

УДК 542.816:66.081

Горобець А. В., Вакулюк П. В., Бурбан А. Ф.

## ПРИЩЕПЛЕНА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МОНОМЕРІВ ДО ПОВЕРХНІ ОЗОНОВАНИХ ФЛУОРОВМІСНИХ МЕМБРАН

*Розроблено методику модифікування поверхні флуоровмісних мембран гідрофільними мономерами шляхом активування їхньої поверхні озоном та встановлено залежність ступеня прищеплення від параметрів модифікування (час прищеплення, концентрація мономера), також встановлено оптимальні умови для прищеплення полівінілпіролідону та поліакрилової кислоти. Методом ІЧ-спектроскопії підтверджено хімічне прищеплення полімерів до поверхні мембран. Дослідження в роботі є важливим підґрунтям для подальшого модифікування фторопластових мембран та надання їм додаткових функцій.*

### Вступ

Флуоровмісні полімери, завдяки їхній хім-, біо- та термостійкості, а також механічній міцності, широко використовуються в хімічній та харчовій промисловості. Зважаючи на переваги цього полімеру, актуальним є розширення його

використання в біомедичних процесах та для фільтрування в агресивних середовищах [1, 2]. Проте використання флуоровмісних мембран у цих процесах обмежується великою гідрофобністю поверхні, що завдяки гідрофобно-гідрофобним взаємодіям призводить до забруднення

та зменшення тривалості їх експлуатації [3, 4]. Тому актуальним є модифікування гідрофобної поверхні флуоровмісних полімерів шляхом прищеплення функціональних мономерів до поверхні, що надає їй нових властивостей [5, 6].

Одним з перспективних та універсальних методів модифікування мембран є прищеплена полімеризація полімерів, ініційована макрорадикалами, що утворюються в результаті розкладу поверхневих пероксидних груп [7, 8]. Гідропероксидні або пероксидні групи можуть бути введені в макромолекули шляхом їх озонування, прямого окиснення киснем повітря і обробки окисно-відновними системами або їх поєднанням.

Автори [9] провели гідрофілізацію поліпропіленових мікрофільтраційних мембран шляхом обробки озonom, що приводить до утворення пероксидних груп на мембранній поверхні з наступною прищепленою полімеризацією гідроксиетилметакрилату. Реакція ініціювалася при відносно невисоких температурах окисно-відновним розщепленням поверхневих пероксидних груп. Прищеплення гідроксиетилметакрилату приводить до гідрофілізації поверхні поліпропіленової мембрани, що робить її менш схильною до адсорбції БСА та забруднення. Обробка озonom є достатньо ефективним методом створення поверхневих пероксидних і гідропероксидних груп, при цьому швидкість їх накопичення досить висока. Разом з тим недоліком такого ініціювання є можливе погіршення механічних властивостей полімерної матриці через деструкцію полімеру при тривалому озонуванні. З цієї точки зору більш доцільно використовувати термоактивацію поверхні полімерної мембрани нагрітим повітрям.

У роботах [10-14] проводили формування мембран з кополімерів (полівініліденфлуориду (ПВДФ) - ко - гідрофільний мономер), які отримували за допомогою активування ПВДФ озonom. Для виготовлення кополімерів використовували розчин полімеру, в який безперервно пропускали суміш  $O_2/O_3$  протягом визначеного часу при кімнатній температурі ( $\sim 25$  °C). Після такої обробки озonom у розчин додавали відповідну кількість мономера та підтримували температуру реакційного середовища 60 °C. За таких умов відбувався розклад пероксидних груп на ланцюгах полімеру, що призводило до прищепленої полімеризації. Розклад пероксидних груп та прищеплення мономерів дослідники проводили протягом 4 годин в атмосфері аргону. Після закінчення реакції суміш охолоджували, утворений полімер осаджували та промивали в етанолі. Після цього кополімер висушували і використовували для приготування розчину для формування мембран методом інверсії фаз.

У роботах [11-13] як мономер для прищепленої полімеризації, активованої озonom, використовували акрилову кислоту, яку прищеплювали до ПВДФ. З отриманого кополімеру формували мембрани методом інверсії фаз, продуктивність яких змінювалася залежно від рН. Також відомі [15] методи одержання термочутливих мембран з кополімеру ПВДФ - ко - ізопропілакриламід, який також було отримано за допомогою активування озonom.

Зважаючи на викладене, метою роботи було розроблення методики фізико-хімічного модифікування поверхні озонованих флуоровмісних мембран шляхом прищепленої полімеризації функціональних мономерів та дослідження транспортних і функціональних характеристик отриманих мембран.

## Матеріали та методи

### Формування мембран

У роботі мембрани формували методом інверсії фаз [16] із кополімеру вініліденфлуориду з тетрафлуороетиленом (ПВДФ - ко - ПТФЕ) марки Ф-42Л («Завод полимеров КЧХК», Росія), який розчиняли в розчиннику та отриманий розчин відфільтровували на вакуумному фільтрі. Одержану гомогенну суміш наносили тонким шаром на скло за допомогою формувального ножа, витримували на повітрі для часткового випаровування розчинника з поверхні полімерного розчину - 10-15 хв, занурювали скляну пластину з нанесеною полімерною плівкою у коагуляційну ванну ( $t = 22 \pm 2$  °C), де нерозчинний у воді флуорополімер осаджувався з утворенням мембрани. Як розчинники використовували ацетон та диметилформамід («Aldrich»), які перед застосуванням додатково очищували перегонкою.

### Речовини для модифікування

Для модифікування мембран використовували мономери N-вініл-2-піролідон («Fluka») та акрилову кислоту («Fluka»), які перед використанням переганяли вакуумною перегонкою для відділення інгібіторів полімеризації.

### Методика озонування поверхні флуоровмісних мембран

Для проведення озонування поверхні мембран застосовували озонатор (рис. 1). Пристрій складається з компресора, який прокачує повітря через розрядник озонатора, де утворюється озон. Потім суміш озону з повітрям проходить через трубчастий кварцовий нагрівач і подається в реактор із термостатуванням, у який поміщують мембрану. Швидкість подачі повітря - 450 мл/хв.

Концентрація озону в повітряній суміші становила  $24 \cdot 10^{-6} \%$ .

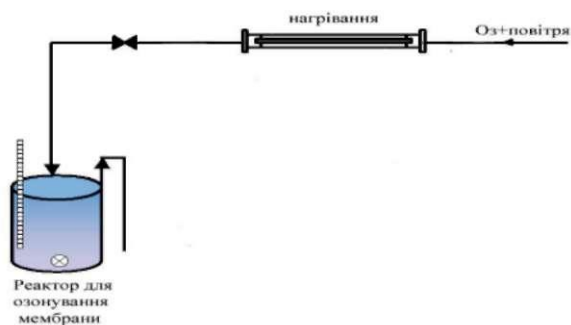


Рис. 1. Схема пристрою для проведення озонування мембран

*Методика прищепленої полімеризації вінілових мономерів до поверхні озонованих флуоромісних мембран*

Озоновані мембрани поміщали у реактор з водним розчином мономера з концентрацією від 1-40 % (мас), через який протягом реакції пропускали аргон, щоб звільнити розчин мономера від кисню, та термостатували від 30 хв до 4 год. Після закінчення реакції мембрану по чергово відмивали етанолом та бідистильованою водою від гомополімеру протягом 6 годин. Потім мембрану висушували, зважували і вимірювали ступінь прищеплення (СП) за формулою:

$$СП = (M_{\text{модиф.}} - M_0) / M_0 \cdot 100 \%,$$

де СП - ступінь прищеплення, %;  $M_0$  - маса немодифікованої мембрани, г;  $M_{\text{модиф.}}$  - маса модифікованої мембрани, г.

*Методика визначення коефіцієнта затримання мембран*

Для вивчення транспортних та розділювальних характеристик отриманих мембран використовували стандартну циліндричну комірку непроточного типу Amicon 8200 (Millipore Corporation, USA).

З метою визначення коефіцієнта затримання мембран використовували водний розчин ПЕГ («Fluka») з молекулярною масою 35 000 з концентрацією  $3 \text{ кг/м}^3$ , який пропускали через початкові та модифіковані мембрани. Концентрацію ПЕГ у початковому розчині та фільтраті визначали з допомогою інтерферометра ЛІР-2-УХЛ 4.2. Коефіцієнт затримання речовин мембраною (R, %) розраховували за формулою:

$$R, \% = (1 - D_{\text{ф}}/D_{\text{в}})100 \%,$$

де  $D_{\text{ф}}$  - показник заломлення фільтрату;  $D_{\text{в}}$  - показник заломлення початкового розчину.

*ІЧ-спектроскопія*

Наявність прищеплених полімерів (полівініл-2-піролідону (ПВП) та поліакрилової кислоти (ПАКК) досліджували на початкових і модифікованих мембранах методом ІЧ-спектроскопії з Фур'є перетворенням методом багаторазового порушеного повного відбиття (МБППВ) (спектрометр TENSOR 37, BRUKER).

*Гідрофільність мембран*

Гідрофільність одержаних мембран вивчали шляхом вимірювання крайових кутів змочування їхньої поверхні водою методом сидячої краплі. Крайові кути змочування поверхні мембрани вимірювали за допомогою цифрової фотокамери (Olympus C-765 Ultra Zoom), фотознімки з якої обробляли у програмі Adobe Photoshop 7.0. Значення контактних кутів усереднювались вибіркою з 10; похибка вимірювання дорівнювала  $\pm 3^\circ$ .

**Результати та їх обговорення**

*Озонування поверхні мембран*

Гідропероксидні або пероксидні групи можуть бути введені в макромолекули шляхом їх озонування. Наявність цих груп опосередковано можна визначити через зміну гідрофільності поверхні мембран, а саме за допомогою вимірювання кута змочування (табл. 1).

При озонуванні мембрани при  $40^\circ\text{C}$  протягом 120 хв зменшення кута змочування не спостерігалось. Підвищення температури озонування до  $60^\circ$  приводило до зменшення величини кута змочування мембрани водою (табл. 1).

Таблиця 1. Кути змочування мембрани водою залежно від тривалості та температури озонування

Температура озонування	Мембрана без обробки	Озонування 20 хв	Озонування 40 хв	Озонування 60 хв	Озонування 80 хв	Озонування 100 хв
40 °C	105°	105°	105°	103°	102°	102°
60 °C	105°	103°	89°	50°	48°	47°

Із табл. 1 видно, що за перші 40 хвилин озонування ( $60^\circ\text{C}$ ) кут змочування мембрани змінився несуттєво. Після 60 хв обробки мембран спостерігається значна зміна крайового кута змочування мембрани (з  $89^\circ$  до  $50^\circ$ ). Тому для проведення полімеризації вінілових мономерів використовували мембрани після озонування протягом 60 хв при температурі  $60^\circ\text{C}$ .

Для якісного підтвердження утворення пероксидних та гідропероксидних груп були одержані ІЧ-спектри модифікованої та немодифікованої мембран. На ІЧ-спектрі, зображеному на рис. 2,

показано, що на озонованій мембрані (крива б) з'являється смуга поглинання при частоті  $3400\text{ см}^{-1}$ , що відповідає валентним коливанням  $\text{OH}^-$ -груп, які є частиною гідропероксидних груп.

*Прищеплена полімеризація вінілових мономерів до поверхні озонованих флуоровмісних мембран*

Прищеплення мономерів до поверхні флуоровмісних мембран відбувається за рахунок термічного розкладу гідропероксидних груп, які були утворені під час озонування. Як показано в роботах [10, 13], розклад гідропероксидних груп на поверхні озонованої флуоровмісної мембрани відбувається при  $60\text{ }^\circ\text{C}$ .

Для прищеплення гідрофільних полімерів до поверхні мембран використовували сформовані нами мембрани, оброблені озonom протягом 60 хв при  $60\text{ }^\circ\text{C}$ .

Одним з основних чинників, які впливають на ступінь прищеплення вінілових мономерів до поверхні мембран, є тривалість проведення полі-

меризації, при цьому всі інші умови залишаються незмінними для кожного проміжку часу. Тому було досліджено вплив тривалості термостатування на ступінь прищеплення полімеру (рис. 3). На початкових стадіях термостатування відбувається різкий ріст ступеня прищеплення, який можна пояснити тим, що протягом перших 90 хвилин розкладається 75 % пероксидних груп, утворених на поверхні мембран під час озонування [5]. Оскільки основна частина утворених під час озонування пероксидних груп, за допомогою розкладу яких відбувається утворення радикалів, вже прореагувала з мономером, тому після двох годин прищеплення полімеру відбувається переважно за рахунок росту ланцюгів полімеру. З рис. 4 можна також побачити, що прищеплення поліакрилової кислоти відбувається ефективніше, ніж полівінілпіролідону, а це можна пояснити меншим стеричним розміром акрилової кислоти, що дає їй змогу легше дифундувати під час реакції до поверхні мембрани.

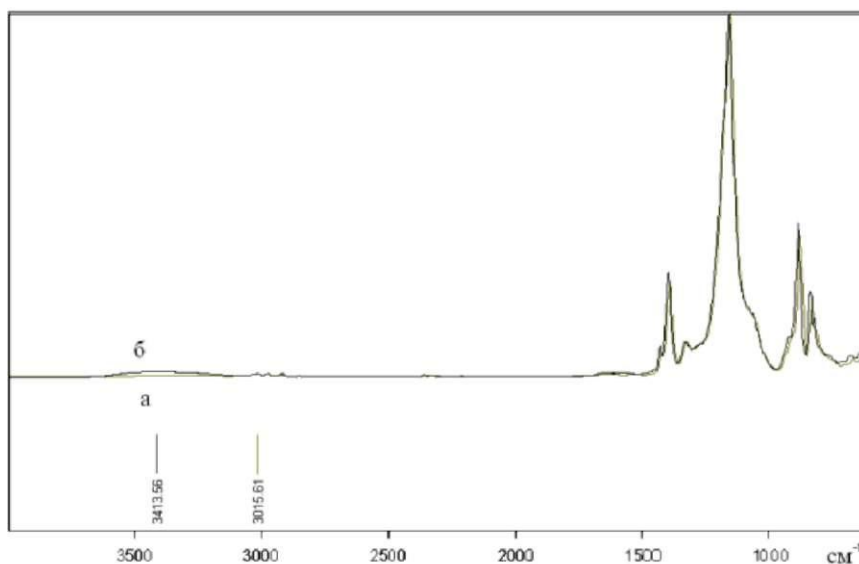


Рис. 2. ІЧ-спектри немодифікованої (а) та модифікованої ПВП (б) флуоровмісної мембрани

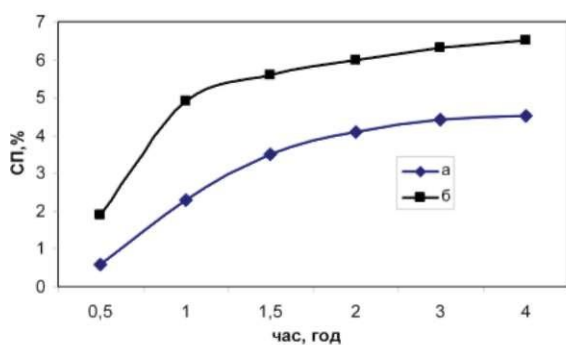


Рис. 3. Залежність ступеня прищеплення від часу прищеплення. Умови проведення: матеріал Ф-42; попередня обробка озonom 60 хв при  $60\text{ }^\circ\text{C}$ ; а - ПВП [концентрація мономера 20 % (мас)]; б - ПАК [концентрація мономера 20 % (мас)]

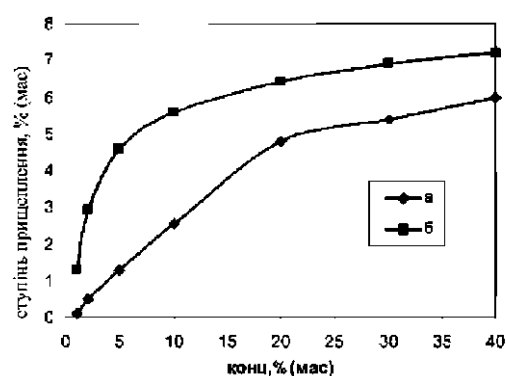


Рис. 4. Залежність ступеня прищеплення від концентрації мономерів у розчині: а - ПВП; б - ПАК. Умови проведення: попередня обробка мембрани озonom 60 хв при  $60\text{ }^\circ\text{C}$ ; час прищеплення - 4 години при  $60\text{ }^\circ\text{C}$

Із залежності зміни ступеня прищеплення (СП) полімерів від концентрації мономерів (рис. 4) видно, що для ПВП на початкових концентраціях розчину мономера спостерігається різке зростання СП, а при досягнанні концентрації мономера 20 % кількість прищепленого полімеру зменшується. Тому концентрацію вінілпіролідону 20 % можна вважати оптимальною для прищепленої полімеризації ПВП в цих умовах. У разі акрилової кислоти ріст СП відбувається раптово, і після досягання 10 %-ної концентрації мономера збільшення СП незначне, крім того спостерігається збільшення утворення гомополімеру в реакторі.

Із аналізу ІЧ-спектрів модифікованих мембран можна зробити висновок про прищеплення полімерів до поверхні досліджуваних мембран (рис. 5, 6). На рис. 5 представлені два спектри: *a* - спектр немодифікованої ПВДФ-ПТФЕ мембрани; *b* - спектр ПВДФ-ПТФЕ мембрани з прищепленим ПВП на поверхні. Так, із рис. 5 видно, що поява смуги поглинання при довжині

хвилі  $1640\text{ cm}^{-1}$  на спектрі флуоровмісної мембрани з прищепленим ПВП, що відповідає валентним коливанням груп  $\text{C}=\text{O}$  в полівінілпіролідоні, свідчить про хімічне прищеплення полімеру до поверхні мембрани. На рис. 6 спостерігається збільшення смуг поглинання при частотах  $3400\text{ cm}^{-1}$  та  $1700\text{ cm}^{-1}$ , що відповідають валентним та деформаційним коливанням зв'язків  $\text{C}-\text{H}$  поліакрилової кислоти, та збільшення смуги поглинання при  $1600\text{ cm}^{-1}$ , що відповідає валентним коливанням груп  $\text{C}=\text{O}$  в поліакрилової кислоти.

Відомо [17], що прищеплення полімерів до поверхні мембран суттєво впливає на їхні транспортні та селективні характеристики, що пов'язано з перекриванням пор полімерними шарами та зменшенням через це їхнього ефективного радіуса. Про зміну розмірів пор мембрани можна судити з вимірювання коефіцієнта затримки неіоногенних низько- і високомолекулярних речовин різноманітної хімічної природи, зокрема поліетиленгліколів (ПЕГ), з різними молекулярними масами.

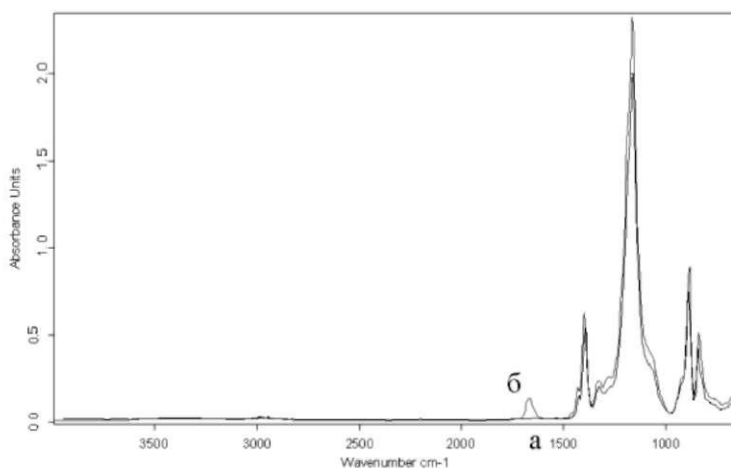


Рис. 5. ІЧ-спектри немодифікованої (а) та модифікованої ПВП (б) флуоровмісної мембрани

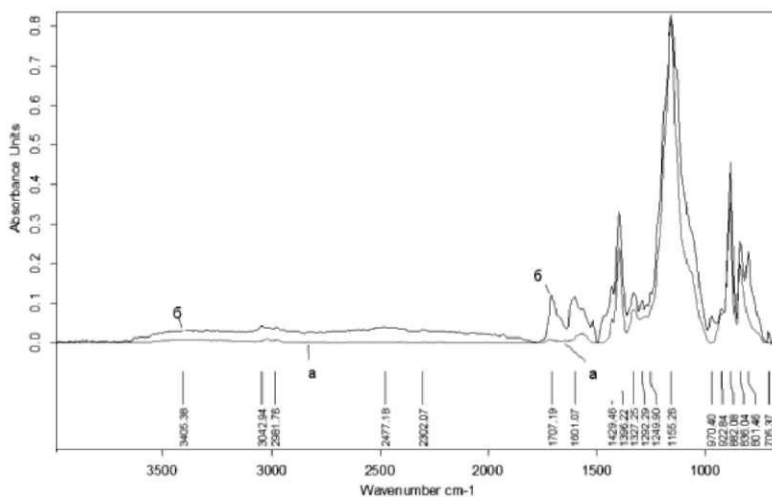


Рис. 6. ІЧ-спектри немодифікованої (а) та модифікованої ПАК (б) флуоровмісної мембрани

Таблиця 2. Вплив кількості прищепленого ПВП та ПАК (СП, %) на транспортні та селективні (R, %) характеристики флуоровмісних мембран

СП, %	Jv, л·м <sup>2</sup> /год		Кут змочування	
	ПВП	ПАК	ПВП	ПАК
0	160		40	
0 + O <sub>3</sub>	175		35	
1.0	170	171	38	36
2.0	166	168	44	42
3.0	161	165	53	50
4.0	158	162	64	61
6.0	151	157	77	72

На основі досліджень розділювальних властивостей мембран щодо водних розчинів ПЕГ були отримані дані (табл. 2), за допомогою яких можна робити висновки про зміну розміру пор модифікованих мембран. Було виявлено, що

1. Guenard V., Valentini R. F., Aebischer P. Influence of surface texture of polymeric sheets on peripheral nerve regeneration in a two-compartment guidance system, *Biomaterials* 12 (1991) 259.
2. Chen H., Soldani G., Galletti P. M., Goddard M. Microporous small diameter PVDF-TrFE vascular grafts fabricated by a spray phase inversion technique, *ASAIO J.* 38 (1992) 201.
3. Hester J. F., Mayes A. M. Design and performance of foul-resistant poly(vinylidene fluoride) membranes prepared in a single-step by surface segregation, *J. Membr. Sci.* 202 (2002) 119-135.
4. Mueller J., Davis R. H. Protein fouling of surface-modified polymeric microfiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 116 (1996) 47-60.
5. Wang P., Tan K. L., Kang E. T. Synthesis, characterization and anti-fouling properties of poly (ethylene glycol) grafted poly (vinylidene fluoride) copolymer membranes, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 783-789.
6. Iwata H., Oodate M., Uyama Y., Amemiya H., Ikada Y. Preparation of temperature-sensitive membranes by graft polymerization onto a porous membrane, *J. Membr. Sci.* 55 (1991) 119-130.
7. Fargere T., Abdennaher M., Delmas M., Boutevin B. Synthesis of graft polymers from an ozonized ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA). Part 1. Study of the radical polymerization of styrene initiated by an ozonized EVA, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 32 (1994) 1377-1384.
8. Ko Y. G., Kim Y. H., Park K.D., Lee H. J., Lee W. K., Park H. D., Kim S. H., Lee G. S., Ahn D. J. Immobilization of poly(ethylene glycol) or its sulfonate onto polymer surfaces by ozone oxidation, *Biomaterials* 22 (2001) 2115-2123.
9. Wang Y. Hydrophilic modification of polypropylene microfiltration membranes by ozone-induced graft polymerization // *J. Membr. Sci.* - 2000. - Vol. 169, № 1. - P. 269-276.
10. Zhai G., Kang E. T., Neoh K. G. Poly(2-vinylpyridine)- and poly(4-vinylpyridine)-graft-poly(vinylidene fluoride) copolymers and their pH-sensitive microfiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 2003, 217 (1-2) 243-259.
11. Ying L., Kang E. T., Neoh K. G. Covalent immobilization of glucose oxidase on microporous membranes prepared from poly(vinylidene fluoride) with grafted poly(acrylic acid) side chains. *Journal of Membrane Science* 2002, 208 (1-2) 361-374.
12. Lei Y., Peng W., Kang E. T., Neoh K. G. Synthesis and characterization of poly(acrylic acid)-graft-poly(vinylidene fluoride) copolymers and pH-sensitive membranes // *Macromolecules*. 2002. - 35, № 3. - С. 673-679.
13. Zhai G., Ying L., Kang E.T., Neoh K. G. Poly(vinylidene fluoride) with grafted 4-vinylpyridine polymer side chains for pH-sensitive microfiltration membranes. *Journal of Materials. Chemistry*, 2002, 12, 3508 - 3515).
14. Zhai G., Toh S. C., Tan W. L., Kang E. T., Neoh K. G., Huang C. C., Liaw D. J. Poly(vinylidene fluoride) with grafted zwitterionic polymer side chains for electrolyte-responsive microfiltration membranes. *Langmuir*. 2003. 19, № 17, 7030-7037.
15. Ying L., Kang E. T., Neoh K. G., Kato K., Iwata H. Drug permeation through temperature-sensitive membranes prepared from poly(vinylidene fluoride) with grafted poly(N-isopropylacrylamide) chains. *Journal of Membrane Science* 2005, 243 (1-2) 253-262.
16. Горобець А. В., Вакулук П. В., Бутенко К. В., Бурбан А. Ф. Формування мембран із флуоровмісних полімерів // Наукові Записки. - Т. 66: Хімічні науки і технології. - 2007. - С. 19-26.
17. Ulbricht M., Riedel M. Ultrafiltration membrane surfaces with grafted polymer 'tentacles': preparation, characterization and application for covalent protein binding // *Biomaterials*. - 1998. - Vol. 19, № 2. - P. 1229-1237.

A. Gorobets, P. Vakuliuk, A. Burban

## OZONE-INDUCED GRAFT POLYMERIZATION OF FUNCTIONAL MONOMERS TO THE SURFACE OF FLUORINE-CONTAINING MEMBRANES

The method for modification of the surface of fluorine-containing membranes by ozone-induced graft polymerization of hydrophilic monomers is developed. Transport and functional characteristics of membranes are explored depending on the parameters of modification (degree and duration of grafting, concentration of monomer and initiator). The chemical grafting of PVP to the surface of fluorine-containing membranes was confirmed by the method of FT IR-spectroscopy.