

## УЛЬТРАФІЛЬТРАЦІЯ ВОДОРОЗЧИННИХ ПОЛІМЕРІВ НА МАГНІТОАКТИВНИХ МЕМБРАНАХ

Розроблено метод іммобілізації магнітних наночастинок на полімерних мембранах з метою зниження їхнього забруднення та концентраційної поляризації. Наночастинок  $Fe_3O_4$ , стабілізовані лимонною кислотою, закріплювалися на мембрані за допомогою гнучкого спейсера поліетиленіміну, що дозволяє їм рухатися при прикладанні магнітного поля та інтенсифікувати турбулізацію в примембранному шарі. Отримані магнітоактивні мембрани досліджували в процесі ультрафільтрації водних розчинів поліетиленгліколю (ПЕГ). Показано, що ультрафільтрація ПЕГ на магнітоактивних мембранах супроводжується вищими потоками в порівнянні з контрольними мембранами та характеризується вдовіч більшим коефіцієнтом масоперенесення, що для ПЕГ 20 кДа становив  $3 \cdot 10^{-5}$  м/с.

**Ключові слова:** магнітні наночастинок, модифікування мембран, концентраційна поляризація.

### Вступ

Синтетичні мембрани стали важливим інструментом у методах розділення, концентрування та сепарації, тому розробка нових мембран є важливою складовою розвитку мембранних технологій для процесів зворотного осмосу (ЗО), нанофільтрації (НФ) та ультрафільтрації (УФ) [1; 2]. Однак у багатьох випадках концентраційна поляризація та забруднення мембран суттєво змінюють селективність та знижують продуктивність мембран [3]. Описано численні приклади досить успішного модифікування мембран для зменшення їхнього забруднення, зокрема прищеплення тонких шарів гідрофільного полімеру на поверхні полімерних мембран [4; 5]. Разом з тим серед сучасних способів модифікування мембран найбільш перспективним є створення так званих чутливих мембран, у яких очищення може відбуватися за рахунок поверхневих властивостей, що змінюються під дією зовнішніх факторів, як, наприклад, величини рН або температури [1; 6; 7]. Новим підходом, що дає змогу зменшити вплив концентраційної поляризації в баромембранних процесах, також є модифікування мембран магнітними наночастинами [8; 9].

Основною характеристикою магнітних наночастинок (МНЧ) є те, що вони мають нульовий середній магнітний момент за відсутності зовнішнього магнітного поля [10; 11]. Більше того, коли частинки є нанорозмірні, то вони становлять один цілий домен, що означає, що вони мають один великий магнітний момент та реагують як малі постійні магніти [10; 11]. МНЧ знайшли

застосування в магнітно-підсиленому розділенні [12], газорозділенні [13; 14], доставці ліків [15] та як мікрозмішувачі [16; 17].

У цій роботі представлено новий підхід щодо зниження концентраційної поляризації шляхом створення магнітоактивних мембран. Целюлозні мембрани модифікують за допомогою прищеплення до поверхні функціонального полімеру та іммобілізації на ньому магнітних наночастинок  $Fe_3O_4$ . Рух наночастинок у магнітному полі збільшує інтенсивність перемішування в примембранному шарі і, як наслідок, спричиняє зменшення концентраційної поляризації та підвищення продуктивності мембрани.

### Матеріали і методи

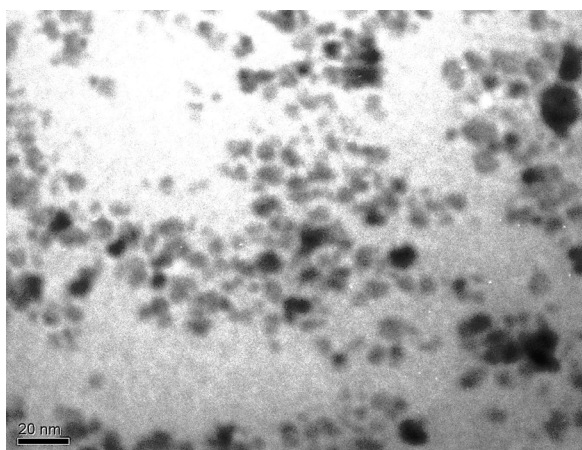
#### *Синтез наночастинок магнетиту*

Синтез магнітних наночастинок проводили реакцією лужного гідролізу висококонцентрованих розчинів солей  $Fe^{2+}$  та  $Fe^{3+}$  у співвідношенні 1:2 відповідно [18]. Для цього 5 мл 2 М розчину  $FeSO_4$  та 20 мл 1 М розчину  $FeCl_3$  поміщали в 250 мл 25 % розчину аміаку при інтенсивному перемішуванні в постійному магнітному полі до утворення зелено-чорної суміші. Реакція відбувалася за рівнянням:  $2FeCl_3 + FeSO_4 + 8NH_4OH \rightarrow Fe_3O_4 + 6NH_4Cl + (NH_4)_2SO_4 + 4H_2O$ .

Отриману суспензію промивали дистильованою водою до нейтрального рН за допомогою магнітної преципітації, після чого додавали 10 мл 50 % розчину лимонної кислоти для функціоналізації поверхні наночастинок карбоксильними групами та доводили до концентрації

наночастинок 4 г/л. Стабілізацію наночастинок проводили в ультразвуковій бані протягом 2 годин.

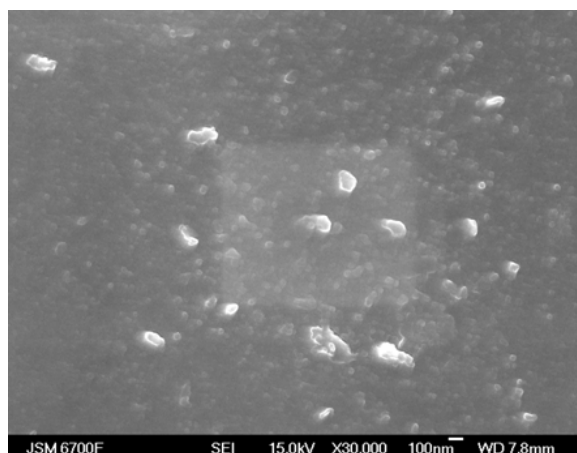
Для дослідження розмірів одержаних наночастинок магнетиту було використано метод трансмісійної електронної мікроскопії. ТЕМ-фотографії було отримано за допомогою електронного мікроскопа JEOL JEM 1230 (прискорювальна напруга – 100 кВ). Згідно з аналізом ТЕМ-зображення, розміри наночастинок магнетиту, стабілізованих лимонною кислотою, не перевищують 20 нм (8–20 нм) (див. рис. 1, а).



а

з альдегідними групами мембрани з утворенням основ Шиффа.

Прищеплення наночастинок магнетиту проводили в присутності *N*-(3-диметиламінопропіл)-*N'*-етилкарбодіміду (ЕДАК), що виступає в ролі каталізатора для активації первинних аміногруп поліетиленіміну та карбоксильних груп стабілізованих наночастинок при рН 3–4. Схему іммобілізації наночастинок наведено на рис. 2. Зображення модифікованих целюлозних мембран було отримано на електронному мікроскопі JSM 6700F (рис. 1, б). Поверхня мембрани з при-



б

Рис. 1. ТЕМ-зображення наночастинок магнетиту, стабілізованих лимонною кислотою (а), та СЕМ-зображення модифікованої наночастинками  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  мембрани (б)

#### Модифікування целюлозних мембран

Целюлозні мембрани С030 з cut off 30кДа (Microdyn Nadir) були модифіковані поліетиленіміном (ПЕІ) з молекулярною масою 25000 Да. Модифікацію проводили в декілька стадій. Спочатку мембрани окиснювали 0,1 М розчином  $\text{NaIO}_4$  протягом 1 години за температури 50 °С для утворення на їхній поверхні альдегідних груп. Після відмивання дистильованою водою активовані мембрани витримували в 0,5 % водному розчині ПЕІ протягом 1 години за кімнатної температури. У результаті модифікування аміногрупи ПЕІ реагують

щепленим магнітоактивним комплексом (МАК) вкрита шаром наночастинок гексагональної структури, притаманної оксиду заліза.

Ультрафільтрацію водних розчинів поліетиленгліколю (ПЕГ) проводили в стандартній циліндричній комірці непроточного типу Amicon 8050 (Millipore, США). Комірка обладнана магнітною мішалкою, що створює перемішування над мембраною та задає постійне магнітне поле. Швидкість обертання мішалки становила  $250 \pm 10$  об/хв. Досліди з фільтрації проводили при  $293 \pm 2$  К. Робочий тиск у комірці задавали за допомогою стисненого азоту

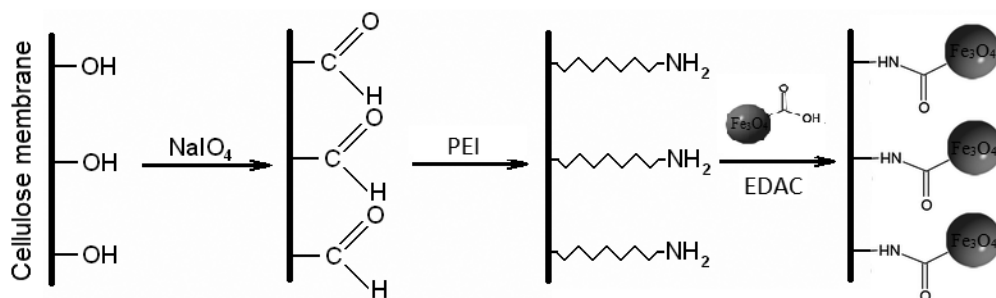


Рис. 2. Схема прищеплення наночастинок магнетиту до поверхні целюлозної мембрани

та змінювали від 100 до 400 кПа. Концентрацію полімерів змінювали від 0,1 до 2 % (мас). Поліетиленгліколь (ПЕГ) з ММ 1,5; 4; 10 та 20 кДа отримано від Sigma-Aldrich Co.

### Результати та їх обговорення

У баромембранних процесах, що супроводжуються концентраційною поляризацією, таких як мікро- та ультрафільтрація, спостерігається суттєве падіння трансмембранного потоку з часом експлуатації. З основного рівняння концентраційної поляризації (1) випливає, що основними факторами, які відповідають за зростання концентрації розчинених речовин у примембранному шарі, є швидкість конвективного потоку  $J$ , що характеризує внесок мембрани, та коефіцієнт масоперенесення  $k$ , що характеризує внесок гідродинамічних умов та природи субстрату:

$$\frac{C_m}{C_b} = \exp\left(\frac{J}{k}\right). \quad (1)$$

Потік чистої води визначається параметрами використаної мембрани і постійний для цієї мембрани. Разом з тим коефіцієнт масоперенесення  $k$ , який є відношенням коефіцієнта дифузії  $D$  до товщини примембранного шару  $\delta$ , сильно залежить від гідродинаміки системи і дає можливість його оптимізації. Він залежить, головним чином, від швидкості потоку на вході

в мембрану, коефіцієнта дифузії розчиненої речовини, в'язкості та густини розчину, а також від розмірів і форми мембранного модуля. У процесі ультрафільтрації потік ( $J$ ) великий, а коефіцієнти масоперенесення малі, оскільки коефіцієнти дифузії розчинених високомолекулярних компонентів становлять  $10^{-10}$ – $10^{-11}$  м<sup>2</sup>/с та менше.

Зазвичай під час ультрафільтрації потік чистої води через мембрану прямо пропорційний прикладеному гідростатичному тиску. Однак у випадку розчину (введення у воду розчиненого компонента) ситуація змінюється. Так, під час ультрафільтрації водних розчинів ПЕГ (рис. 3, а) зі зростанням тиску об'ємний потік спочатку збільшується, а після досягнення певного тиску він перестає зростати та виходить на плато. Досягається так званий граничний потік  $J_\infty$ , величина якого залежить від початкової концентрації розчиненої речовини в об'ємі. Так, для розчинів ПЕГ максимальний потік зменшується із 400 до 50 л/(м<sup>2</sup>·год) за умови збільшення концентрації ПЕГ з 0,1 до 2 %. Замінивши в рівнянні (1)  $J$  на  $J_\infty$ , побачимо, що лінеаризація рівняння дає змогу визначити коефіцієнт масоперенесення  $k$ :

$$J_\infty = k \ln\left(\frac{C_m}{C_b}\right) = k \ln C_m - k \ln C_b, \quad (2)$$

де  $k$  – коефіцієнт масоперенесення;  $C_m$  – концентрація розчиненої речовини в примембранному шарі;  $C_b$  – концентрація вихідного розчину.

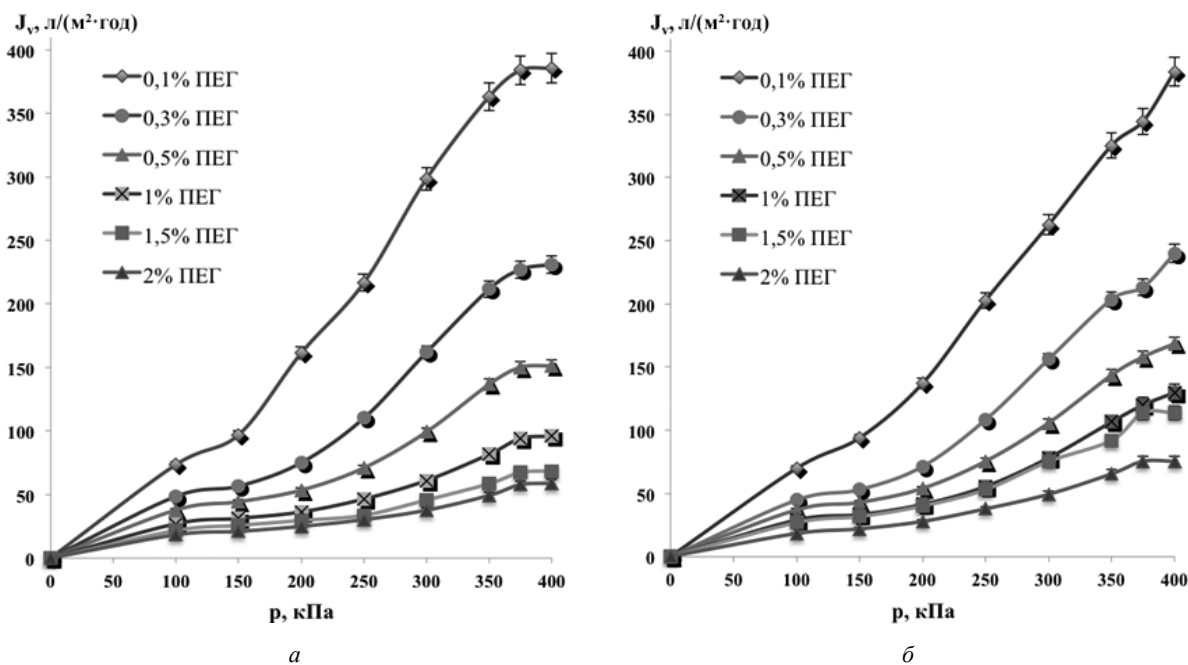
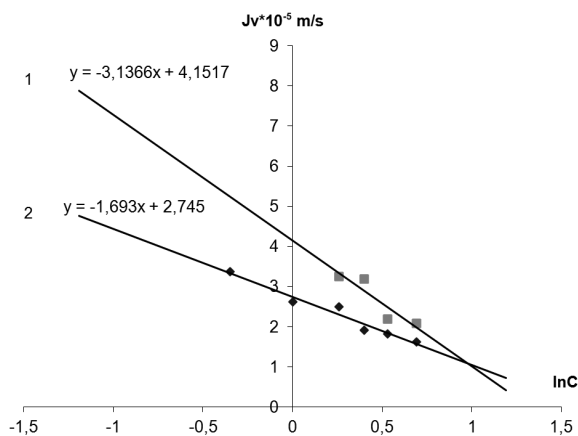


Рис. 3. Ультрафільтрація ПЕГ (20 кДа) через модифіковані ПЕІ мембрани (а) та мембрани з іммобілізованим магнетитом (б)

Для мембрани з іммобілізованими наночастинками магнетиту (рис. 3, б) характер кривих дещо інший. Для концентрацій ПЕГ від 0,1 до 0,5 % граничний потік за тих самих умов не досягається. Спостерігається лінійне зростання об'ємного потоку через мембрану при збільшенні робочого тиску. Це означає, що гідродинамічний опір мембрани сталий і опір примембранного шару ПЕГ не впливає на транспортні характеристики мембрани. Максимальний потік досягається лише під час ультрафільтрації розчинів концентрацій вищих за 1 %. При цьому значення потоку для мембран з іммобілізованими наночастинками в середньому збільшується на 30–40 % в порівнянні з мембраною без магнітоактивного комплексу.



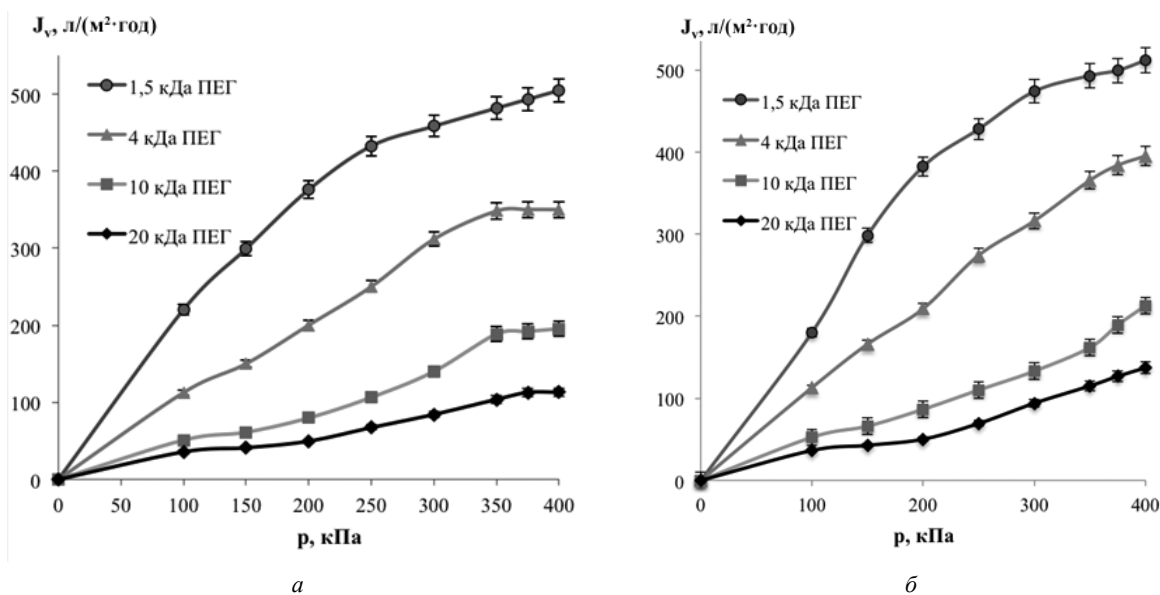
**Рис. 4.** Визначення коефіцієнта масоперенесення для модифікованих мембран (тангенс кута нахилу прямих):  
1 – мембрана з цитрато-феритним магнітоактивним комплексом;  
2 – мембрана без МАК (контроль)

Визначення коефіцієнтів масоперенесення (рис. 4) показує, що для мембрани з іммобілізованим магнітним комплексом  $k = 3,14 \cdot 10^{-5}$  м/с, тоді як для контрольної мембрани  $k = 1,69 \cdot 10^{-5}$  м/с. А отже, при іммобілізації магнітних наночастинок на поверхні мембрани коефіцієнт масоперенесення зростає в 1,85 раза. Зростання коефіцієнта пов'язане з рухом наночастинок у примембранному шарі та, як наслідок, зміною гідродинамічних умов при прикладанні магнітного поля.

Вплив молекулярної маси розчиненої речовини на величину об'ємного потоку через мембрану вивчали на розчинах ПЕГ із молекулярними масами (ММ) 1,5; 4; 10 та 20 кДа однієї концентрації.

Як видно з рис. 5, зі збільшенням молекулярної маси поліетиленгліколю спостерігається зменшення граничного об'ємного потоку, яке для мембран, не модифікованих наночастинками, досягається за тисків вищих за 350 кПа. Об'ємний потік під час ультрафільтрації ПЕГ з ММ 1,5 та 4 кДа значно перевищує продуктивність мембран по ПЕГ 10 та 20 кДа у зв'язку з невеликими розмірами макромолекул.

Унаслідок іммобілізації МАК відбувається суттєве зростання продуктивності та зменшення концентраційної поляризації, про що свідчить відсутність досягнення значень граничних потоків для розчинів ПЕГ з ММ 4 і більше кДа в порівнянні з контрольною мембраною, для якої ці показники становлять 350; 191,9; 112,79 л/(м<sup>2</sup>·год) відповідно. Натомість спостерігається продовження зростання продуктивності в інтервалі тисків 350–400 кПа.



**Рис. 5.** Ультрафільтрація ПЕГ з різною ММ через модифіковані ПЕІ мембрани (а) та мембрани з іммобілізованим магнетитом (б). Концентрація ПЕГ 0,5 %

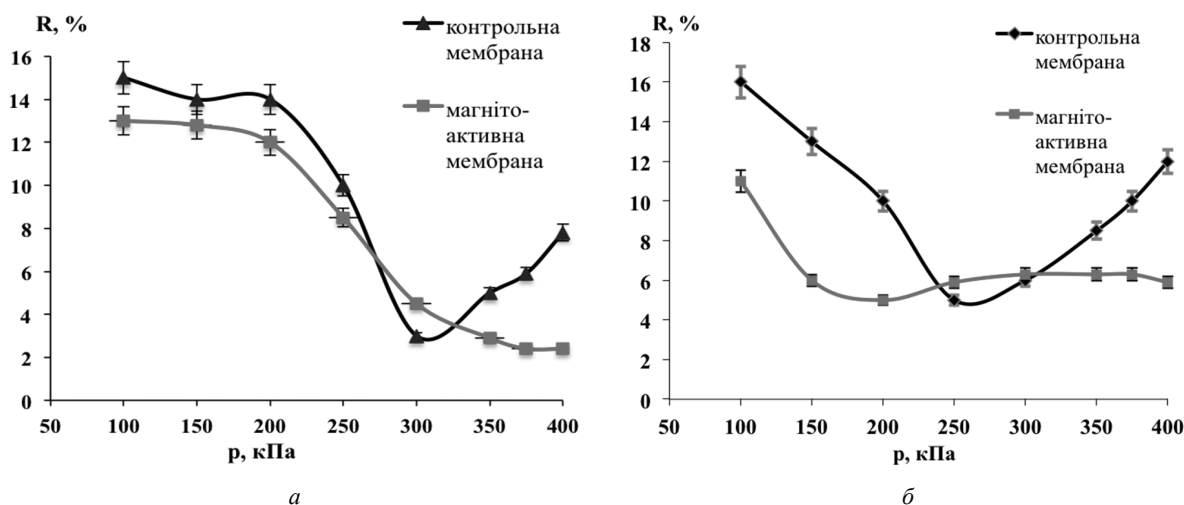


Рис. 5. Ультрафільтрація ПЕГ з різною ММ через модифіковані ПЕІ мембрани (а) та мембрани з іммобілізованим магнетитом (б). Концентрація ПЕГ 0,5 %

Як видно з рис. 6, затримувальна здатність модифікованих ультрафільтраційних мембран з cut off 30 кДа для обох розчинів ПЕГ є невисокою (не більше ніж 15 % для ПЕГ з ММ 1,5 кДа та 16 % для ПЕГ з ММ 4 кДа) у зв'язку з відносно невеликими розмірами макромолекул. Для мембран без наночастинок характерне різке зменшення  $R$  при збільшенні тиску до 300 кПа під час ультрафільтрації ПЕГ з ММ 1,5 кДа та до 250 кПа для ПЕГ з ММ 4 кДа. Це можна пояснити явищем деформації та орієнтації молекул полімерів у конвективному потоці біля входу в пору мембрани. Унаслідок різниці швидкостей на вході в пору (максимальна швидкість – у центрі пори) макромолекула розгортається, витягується і за певних розмірів пор та відповідної величини трансмембранного потоку проходить крізь них [19]. Ця величина потоку відповідає так званій критичній швидкості, коли ефект деформації перевищує ефект релаксації полімеру внаслідок теплового мікроброунівського руху його сегментів, що спрямований на відновлення термодинамічно вигідної форми макромолекулярного клубка. Подальше зростання коефіцієнта затримання зумовлене концентраційною поляризацією: утворення гелевого шару ПЕГ на поверхні мембран – та сприяє вторинному затриманню молекул поліетиленгліколю.

Мембранам з іммобілізованим магнітоактивним комплексом притаманне більш стабільне значення селективності протягом усього діапазону тисків (ПЕГ з ММ 4 кДа). Імовірно, рух іммобілізованих наночастинок у примембранному шарі сприяє релаксації полімерного клубка. Для ультрафільтрації ПЕГ з ММ 1,5 кДа (рис. 6, а) характер кривої затримання для контрольної та модифікованої МАК мембрани подібний.

Так, при досягненні тиску близько 2 атм спостерігається суттєве зниження затримувальної здатності (деформаційно-орієнтаційні ефекти), однак у випадку мембрани без наночастинок крива коефіцієнта затримання проходить через мінімум, тоді як іммобілізація наночастинок дає змогу цього уникнути, сприяючи прискоренню низькомолекулярного поліетиленгліколю та зниженню коефіцієнта затримання до 2 %.

## Висновки

Магнітоактивні мембрани було отримано шляхом іммобілізації наночастинок магнетиту на поверхні промислових целюлозних мембран. Наночастинок закріплювалися на мембрані за допомогою гнучкого полімерного спейсера, що дає їм змогу рухатися при прикладанні магнітного поля.

Ультрафільтрацію водних розчинів поліетиленгліколю досліджували на магнітоактивних мембранах та порівнювали з мембранами без іммобілізованих наночастинок. Показано, що ультрафільтрація ПЕГ на магніточутливих мембранах є ефективнішою, оскільки супроводжується вищими потоками в порівнянні з контрольними мембранами, що зумовлено зниженням ефекту концентраційної поляризації. Визначений коефіцієнт масоперенесення для ПЕГ 20 кДа під час ультрафільтрації через магніточутливі мембрани становив  $3 \cdot 10^{-5}$  м/с, що вдвічі більше, ніж для контрольної мембрани.

Ультрафільтрація полімерів з меншою молекулярною масою на магнітоактивних мембранах також супроводжується зниженням концентраційної поляризації та сприяє релаксації полімерного клубка в примембранному шарі.

## Список літератури

- Ulbricht M. Advanced functional polymer membranes / M. Ulbricht // *Polymer*. – 2006. – Vol. 47, № 7. – P. 2217–2262.
- Science and technology for water purification in the coming decades / M. A. Shannon, P. W. Bohn, M. Elimelech [et al.] // *Nature*. – 2008. – Vol. 452, № 7185. – P. 301–310.
- Baker R. W. Membrane technology and applications / Richard W. Baker. – 2nd ed. – Chichester : John Wiley & Sons, 2004. – 538 p.
- Effects of surface modification on antifouling and performance properties of reverse osmosis membranes / J. Gilron, S. Belfer, P. Väisänen, M. Nyström // *Desalination*. – 2001. – Vol. 17. – P. 167–179.
- Susanto S. Photo-grafted thin polymer hydrogel layers on PES ultrafiltration membranes: characterization, stability, and influence on separation performance / S. Susanto, M. Ulbricht // *Langmuir*. – 2007. – Vol. 43. – P. 7818–7830.
- Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials / M. A. C. Stuart, W. T. S. Huck, J. Genzer [et al.] // *Nature Materials*. – 2010. – Vol. 184. – P. 101–113.
- Stimuli-responsive membranes / D. Wandera, S. R. Wickramasinghe, S. M. Husson, J. Mem // *Sci*. – 2010. – Vol. 9. – P. 6–35.
- Designing magnetic field responsive nanofiltration membranes / Qian Yang, Heath H. Himstedt, Mathias Ulbricht [et al.] // *Wickramasinghe Journal of Membrane Science*. – 2013. – Vol. 42, № 11. – P. 70–78.
- Магнітно-активні ультрафільтраційні мембрани на основі целюлози / В. В. Коновалова, С. В. Горобець, С. А. Полоз, А. Ф. Бурбан // *Доповіді НАН України*. – 2014. – № 3. – С. 119–124.
- Lu A. H. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application / A. H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – Vol. 93. – P. 1222–1244.
- Pamme N. Magnetism and microfluidics / N. Pamme // *Lab Chip*. – 2006. – Vol. 12. – P. 24–38.
- Stimuli-responsive controlled-release delivery system based on mesoporous silica nanorods capped with magnetic nanoparticles / S. Giri, B. G. Trewyn, M. P. Stellmaker, V. S. Y. Lin // *Angew. Chem.* – 2005. – Vol. 27. – P. 5166–5172.
- Madaeni S. S. Separation of nitrogen and oxygen gases by polymeric membrane embedded with magnetic nano-particle / S. S. Madaeni, E. Enayati, V. Vatanpour // *Polym. Adv. Technol.* – 2011. – Vol. 55. – P. 2556–2563.
- Strzelewicz A. Studies on the air membrane separation in the presence of a magnetic field / A. Strzelewicz, Z. J. Grzywna, J. Mem // *Sci*. – 2007. – Vol. 19. – P. 60–67.
- Gupta A. K. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications / A. K. Gupta, M. Gupta // *Biomaterials*. – 2005. – Vol. 90. – P. 3995–4021.
- Active micromixer based on artificial cilia / V. V. Khatavkar, P. D. Anderson, J. M. J. den Toonder, H. E. H. Meijer // *Phys. Fluids*. – 2007. – Vol. 13. – P. 1–19.
- Biswal S. L. Micromixing with linked chains of paramagnetic particles / S. L. Biswal, A. P. Gast // *Anal. Chem.* – 2004. – Vol. 214. – P. 6448–6455.
- Massart R. Preparation of Aqueous Magnetic Liquids in Alkaline and Acidic Media / R. Massart // *IEEE Trasaction on Magnetics*. – 1981. – Vol. 17. – P. 1247–1248.
- Separation of aqueous solutions of nonionic organic solutes by ultrafiltration / E. A. Tsapiuk, M. T. Bryk, V. M. Kochkodan, E. E. Danilenko // *Journal of Membrane Science*. – 1990. – Vol. 48. – P. 1–23.

V. Konvalova, A. Burban, O. Ivanenko, P. Perkhun

## ULTRAFILTRATION OF WATER-SOLUBLE POLYMERS ON MAGNET-ACTIVE MEMBRANES

*A method for immobilization of magnetic nanoparticles on polymeric membranes was developed in order to reduce pollution and concentration polarization. The nanoparticles  $Fe_3O_4$  stabilized with citric acid, were fixed on the membrane using a flexible spacer polyethyleneimine, allowing them to move while applying magnetic field and to intensify the turbulence in the membranous layer. The resulting magnet-active membranes were investigated in the process of ultrafiltration of aqueous solutions of polyethyleneglycol (PEG). It is shown that ultrafiltration of PEG on magnet-active membranes is accompanied by higher fluxes comparing with control membranes and is characterized by a twice higher mass-transfer coefficient, which for PEG 20 kDa was  $3 \cdot 10^{-5}$  m/s.*

**Keywords:** magnetic nanoparticles, membrane modification, concentration polarization.

Матеріал надійшов 11.03.2015