTS AND STADY OF THEIR SEPARATIVE PROPERTIES

Functional capabilities of membrane formed by bianchor olygomic surfactants adsorption on the surface of the micro filtration nuclear membranes has been studied. Influence of ionic strength and concentration ratio of solution components on the membrane modification has been investigated. It is established that in rejection on the initial and modified membranes in the studies electrolyte concentrations the electrochemical interactions play the basic role.