

- M. Liu // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – № 127. – P. 10824–10825.
8. Robertson G. P. Casting solvent interactions with sulfonated poly(ether ether ketone) during proton exchange membrane fabrication / G. P. Robertson, S. D. Mikhailenko, K. Wang, P. Xing // J. Membr. Sci. – 2003. – № 219. – P. 113–123.
9. Sacc'a A. Nafion–TiO₂ hybrid membranes for medium temperature polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) / A. Sacc'a, E. Carbone, A. Passalacqua et al. // J. Power Sources. – 2005. – № 152. – P. 16–26.
10. Литт Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул / Л. Литт – М.: Мир, 1969. – С. 514.

O. Danyliv, V. Konovalova, A. Burban

DEVELOPMENT OF METHOD OF PROTON CONDUCTIVE TRIAZOL-CONTAINING MEMBRANES FORMATION

A method of formation of proton conductive nanocomposite poly(ethersulfone) membranes with base and impregnation of TiO₂ nanoparticles and triazol was developed. The work describes optimal conditions of modifiers introduction to the forming solution and the composition of precipitating solution. Results of thermal analysis give a temperature mode of the membranes in a range 110–120 °C. The membranes have high mechanical strength with 200µm width, low water uptake to 20 % and low methanol crossover 8·10⁻⁷cm²/s. It was investigated that proton conductivity of nanocomposites increases while two modifiers are associated due to formation of new hydrogen bonds between TiOH and deprotonated triazol.

УДК 542.816:66.081

Мурланова Т. В., Вакулук П. В., Нижник В. В.

ФОТОХІМІЧНЕ ПОВЕРХНЕВЕ МОДИФІКУВАННЯ ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНИХ МЕМБРАН

Розроблена методика модифікування поверхні трекових поліетилентерефталатних мембран шляхом УФ-ініційованої прищепленої полімеризації метакрилової кислоти. Досліджено транспортні та функціональні характеристики мембран залежно від параметрів модифікування (ступеня та тривалості прищеплення, концентрації мономера та ініціатора). Методом ІЧ-спектроскопії підтверджено хімічне прищеплення поліметакрилової кислоти до поверхні мембран. Вимірювання крайових кутів змочування мембран водою свідчить про істотну гідрофілізацію їх поверхні.

Вступ

Отримані різними методами пористі полімерні мембрани мають складну морфологію пор з широким розподілом їх за розмірами, що значно ускладнює інтерпретацію будь-яких отриманих результатів. Тому для дослідження процесів модифікування найзручнішими модельними мембранами є трекові мембрани, які характеризуються сукупністю паралельних циліндричних пор однакового розміру [1, 2].

Основною проблемою при реалізації будь-якого мембранного методу є вибір мембран, які максимально відповідають завданням та умовам процесу розділення. Кожна група технологічних

завдань потребує для свого розв'язання спеціально «сконструйованої» мембрани, саме тому увагу дослідників усе частіше привертає можливість модифікування поверхні пористих полімерних мембран різними методами [3].

Одним з найбільш перспективних та універсальних методів модифікування мембран є прищеплена полімеризація [4, 5]. Основними перевагами методу фотоініційованої полімеризації є: легкість утворення макрорадикалів, велика кількість активних центрів між поверхнею і мономером, простота, енергетична вигідність і рентабельність процедури [6].

Нами модифікування поверхні поліетилентерефталатних мембран було проведено шляхом

УФ-ініційованої прищепленої полімеризації метакрилової кислоти.

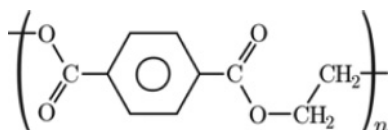
ПЕТФ характеризується стабільністю структури пор під дією УФ у присутності фотоініціатора і при реакціях прищеплення. Завдяки деякому об'єму прищеплених полімерних ланцюгів розміри пор і пористість мембрани загалом зменшується, що у свою чергу зменшує водонепроникність мембрани і збільшує коефіцієнт затримання розчиненої речовини.

Дуже часто УФ-ініційована прищеплена полімеризація проводиться задля гідрофілізації поверхні мембран. Навіть при відносно низьких ступенях модифікування прищеплені шари полімерів змінюють властивості поверхні мембрани, її гідрофільність, що в свою чергу призводить до зменшення адсорбції органічних забруднювачів [7–9].

Враховуючи викладене, нашою метою було розроблення методики фізико-хімічного модифікування поверхні трекових поліетилентерефталатних мембран шляхом УФ-ініційованої прищепленої полімеризації метакрилової кислоти та дослідження транспортних і функціональних характеристик модифікованих мембран, а також одержання гідрофільних, заряджених мембран з активним реакційноздатним шаром на поверхні, придатним для подальшої іммобілізації антибактеріальних полімерів.

Матеріали і методи

Реактиви та матеріали. Було використано трекові поліетилентерефталатні (ПЕТФ) мембрани з діаметром пор 0,05 мкм (виробництво ОІЯД м. Дубна, Росія).



Для модифікування мембран використовували мономер метакрилової кислоти (МАК)

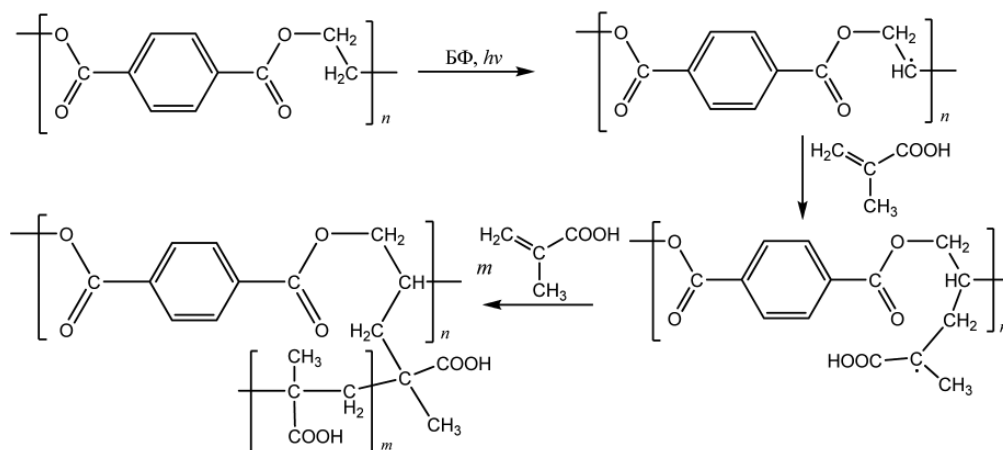


Схема. УФ-ініційованої прищепленої полімеризації ПМАК

(«Fluka»), як фотоініціатор бензофенон (БФ) («Fluka»).

Обладнання та розрахунки. Для вивчення транспортних характеристик мембран використовували стандартну циліндричну комірку Amicon 8200 (виробництво Millipore Corporation, USA).

Для УФ-ініційованої гідрофілізації поверхні мембран застосовували фотохімічний реактор, обладнаний УФ (ртутною) лампою з максимальною емісією при $\lambda = 254$ нм і енергією випромінювання 16 Вт/см². Відстань між джерелом випромінювання і зразком дорівнювала 30 см. Заздалегідь через реактор продували очищений аргон для видалення кисню повітря. Фотохімічну модифікацію мембран здійснювали в кварцовому фотохімічному реакторі [10].

Ступінь прищеплення поліметакрилової кислоти (СП, %) розраховували за формулою:

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

де M_0 – маса вихідної мембрани; $M_{\text{модиф.}}$ – маса модифікованої мембрани.

Модифікування мембран

УФ-ініційовану прищеплену полімеризацію метакрилової кислоти здійснювали за такою методикою: як ініціатор для модифікування використовували бензофенон 2–6 %. Зразки мембран витримували в ацетоновому розчині бензофенону протягом 20 хв при кімнатній температурі. Мембрану із сорбованим на поверхні бензофеноном поміщали в кварцову комірку, доливали 15 мл розчину метакрилової кислоти.

Після повного видалення повітря (продування розчином аргону), мембрану в розчині мономера опромінювали УФ-лампкою визначений час. Концентрації МАК, використаної для дослідження, становили 1 %, 3 %, 10 %, час модифікування становив від 5 до 30 хв. Після прищеплення мембрану відмивали бідистильованою водою від мономера і гомополімеру протягом 6 годин.

Інфрачервона спектроскопія (ІЧ-спектроскопія). Дослідження поверхневих шарів зразків мембран проводили на спектрометрі TENSOR 37, BRUKER методом багаторазового порушеного повного відбиття (МБППВ).

Вимірювання ζ -потенціалу поверхні мембран. Вимірювання поверхневого заряду мембран проводили на електрокінетичному аналізаторі (ЕКА, Anton Paar GmbH) відносно розчину КСІ концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ М.

Вимірювання крайових кутів змочування методом «сидячої краплі». Оцінку гідрофільності поверхні мембран проводили шляхом вимірювання крайових кутів змочування поверхні мембрани бідистильованою водою методом «сидячої краплі». Вимірювання здійснювали за допомогою цифрової фотокамери (Olympus C-765 Ultra Zoom), результати обробляли у програмі Adobe Photoshop 7.0. Значення контактних кутів змочування усереднювали вибіркою із 10 вимірювань; похибка вимірювання становила $\pm 3^\circ$.

Результати та обговорення

Прищеплення мономера до активованої поверхні мембрани відбувається за рахунок ковалентного зв'язування через аліфатичний вуглецевий атом. Для активування поверхні використовували фотоініціатор бензофенон (БФ), який під дією ультрафіолетового випромінювання здатний відривати атом водню від поверхні, тим самим утворюючи на цій поверхні макрорадикал. Позитивною ознакою такої процедури є те, що базовий ланцюг полімеру не розривається при відщепленні атома водню, тому руйнування основного полімеру не відбувається.

Вплив концентрації розчину бензофенону на кількість прищепленої поліметакрилової кислоти (ПМАК) представлено на рис. 1.

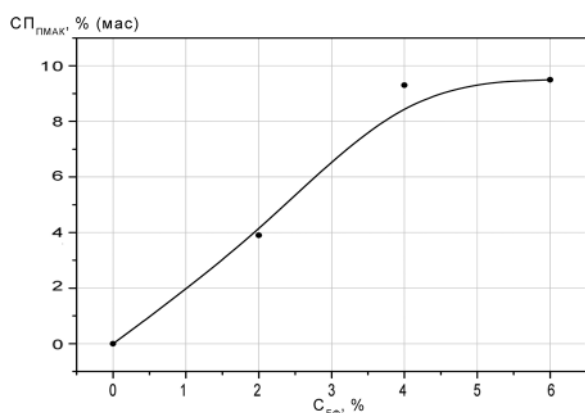


Рис. 1. Вплив концентрації ($C_{\text{БФ}}, \%$) бензофенону на ступінь прищеплення ($\text{СП}_{\text{ПМАК}}, \%$) поліметакрилової кислоти (тривалість витримування в БФ 20 хв)

Як видно з рис. 1, збільшення концентрації розчину бензофенону призводить до зростання

ступеня прищеплення, що можна пояснити збільшенням кількості активних центрів на поверхні мембрани, але при концентрації 6 % спостерігається втрата механічної стійкості мембрани.

Вплив тривалості опромінювання на ступінь прищеплення поліметакрилової кислоти на ПЕТФ мембрані представлено на рис. 2.

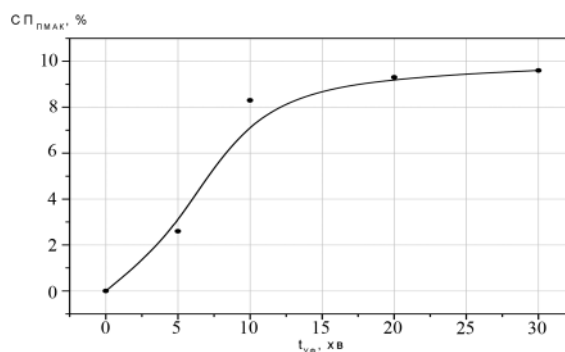


Рис. 2. Вплив тривалості УФ-ініційованої прищепленої полімеризації ($\tau_{\text{УФ}}, \text{хв}$) на ступінь прищеплення поліметакрилової кислоти ($\text{СП}_{\text{ПМАК}}, \%$) на мембрані (концентрація розчину метакрилової кислоти 10 %, концентрація БФ 4 %)

Як видно з рис. 2, чим триваліший процес прищепленої полімеризації, тим більше зростає ступінь прищеплення поліметакрилової кислоти, але лише до певної величини і в подальшому майже не змінюється незалежно від часу модифікування.

Вплив концентрації розчину метакрилової кислоти на ступінь прищеплення поліметакрилової кислоти показано в табл. 1.

Таблиця 1. Вплив концентрації розчину метакрилової кислоти ($C_{\text{МАК}}, \%$) на ступінь прищеплення ($\text{СП}_{\text{ПМАК}}, \%$) поліметакрилової кислоти (тривалість УФ- ініційованої прищепленої полімеризації – 20 хв, концентрація розчину бензофенону 4 %).

$C_{\text{МАК}}, \%$	$\text{СП}_{\text{ПМАК}}, \%$
0	0
1	2,6
3	4,5
5	7,2
10	9,3
15	9,8

Результати, наведені на рисунках 1, 2 та в табл. 1, свідчать, що УФ-ініційована прищеплена полімеризація метакрилової кислоти приводить до утворення на поверхні полімерних мембран прищепленої поліметакрилової кислоти, кількість якої залежить як від концентрації розчину бензофенону (2–6 %), тривалості їх опромінювання (5–30 хв), так і від концентрації розчину мономера (1–15 %). В ході досліджень виявлено, що оптимальними умовами прищепленої

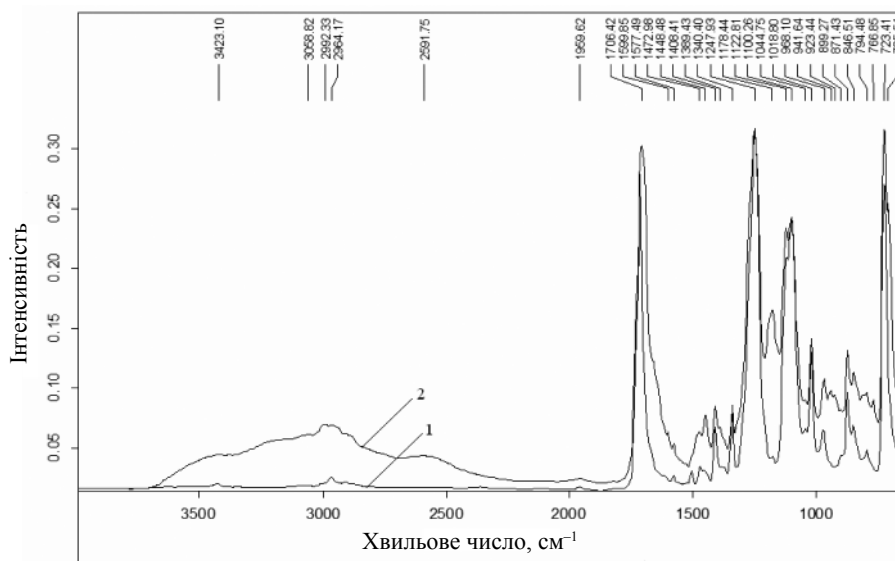


Рис. 3. ІЧ-спектроскопія поверхні мембран до та після модифікування ПМАК: 1 – початкова поліетилентерефталатна (ПЕТФ) трекова мембрана; 2 – поліметакрилова кислота, прищеплена на поверхню трекової ПЕТФ мембрани

полімеризації МАК є концентрація розчину бензофенону 4 %, час опромінювання – 20 хв, концентрація розчину метакрилової кислоти – 10 %.

Водопроникність залежить від розміру та кількості наскрізних транспортних пор у мембрані, ступеня гідрофільності їх поверхні та стеричних факторів. Визначення водопроникності при модифікуванні мембран є вкрай важливим методом дослідження, оскільки основні характеристики поверхні мембрани та її пор змінюються, впливаючи тим самим на пропускну здатність, що є однією з найважливіших характеристик мембран. Прищеплення поліметакрилової кислоти до поверхні ПЕТФ мембран призводить до зменшення їх водопроникності за рахунок часткового перекривання пор. У табл. 2 наведені дані щодо зміни величини водопроникності мембран після проведення прищепленої УФ-ініційованої полімеризації метакрилової кислоти на їх поверхні.

Таблиця 2. Вплив концентрації розчину метакрилової кислоти (СМАК, %) на водопроникність (J_v) модифікованих мембран (тривалість УФ-ініційованої прищепленої полімеризації – 20 хв, концентрація розчину бензофенону 4 %).

С _{МАК} , %	J _{v ПМАК} , л/м²*год
0	143
1	120
3	67
5	28
10	16
15	15,8

Як видно із цієї таблиці, найбільша зміна водопроникності модифікованих мембран спос-

терігається при максимальних величинах прищеплення ПМАК, однак при цьому мембрана зберігає гарні експлуатаційні характеристики.

Аналіз ІЧ-спектрів поверхні оброблених мембран свідчить про зростання інтенсивності валентних коливань зв'язку С=О карбоксильної групи із довжиною хвилі 1706,42 см⁻¹, що є наслідком проведення УФ-ініційованої прищепленої полімеризації метакрилової кислоти (рис. 3).

У результаті модифікування на ІЧ-спект рах поверхні мембрани з'являється смуга поглинання 3423,10 см⁻¹, що відповідає валентним коливанням О-Н зв'язку (вільн.) в розчинах розведених кислот, смуга 2964,17 см⁻¹ відповідає валентним асиметричним коливанням СН₃ групи прищепленої поліметакрилової кислоти, смуга 1178,44 см⁻¹ відповідає валентним коливанням С-О зв'язку. Прищеплення поліметакрилової кислоти додатково підтверджується зростанням інтенсивності деформаційних коливань О-Н зв'язку в кислотах на частоті 1408,41 см⁻¹.

Вивчення змін ξ-потенціалу може свідчити про ефективність модифікування мембран поліметакриловою кислотою.

Результати вимірювання ξ-потенціалу поверхні модифікованих та немодифікованих мембран показують, що при іммобілізації ПМАК відбувається зміна електроповерхневих властивостей мембран (рис. 4).

Поверхня немодифікованої трекової ПЕТФ мембрани має невеликий негативний ξ-потенціал. При прищепленні поліметакрилової кислоти до мембранної поверхні відбувається зниження ξ-потенціалу мембрани з -9,93±0,22 до -14,28±0,43 мВ за рахунок появи на ній карбоксильних груп. Зі збільшенням тривалості модифікування поверхневий заряд з часом пере-

стає змінюватись. Це є наслідком того, що кількість поверхневих груп при подальшій прищепленій полімеризації метакрилової кислоти вже не збільшується.

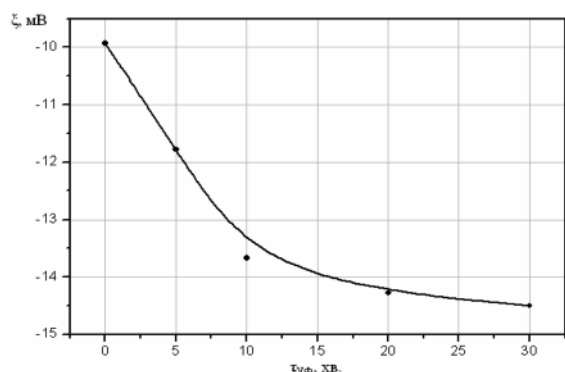


Рис. 4. ξ -потенціал поверхні мембран від тривалості модифікування ПМАК (концентрація МАК 10 %)

Гідрофілізацію одержаних мембран вивчали, вимірюючи крайові кути змочування їхньої поверхні водою методом «сидячої краплі» (табл. 3). Внаслідок

док модифікування поліетилентерефталатних мембран поліаметаакриловою кислотою кут змочування їхньої поверхні зменшився з 60° до 43°.

Отримані результати свідчать про істотну гідрофілізацію поверхні модифікованої мембрани по відношенню до немодифікованої ПЕТФ мембрани. Підвищення рівня гідрофільності поверхні мембран дозволяє їх регенерувати при забрудненні органічними та колоїдними речовинами та покращує експлуатаційні характеристики мембран.

Висновки

У результаті виконаних експериментальних досліджень методом УФ-ініційованої прищепленої полімеризації одержані заряджені поліетилентерефталатні мембрани з гідрофілізованою поверхнею, що можуть бути використані при очищенні питної води для потреб харчової, медичної та фармацевтичної промисловості та подальшій іммобілізації антибактеріальних агентів для отримання бактерицидних мембран.

1. Yamazaki I. A new generation of track etched membranes for microfiltration and ultrafiltration. Part I. Preparation and characterization / I. Yamazaki // J. Membr. Sci. – 1996. – Vol. 118. – P. 239–245.
2. Papra A. Synthesis of Peptides onto the Surface of Poly (ethylene terephthalate) Particle Track Membranes. / A. Papra, H.-G. Hicke, D. Paul // Journal of Applied Polymer Science. – 1999. – Vol. 74. – P. 1669–1674.
3. Kato K. Polymer surface with graft chains / K. Kato, E. Uchida, E.-T. Kang, Y. Uyama, Y. Ikada // Progress in Polym. Sci. – 2003. – Vol. 28. – P. 209–259.
4. Bhattacharya A. Grafting: a versatile means to modify polymers. Techniques, factors and applications / A. Bhattacharya, B. Misrab // Prog. Polym. Sci. – 2004. – Vol. 29. – P. 767–814.
5. Uyama Y. Surface modification of polymers by grafting / Y. Uyama, K. Kato, Y. Ikada // Adv. Polym. Sci. – 1998. – Vol. 137. – P. 1–39.
6. Bequet S. From ultrafiltration to nanofiltration hollow fiber membranes: a continuous UV-photografting process / S. Bequet, J. Remigy, J.-C. Rouch // Desalination 144 (2002). – Vol. 144. – P. 9–14.
7. Брык М. Т. Мембранная технология в промышленности / М. Т. Брык, Е. А. Цапюк, А. А. Твердый // – К. : Техника, 1990. – С. 248.
8. Жданов Г. С. Основные подходы к модифицированию трековых мембран из полиетилентерефталата / Г. С. Жданов, Н. К. Китаева, Е. А. Баннова, Л. В. Миняйло // Критические технологии. Мембраны. – 2004. – № 2 – С. 22.
9. Ulbricht M. Gas-phase photoinduced graft polymerization of acrylic acid onto polyacrylonitrile ultrafiltration membranes, / M. Ulbricht, A. Oechel, C. Lehmann, G. Tomaschewski, H. G. Hicke // J. Appl. Polym. Sci. – 1995 – Vol. 55. – P. 1707–1723.
10. Вакулюк П. В. Модифікування поверхні трекових мембран УФ-ініційованою прищепленою полімеризацією N-вініл піролі дону / П. В. Вакулюк // Наукові записки. Хімічні науки і технології. – 2008. – Т. 79. – С. 24–29.

T. Murlanova, P. Vakuliuk, V. Nyzhnyk

PHOTOCHEMICAL SURFACE MODIFICATION OF TRACK POLYETHYLENETEREPHTHALATE MEMBRANES

A method for modification of the surface of track polyethyleneterephthalate membranes by UV-initiated graft polymerization of metacrylic acid is developed. Transport and functional membrane properties are investigated relatively to the modification parameters (grafting degree and grafting time, monomer and initiator concentrations). Chemical grafting of polymetacrylic acid to the membrane surface is proved by IR-spectroscopy. Measuring of membrane contact angles shows substantial level of their surface hydrophilisation.