

ВИГОТОВЛЕННЯ ГІДРОФОБНИХ МЕМБРАН НА ОСНОВІ ПОХІДНИХ ПОЛБУТИЛМЕТАКРИЛАТУ, МОДИФІКОВАНИХ УФ-ОПРОМІНЕННЯМ, ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Синтезовано високомолекулярний кополімер бутилметакрилату з 5 % вмістом фотоактивного мономера метил-(4-метакрилокси)-бензоату, придатний для формування мембран. Досліджено вплив УФ-опромінення на морфологію поверхні плівок, виготовлених з такого кополімеру та виявлено зміни у їхній структурі, які можуть бути пов'язані з перегрупуванням Фріса у fotocутливих ланках. Методом інверсії фаз сформовано гідрофобні мембрани на основі композицій кополімерів вініліденфлуориду з тетрафлуоретиленом та бутилметакрилату з метил-(4-метакрилокси)-бензоатом і здійснено їх модифікацію шляхом УФ-опромінення. Показано, що під дією ультрафіолету продуктивність мембран збільшується в 1,5–2,8 рази залежно від складу поливального розчину.

Ключові слова: гідрофобні мембрани, полімерні композиції, кополімери: вініліденфлуорид з тетрафлуоретиленом, бутилметакрилат з метил-(4-метакрилокси)-бензоатом, фотохімічна модифікація, перегрупування Фріса.

Вступ

Для розв'язання складних екологічних проблем, таких як охорона навколишнього середовища, забезпечення населення якісною питною водою, усунення серйозних змін в екосистемі, в різних галузях народного господарств широкого застосування набули мембранні процеси [1–4]. У зв'язку з цим виникає потреба у створенні нових типів поліфункціональних мембран. Серед мембраноутворюючих матеріалів привертають увагу fotocутливі полімери, які під дією УФ-опромінення утворюють продукти з новими функціональними групами [5–8]. Це досить цікавий напрям у мембранній науці, який відкриває перспективу створення мембран нового покоління на основі fotocутливих матеріалів, причому покращення експлуатаційних характеристик мембран шляхом УФ-опромінення не потребує значних економічних затрат, що є досить актуальним.

Матеріали і методи

Високомолекулярний кополімер бутилметакрилату з 5 % вмістом фотоактивного мономера метил-(4-метакрилокси)-бензоату (рис. 1), з якого формували fotocутливі мембрани, синтезували за модифікованою нами методикою в три стадії, а саме: синтез метакрилоїлхлориду; синтез метил-(4-метакрилокси)-бензоату (ММАОБ) та синтез кополімеру бутилметакрилату з метил-(4-метакрилокси)-бензоатом (БМА-ММАОБ) [9].

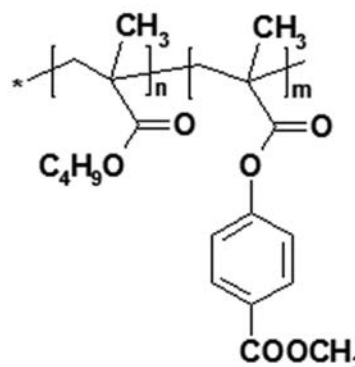


Рис. 1. Кополімер бутилметакрилату з метил-(4-метакрилокси)-бензоатом

Для збільшення гідрофобності fotocутливих мембран використовували кополімер полівініліденфлуориду з тетрафлуоретиленом марки Ф-42 В ($[-CF_2-CF_2-CH_2-CF_2-]_n$ НПО «Пластполімер», Росія) [10].

ІЧ-спектроскопія

Плівки для зняття ІЧ-спектрів готували з розчину кополімеру БМА-ММАОБ з концентрацією 5 мас. % у сухому хлороформі. Розчин наносили на скельця з броміду калію та висувували при 40° С у вакуум-сушильній шафі протягом трьох діб. Отримували плівки завтовшки ~10 мкм. ІЧ-спектри поглинання знімали у спектральному діапазоні 400–4000 cm^{-1} на ІЧ-Фур'є спектрометрі Perkin Elmer Spectrum BX FTIR з роздільною здатністю 1 cm^{-1} при кімнатній температурі. Похибка вимірювань не перевищувала 0,1 %. Спектри знімали відносно КВг.

Диференційна сканувальна калориметрія

Щоб переконатися, що одержаний фотоактивний кополімер зберігає здатність до плівкоутворення, як і гомополімер полібутилметакрилату, проводили дослідження температурних переходів гомополімеру ПБМА та кополімеру БМА-ММАОБ за допомогою диференційної сканувальної калориметрії (ДСК).

Вимірювання проводили в інтервалі температур -20 – 80 °C на приладі DSC Q2000 V24.4 Build 116; швидкість нагрівання зразків -20 град/хв.

Атомна силова мікроскопія

Щоб установити, що в морфології поверхні плівок, виготовлених із фотоактивного кополімеру БМА-ММАОБ, реально відбуваються зміни під дією ультрафіолету, проводили дослідження поверхні до та після її УФ-опромінення за допомогою атомної силової мікроскопії. Готували двохиловий розчин кополімеру бутілметакрилату з метил-(4-метакрилокси)-бензоатом у толуені й наносили на скельця за допомогою центрифуги. Товщина отриманих плівок становила близько 50 мкм. Поверхню плівок досліджували за допомогою ЗНЛ ІНТЕГРА в повітрі на площі $10\text{ }\mu\text{m} \times 10\text{ }\mu\text{m}$.

Формування гідрофобних мембран

Для збільшення гідрофобності поверхні, а також для покращення механічних властивостей мембран їх формували на основі композицій, які склалися з кополімеру полівініліденфлуориду з тетрафлуоретиленом (Ф42В) та fotocутливого кополімеру бутілметакрилату з метил-(4-метакрилокси)-бензоатом (БМА-ММАОБ). Використовували поливальні розчини в ацетоні та диметилформаміді (ДМФА) з концентрацією $12\text{ }\%_{\text{мас}}$ при співвідношеннях компонентів Ф42В:БМА-ММАОБ як $7:1$, $5:1$ та $2:1$ відповідно.

Із отриманих розчинів композицій формували мембрани методом інверсії фаз. Розчин композиції флуорвмісного та фотоактивного кополімеру фільтрували через мембранний фільтр, витримували в ексикаторі для видалення бульбашок повітря, в деяких випадках нагрівали до 50 °C і залишали на повітрі при кімнатній температурі на протязі 4 годин.

На ідеально гладкій скляній пластинці встановлювали формувальний ніж з висотою рухомої частини 300 мкм. У нього наливали невелику кількість поливального розчину (≈ 10 мл), давали можливість розчину розтектись і обережно, повільними і рівномірними рухами протягували формувальний ніж уздовж скляної пластинки. В момент зняття формувального ножа зі скляної

пластинки вмикали секундомір і фіксували час випаровування розчинника. Залежно від складу композиції та природи розчинника поливальний розчин витримували на повітрі протягом 1 – 12 хв. Далі скляну пластинку із плівкою полімеру плавно переносили в коагуляційну ванну з осаджувачем – дистильованою водою.

Визначення гідрофобності мембран

Повністю зневоднені мембрани отримували внаслідок їх інклюдування (висушування). З цією метою мембрану поміщали у ванну з етанолом, витримували 20 хвилин, потім етанол замінювали на ізопропіловий спирт і теж витримували 20 хвилин. Аналогічну операцію повторювали з гексаном [11].

Гідрофобність мембран, виготовлених на основі композицій із флуорвмісного та фотоактивного кополімерів, досліджували за допомогою методу сидячої краплі. Крайовий кут змочування θ вимірювали всередині рідини. Зразок зневодненої мембрани поміщали на скло і притискали з обох боків предметними скельцями. Краплю свіжоперегнаної дистильованої води наносили на поверхню зразка з певної висоти над мембраною так, щоб крапля в момент відриву від шприца не торкалася поверхні. Фотографували зображення краплі на фоні білого екрану. За допомогою комп'ютерної програми через потрійну точку, в якій існують всі три середовища: повітря, вода, полімер проводили дотичну до контуру краплі. Кут нахилу цієї дотичної і є крайовий кут θ .

Визначення розділювальних характеристик мембран

Сформовані мембрани досліджували на продуктивність та селективність і порівнювали їх транспортні характеристики до та після УФ-опромінення. *Продуктивність* мембран досліджували за дистильованою водою при тисках 50 , 100 , 250 , 300 кПа в комірці непроточного типу (виробництво Millipore Corporation, США). Мембрану вирізали у вигляді кола, діаметр якого дорівнював діаметру комірки, а саме 3 або 6 см.

Селективність мембран на основі композицій Ф42В та БМА-ММАОБ при співвідношеннях $2:1$, $5:1$, $7:1$ відповідно визначали за поліетиленгліколем (ПЕГ) з м.м. $3,5 \cdot 10^4$ та декстраном блакитним з м.м. $2 \cdot 10^6$. Концентрації одержаних фільтратів визначали на інтерферометрі ЛІР-2-УХЛ4.2.

УФ-опромінення

УФ-опромінення одержаних плівок БМА-ММАОБ та мембран на основі композицій Ф42В та БМА-ММАОБ здійснювали за допомогою ртутної лампи потужністю 100 кВт/см² протягом 90 хвилин. Згідно з літературними даними [7–9], 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

Дослідження складу кополімерів методом ІЧ-спектроскопії

У ІЧ-спектрах кополімеру БМА-ММАОБ (рис. 2) є смуги, які підтверджують наявність аліфатичної, естерної груп та 1,4-заміщеного бензольного кільця.

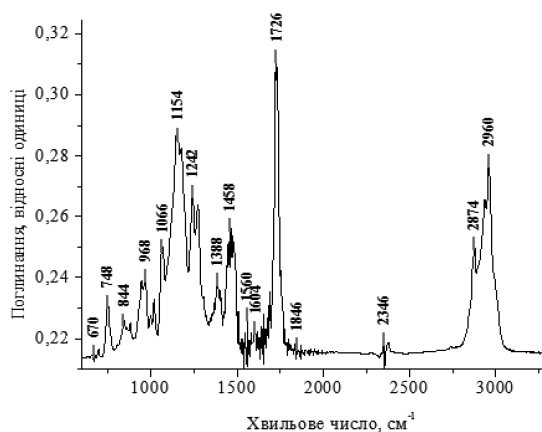


Рис. 2. ІЧ-спектр кополімеру бутилметакрилату з метил-(4-метакрилокси)-бензоатом

Естерні групи обумовлюють появу інтенсивної широкої смуги з центром при 1726 см⁻¹, яка є результатом перекривання трьох смуг, що відповідають валентним коливанням $\nu(C=O)$ в естерних групах різного типу (метилбензоатного, фенілметакрилатного та бутилметакрилатного) та смуг середньої інтенсивності близько 1242 та 1154 см⁻¹. Ароматичне кільце в кополімері проявляється при 1604 см⁻¹, 1458 см⁻¹ смугами малої інтенсивності, що пов'язують із площинними коливаннями скелета $\nu(C=C)$. 1,4-заміщення в ароматичному ядрі комономеру ММАОБ ідентифікується смугою близько 844 см⁻¹. У спектрі спостерігаються дві інтенсивні смуги, що належать валентним симетричним та антисиметричним коливанням С-Н у CH₃- та CH₂- групах в області 2874 та 2960 см⁻¹ відповідно. Отже, методом ІЧ-спектроскопії доведена наявність ланок ММАОБ у кополімері [12; 13].

Для визначення впливу УФ-опромінення на структуру ПБМА та кополімеру на його основі порівнювали їхні ІЧ-спектри до і після опромінення. ІЧ-спектри плівок, виготовлених із полібутілметакрилату до і після опромінення суцільним спектром ртутної лампи потужністю 100 кВт/см² протягом 90 хвилин, виявилися ідентичними, тобто, структура полімеру не змінювалася, а це в свою чергу свідчить про стійкість базового полімеру до фотодеструкції в таких умовах.

Порівняння ІЧ-спектрів кополімеру БМА-ММАОБ до і після УФ-опромінення показало зменшення інтенсивності смуги валентного коливання $\nu(C=O)$, що пов'язане із руйнацією Ag-O-C(O) естерної групи (рис. 3).

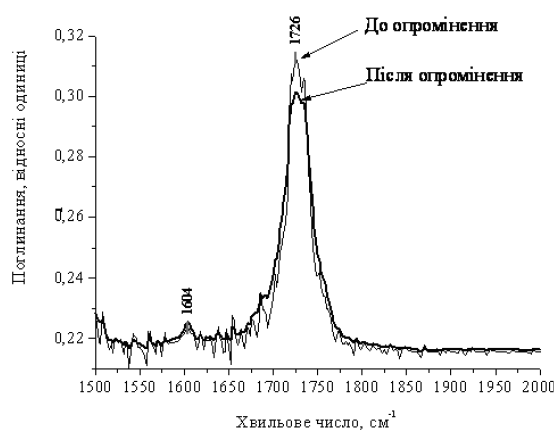


Рис. 3. Фрагмент ІЧ-спектра, виділений в діапазоні 1500-2000 см⁻¹, кополімеру БМА-ММАОБ до і після УФ-опромінення потужністю 100 кВт/см² протягом 90 хвилин

У діапазоні 1671–1700 см⁻¹ було виявлено розширення піка, що відповідає $\nu(C=O)$ коливанням в утворених оксикетонних структурах. Таким чином, методом ІЧ-спектроскопії встановлено, що в кополімері БМА-ММАОБ під дією ультрафіолету відбувається зміна хімічної будови, яку ми пов'язуємо з проходженням перегрупування Фріса [14] (рис. 4).

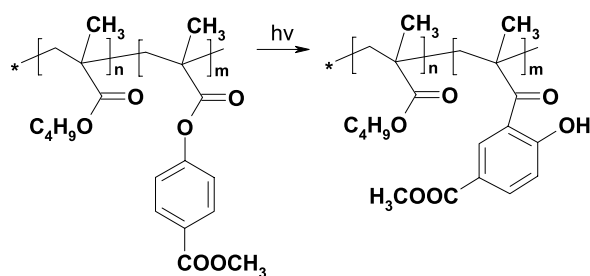
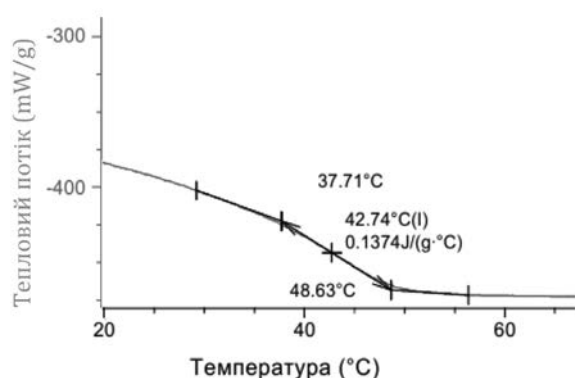


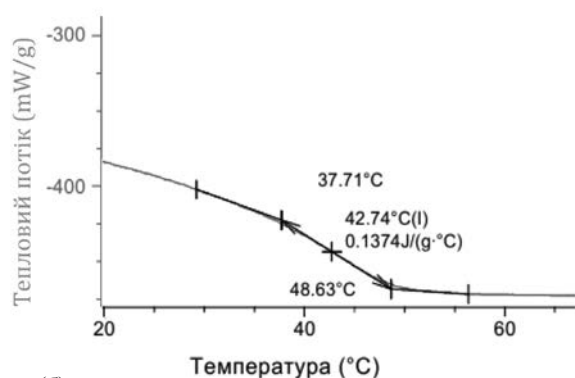
Рис. 4. Перегрупування Фріса у кополімері бутилметакрилату з метил-(4-метакрилокси)-бензоатом

Температурні переходи кополімеру БМА-ММАОБ

Визначення молекулярної маси гомополімеру ПБМА та кополімеру БМА-ММАОБ з п'ятивідсотковим вмістом фотоактивного мономера за допомогою капілярної віскозиметрії показало, що за однакових умов синтезу (температури, вмісту ініціатора та часу протікання реакції) молекулярна маса кополімеру зменшилася в 1,8 раза і становила $0,8 \cdot 10^6$. Проте це суттєво не вплинуло на температурні переходи в синтезованому кополімері БМА-ММАОБ, що підтверджують ДСК-дослідження [15] (рис. 5).



(a)



(б)

Рис. 5. Температурні переходи полібутилметакрилату (а) та кополімеру БМА-ММАОБ (б)

Отже, введення 5 мас. % ММАОБ від маси БМА мало змінює температуру склування T_g кополімеру БМА-ММАОБ і не впливатиме на плівкоутворювальні властивості кополімеру та стабільність структури мембрани при температурних змінах.

Дослідження морфології поверхні плівок за допомогою атомної силової мікроскопії (АСМ)

Фотографії плівки, виготовленої із фотоактивного кополімеру бутилметакрилату та метил-(4-метакрилокси)-бензоату до і після УФ-опро-

мінення дозволили виявити наявність змін у структурі поверхні. Оскільки бутилметакрилат стійкий до опромінення, а продукти фотоперегрупування Фріса мають фотостабілізуючі властивості, всі зміни, що відбулися, можливі завдяки наявності фотоактивних груп мономера метил-(4-метакрилокси)-бензоату (рис. 6, 7).

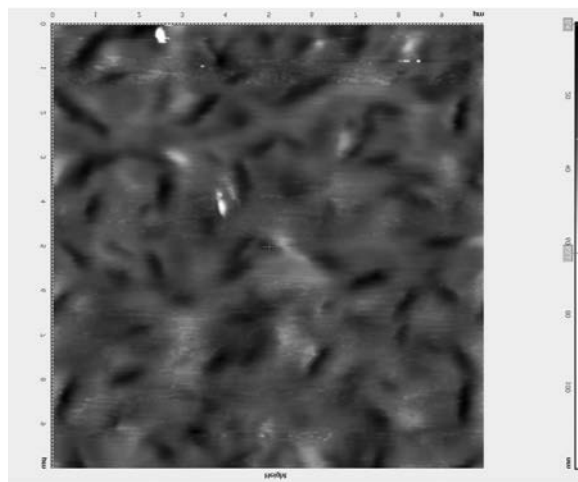


Рис. 6. АСМ зображення плівки, виготовленої з кополімеру бутилметакрилату з метил-4-метакрилоксибензоатом, виміряної в повітрі на площі $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$

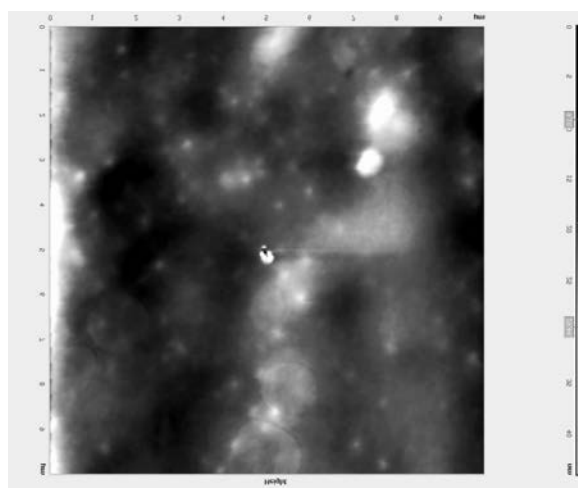


Рис. 7. АСМ зображення плівки, виготовленої з кополімеру БМА-ММАОБ, виміряної в повітрі на площі $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ після опромінення за допомогою ртутної лампи потужністю 100 kWt/cm^2 протягом 90 хвилин

При опрацюванні даних, отриманих при скануванні поверхні зондом мікроскопа, за допомогою комп'ютерного моделювання сформовано тривимірне зображення поверхні плівок, виготовлених із фотоактивного кополімеру бутилметакрилату та метил-(4-метакрилокси)-бензоату [16] (рис. 8, 9).

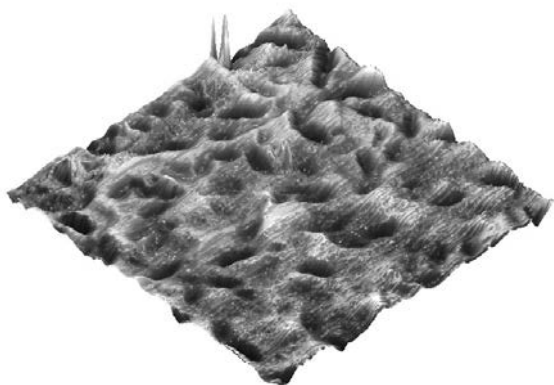


Рис. 8. 3D АСМ зображення плівки, виготовленої з кополімеру бутілметакрилату з метил-4-метакрилоксibenзоатом, виміряної в повітрі на площі $10\mu\text{м} \times 10\mu\text{м}$

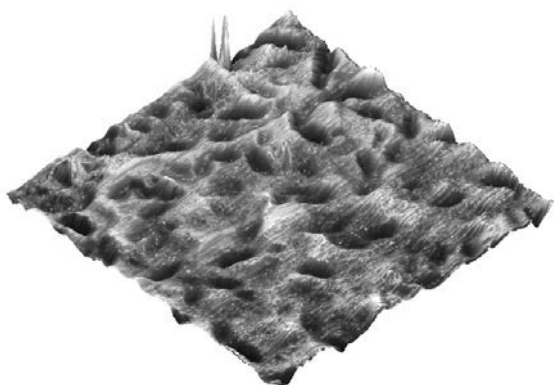


Рис. 9. 3D АСМ зображення плівки, виготовленої з кополімеру БМА-ММАОБ, виміряної в повітрі на площі $10\mu\text{м} \times 10\mu\text{м}$ після опромінення за допомогою ртутної лампи потужністю 100кВат/см^2 протягом 90 хвилин

На одержаних 3D зображеннях наглядно видно зміну морфології поверхні плівок до (рис. 8) та після (рис. 9) УФ-опромінення, а саме, відбувається ущільнення поверхні.

На основі отриманих зображень за допомогою атомної силової мікроскопії не можна спрогнозувати зміни в глибинній структурі мембрани до і після УФ-опромінення. Це потребує більш широкого дослідження за допомогою скануючої електронної мікроскопії готових мембран.

Визначення гідрофобності поверхні мембран

Як приклад на рис. 10 показано, що кут змочування мембрани, виготовленої з кополімеру вініліденфлуориду з тетрафлуоретиленом (Ф42В) дорівнює 83° , а для мембрани, виготовленої з композиції кополімерів Ф42В та БМА-ММАОБ при співвідношенні компонентів 2:1, дорівнює 90° (рис. 11).

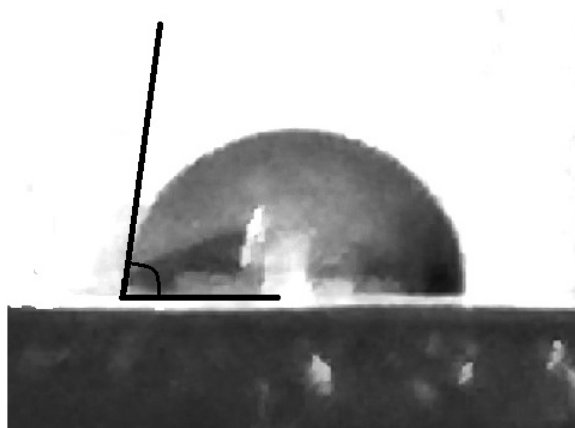


Рис. 10. Кут змочування мембрани з кополімеру вініліденфлуориду з тетрафлуоретиленом, $\alpha = 83^\circ$

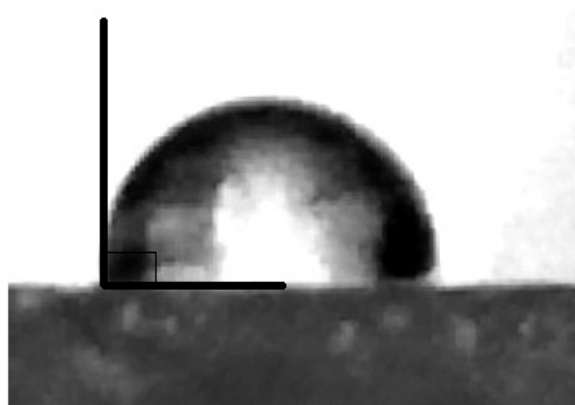


Рис. 11. Кут змочування мембрани, виготовленої з композиції Ф42В:БМА-ММАОБ=2:1, $\alpha = 90^\circ$

У зв'язку з тим, що в другому прикладі спостерігається збільшення кута змочування, можна зробити висновок, що введення в композицію гідрофобного і в той же час фоточутливого кополімеру БМА-ММАОБ підсилює гідрофобність поверхні сформованої мембрани.

Дослідження розділювальних характеристик мембран

При формуванні мембран існує проблема регулювання розміру пор, оскільки на морфологію поверхні визначально впливає розчинник та час витримання поливального розчину перед осадженням. Розчинники, такі як толуен та хлороформ, відкинуто, оскільки одночасно не є розчинниками для обох компонентів композиції.

При формуванні мембран методом інверсії фаз із композицій різного складу, розчинених в ацетоні, одержано прозорі мембрани. Час витримання перед опусканням у ванну з осаджувачем становив 12 хв. Отримано зразки, які мали «нульову» продуктивність, навіть при $\Delta P 300\text{кПа}$.

Таблиця 1. Залежність продуктивності мембран, виготовлених з 12 %-го розчину в ацетоні від тиску J_v , л/(м²·год)

Мембрана	ΔP , кПа			
	50	100	250	300
Ф42В:БМА-ММАОБ 2:1, 5 % ПЕГ 400	–	–	0,93	2,44
Ф42В:БМА-ММАОБ 2:1, 5 % ПЕГ 400 Опромінена	–	–	2,89	6,35
Ф42В:БМА-ММАОБ 2:1, 20 % ПЕГ 400	21,17	55,38	–	–
Ф42В:БМА-ММАОБ 2:1, 20 % ПЕГ 400 Опромінена	33,97	84,92	–	–

Отже, при використанні системи полімер-розчинник-осаджувач, де ацетон як розчинник, а вода як осаджувач, отримуємо непористі мембрани, непридатні для ультрафільтрації. Тому необхідно було використовувати додатковий компонент у системі, а саме – пороутворювач. Як пороутворювач використовували поліетиленгліколь (ПЕГ), молекулярна маса якого становить 400. Так, при формуванні плівок із додаванням поліетиленгліколю вмістом 5–20 % від сухої маси полімерів, спостерігали значне збільшення продуктивності. При вмісті 5 % ПЕГ відмічається поява пропускну здатності мембран при 300 кПа. При збільшенні вмісту пороутворювача до 20 % продуктивність мембрани значно збільшується (табл. 1).

Після ультрафіолетового опромінення мембран спостерігали збільшення їхньої продуктивності. При вмісті 5 % пороутворювача від сухої маси кополімерів продуктивність зросла в 2,6 раза, в той час як у мембран із вмістом пороутворювача 20 % продуктивність зросла в 1,5 раза (табл. 1, рис. 12).

У випадку з використанням N,N-диметилформаміду (ДМФА) як розчинника виникли певні проблеми. Так, при формуванні мембран поливальний розчин витримували протягом 1–5 хв. Уже у перші хвилини витримання розмір пор був настільки великий, що мембрана не утримувала декстран з м.м. $5 \cdot 10^5$ (табл. 2, рис. 13).

Таблиця 2. Залежність продуктивності мембран, виготовлених з 12 %-го розчину в N,N-диметилформаміді, від тиску J_v , л/(м²·год)

Мембрана	ΔP , кПа	
	50	100
Ф42В	24,07	47,18
Ф42В:БМА-ММАОБ 2:1	15,16	25,47
Ф42В:БМА-ММАОБ Опромінена 2:1	42,46	71,34

За однакових умов виготовлення мембран із Ф42В та мембран із композиції кополімерів Ф42В:БМА-ММАОБ=2:1, із дванадцятивідсоткового розчину в ДМФА спостерігаємо меншу продуктивність мембран в 1,5–1,8 раза. Проте після УФ-опромінення мембран, виготовлених із даної композиції продуктивність збільшується відносно початкових значень в 2,8 раза, а порівняно з мембранами з Ф42В – в 1,6–1,7 раза.

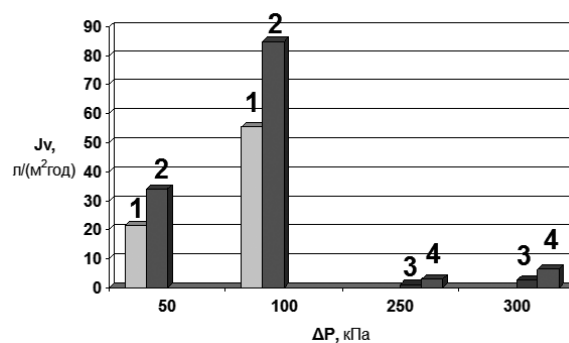


Рис. 12. Залежність продуктивності від тиску мембран, виготовлених із 12 %-го розчину в ацетоні; 1 – Ф42В:БМА-ММАОБ 2:1, 20 % ПЕГ 400; 2 – Ф42В:БМАММАОБ 2:1, 20 % ПЕГ 400 hv; 3 – Ф42В:БМА-ММАОБ 2:1, 5 % ПЕГ 400; 4 – Ф42В:БМА-ММАОБ 2:1, 5 % ПЕГ 400 hv

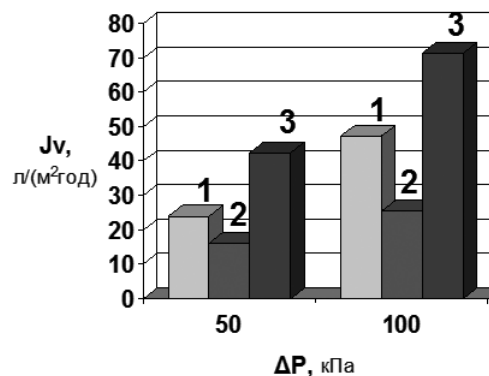


Рис. 13. Продуктивність мембран, сформованих з 12 %-го розчину в ДМФА: 1 – Ф42В; 2 – Ф42В:БМА-ММАОБ=2:1; 3 – Ф42В:БМА-ММАОБ=2:1 hv

Установлено, що мембрани, виготовлені із композиції флуоромісного та фотоактивного кополімерів при різних співвідношеннях та в різних розчинниках, після УФ-опромінення практично не змінюють своєї селективності відносно декстрану блакитного, яка становить приблизно 80%. Можливо, це пов'язано з полідисперсністю декстрану блакитного, або з різною кількістю та різним розміром пор, що виникають як внаслідок формування, так і УФ-опромінення мембрани.

Висновки

Синтезовано високомолекулярний кополімер бутилметакрилату з 5 % вмістом фотоактивного мономера метил-(4-метакрилокси)-бензоату та молекулярною масою $0,8 \cdot 10^6$, придатний до фотоперегрупування Фріса.

Методом ІЧ-спектроскопії встановлено, що УФ-опромінення не впливає на будову гомополімеру ПБМА, в той час як у кополімері БМА-ММАОБ відбувається зміна хімічної будови, що свідчить про перегрупування Фріса.

Показано, що присутність в кополімері 5 % мономера метил-(4-метакрилокси)-бензоату мало впливає на температуру склування, і, відпо-

відно, на його плівкоутворювальну здатність. Отже, фотоактивний кополімер придатний для формування мембран.

Досліджено вплив УФ-опромінення на морфологію поверхні плівок, виготовлених з кополімеру БМА-ММАОБ, та виявлено зміни у структурі їхньої поверхні. Припускаємо, що потрібні зміни пов'язані із перегрупуванням Фріса в фоточутливих ланках.

Методом інверсії фаз сформовано мембрани з композиції кополімерів вініліденфлуориду з тетрафлуоретиленом та бутилметакрилату з метил-(4-метакрилокси)-бензоатом. Методом сидячої краплі підтверджено гідрофобну природу поверхні мембран.

Досліджено роздільні характеристики одержаних гідрофобних мембран до та після УФ-опромінення. Показано, що після опромінення продуктивність мембран збільшується в 1,5–2,8 раза залежно від складу поливального розчину.

Отже, модифікація мембран із фотоактивними ланками шляхом УФ-опромінення показала, що цей метод є ефективним для покращення роздільних характеристик мембран і відкриває перспективу виготовлення мембран нового покоління.

Список літератури

1. Брик М. Т. *Енциклопедія мембран: у двох томах / М. Т. Брик*. – К.: Видавничий дім «Кисво-Могилянська академія», 2005. – Т. 1. – 700 с.
2. 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.
3. Марек О. *Акриловые полимеры / О. Марек, М. Томка*. – М.–Л.: Химия, 1966. – 318 с.
4. Бурбан А. Ф. *Наукові основи технології одержання заряджених полімерних мембран з антибактеріальними властивостями: автореф. дис. на здобуття наук. ступ. д-ра техн. наук / А. Ф. Бурбан*. – К.: [б. в.], 2011. – 38 с.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. Кополімер бутилметакрилату з метил-(4-метакрилокси)-бензоатом як основа композиції для виготовлення фоточутливих мембран / Л. М. Гуменюк, Я. С. Михальюнок, Л. М. Момот та ін. // *Магістеріум*. – 2013. – Т. 51. Хімічні науки. – С. 13–18.
10. Формування мембран із флуоромісних 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.
11. Феттес Е. *Химические реакции полимеров / Е. Феттес*; [пер. с англ., под. ред. проф. З. А. Головина]. – 1967. – Т. 2 – 536 с.
12. Bellamy L. J. *The infra-red spectra of complex molecules / L. J. Bellamy* – London: Methuen; New York: Wiley, 1958. – 400 p.
13. Gunzler H. *IR Spectroscopy. An introduction. Wiley-VCH Verlag GmbH / H. Gunzler, H.-U. Gremlich*. – Weinheim, 2002. – 361 p.
14. Марч Дж. *Органическая химия / Дж. Марч*; [пер. с англ.]. – М.: Мир, 1987. – Т. 2. – С. 374–375.
15. Тагер А. А. *Физико-химия полимеров / А. А. Тагер*. – М.: Химия, 1968. – 536 с.
16. Миронов В. Л. *Основы сканирующей зондовой микроскопии / В. Л. Миронов*. – М.: Техносфера, 2004. – 144 с.

L. Momot, Ya. Mykhalionok, L. Vretik, E. Nikolaeva, A. Burban

MAKING OF HYDROPHOBIC MEMBRANES ON BASIS OF POLY(BUTYLMETHAKRYLATE) DERIVATIVES, MODIFIED BY UV-ILLUMINATION AND RESEARCH OF THEIR PROPERTIES

High molecular copolymer of butylmethacrylate with 5 % content of photoactive monomer methyl-(4-methacryloxy)-benzoate suitable for forming of membranes was synthesized. It was investigated the influence of UV-illumination on the morphology of the tapes surface, made from this copolymer and found out changes in the structure of their surfaces which can be tied with Fries photorearrangement in photosensible links. By the method of phases inversion was formed the hydrophobic membranes on the basis of copolymer compositions of vinylidene fluoride from tetrafluoroethylene and butylmethacrylate with methyl-(4-methacryloxy)-benzoate and their modification was carried out by UV-illumination. It was rotined that under the action of ultraviolet the productivity of membranes is increased in 1,5–2,8 times depending on composition of pouring solution.

Keywords: hydrophobic membranes, polymeric compositions, copolymers vinylidene fluoride wsth tetrafluoroethylene and butylmethacrylate with methyl-(4-methacryloxy)-benzoate, photochemical modification, Fries photorearrangement.

Матеріал надійшов 10.02.2014

УДК 542.816:66.081

Вакулюк П. В., Петрук В. В., Філатова Д. М., Сергійчук І. А., Бурбан А. Ф.

ОТРИМАННЯ ФЛУОРОВМІСНИХ МЕМБРАН ДЛЯ ОЧИСТКИ ШАХТНИХ ВОД МЕТОДОМ МЕМБРАННОЇ ДИСТИЛЯЦІЇ

Розроблено методики отримання гідрофобних мембран на основі флуоровмісних полімерів для очищення висококонцентрованих модельних розчинів шахтних вод із застосуванням методів контактної мембранної дистиляції та мембранної дистиляції з повітряним прошарком.

Ключові слова: флуоровмісні мембрани, мембранна дистиляція, шахтні води, метод інверсії фаз, формування мембран.

Щорічний викид шахтних вод у ґрунтові води викликає замулення, засолення і закислення водойм. Враховуючи особливості шахтних вод (висока мінералізація та мультикомпонетність) одним із методів демінералізації може бути мембранна дистиляція (МД) [1]. Це єдиний мембранний процес, в якому мембрана не бере безпосередньої участі в процесі розділення, а виконує роль бар'єра між двома фазами. Селективність процесу цілком визначається рівнова-

гою рідина – пара, яка при цьому встановилася. Тому це метод, який дозволяє отримати фільтрат високої чистоти та сконцентрувати компоненти початкового розчину. Рівень знесолення води при мембранній дистиляції може бути значно вищий, ніж при застосуванні інших мембранних методів [2; 3]. Продуктивність МД майже не залежить від концентрації розчинених речовин у широкому діапазоні концентрацій, що важливо при очистці шахтних вод, оскільки концентрація