

*Вакулюк П. В., Вортман М. Я., Бурбан А. Ф., Клименко Н. С,
Шевченко В. В., Брик М. Т.*

МОДИФІКУВАННЯ ПОЛІЕТИЛЕНТЕРАФТАЛАТНИХ МЕМБРАН БЛОЧНИМИ КАТІОНОАКТИВНИМИ ОЛІГОМЕРАМИ

Досліджено процес гідрофілізації поверхні гідрофобних трекових мембран катіонними біанкерними поверхнево-активними олігомерами блочної будови. Встановлено, що сорбція олігомерів із водних розчинів на поверхні мембран приводить до суттєвої зміни їхніх розділювальних характеристик, підвищення гідрофільності, зміни порової структури і природи поверхні мембрани.

Вступ

У сучасних галузях промисловості мембрани та мембранні технології відіграють провідну роль при очищенні та концентруванні різних рідин. Однак на цьому етапі розвитку мембранних технологій можливості розширення цієї галузі, як правило, обмежуються двома основними факторами: недостатньою селективністю та продуктивністю, з одного боку, та недостатньою стійкістю мембран до дії компонентів рідин, які вони розділяють або очищують, з іншого.

Відомо [1], що одним із шляхів суттєвого зменшення рівня забруднення мембрани є їх модифікування йоногенними речовинами. Таке

модифікування мембран сприяє підвищенню гідрофільності їх поверхні та пор, значно знижує рівень забруднення та надає мембранам специфічних розділювальних характеристик за рахунок утворення на поверхні функціональних груп [2].

Відомим способом модифікування поверхні гідрофобних мембран є сорбція на їх поверхні високомолекулярних поверхнево-активних речовин [3], до складу яких входять відповідні функціональні групи. У зв'язку з цим створення нових йоногенних поверхнево-активних речовин та використання їх водних розчинів для модифікування поверхні гідрофобних мембран є актуальним науковим завданням.

Адсорбція ПАР на поверхні мембрани залежить як від хімічного складу та структури молекул ПАР, так і від мембрани, та в основному обумовлюється дисперсійними та електростатичними взаємодіями. У результаті адсорбції нейоногенних та йоногенних ПАР на гідрофобній мембрані за рахунок гідрофобно-гідрофобних (дисперсійних) взаємодій та протилежної орієнтації гідрофільних (у т. ч. йоногенних) груп поверхня мембрани гідрофілізується та набуває специфічних властивостей, обумовлених природою ПАР та її функціональних груп [4]. Проведені дослідження щодо адсорбції високомолекулярних ПАР на поверхні гідрофобних мембран свідчать про їх незначну десорбцію у процесі експлуатації мембран та ефективний вплив на фізико-хімічні і розділювальні властивості мембран [5].

Останнім часом проводяться численні дослідження синтезу і поверхневої активності ряду сегментованих олігоуретанів, які містять не менше двох полярних або йонних груп на протилежних кінцях молекули [6]. Значний інтерес викликають йоногенні поверхнево-активні біанкерні сполуки (БАС) олігомерного типу [7]. Характерною особливістю їх хімічної будови є наявність йонних груп на обох кінцях гнучкого гідрофобного ланцюга. Наслідком цього є особлива поведінка їх на межі поділу фаз, суттєвим моментом якої є розміщення гідрофобного гнучкого блоку олігомеру вздовж межі поділу фаз завдяки його якірному закріпленню в поверхневому шарі мембрани та орієнтація у водний шар кінцевих

йонних груп (звідси їхня назва – біанкерні) [8]. Таке розташування приводить до значного підвищення величини граничної поверхневої активності цих сполук. Саме тому біанкерні сполуки (БАС) були вибрані нами для гідрофілізації поверхні гідрофобних мембран.

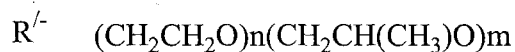
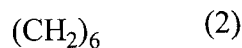
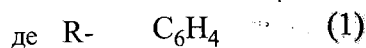
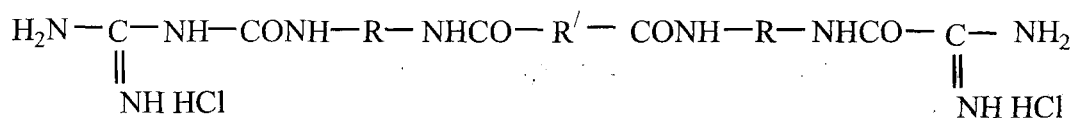
Отримані різними методами пористі полімерні мембрани мають складну морфологію пор із широким розподілом їх за розмірами, що значно ускладнює інтерпретацію будь-яких отриманих результатів. Тому для дослідження процесів модифікування найзручнішими модельними мембранами є трекові мембрани, що характеризуються сукупністю паралельних циліндричних пор однакового розміру [9].

У зв'язку з цим слід очікувати, що адсорбція йоногенних сполук буде значно впливати не тільки на гідрофільність мембран, а й на їхню селективність, порову структуру і природу поверхні. З огляду на викладене вище, метою цієї роботи є вивчення закономірностей адсорбції катіоноактивних гуанідинвісних блочних олігомерів із водних розчинів на поверхні трекових поліетилентерефталатних мембран із метою отримання заряджених мембран та дослідження їхніх розділювальних характеристик.

1. Матеріали і методи

У роботі використовували трекові поліетилентерефталатні мембрани з діаметром пор 0,05 мкм (виробництво ОІЯД, м. Дубна, Росія).

Для модифікування мембран було використано такі катіоноактивні олігомери блочної будови:



$$n + m = 30$$

Як видно з наведених формул, синтезовані сполуки є амфіфільними за своєю природою. Гідрофобним блоком слугує олігооксипропіленова складова проксанолу, а катіоноактивні кінцеві групи надають їм гідрофільних властивостей. Наявність гідрофільних йонних центрів на обох кінцях гідрофобної складової і є суттєвою відмінністю будови синтезованих сполук від класичних ПАР.

Модифікування мембран

Адсорбцію олігомерів вивчали на мембранах площею $26,4 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$, які витримували у їх водних розчинах із початковими концентраціями 0,1; 0,5 і 1%. Тривалість адсорбції коливалася у межах від 5 хв до 8 год, об'єм модифікуючого розчину йоногенних сполук складав 20 см^3 . Упродовж адсорбційного модифікування через певні проміжки часу мембрани виймали з розчину йоногенних сполук, промивали дистильованою водою, проводили вимірювання об'ємного потоку дейонізованої води крізь мембрану та визначали селективне затримання Ca^{2+} -йонів при фільтрації водного розчину CaCl_2 концентрацією $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль/м}^3$. Концентрацію йонів Ca^{2+} у початковому розчині і фільтраті визначали як співвідношення електропровідності вихідного розчину та пермеату. Електропровідність визначалася на кондуктометрі HI9932 (Hanna Instruments). Дослідження проводили в ультрафільтраційній комірці непроточного типу Amicon 8200 (виробництво Millipore Corporation, USA) при швидкості перемішування 500 об/хв і робочому тиску 0,05 МПа.

2. Результати та їх обговорення

Відомо [10], що адсорбція йоногенних сполук на поверхні і у порах мембрани зумовлює зменшення ефективного радіусу її пор, що, у свою чергу, приводить до падіння величини об'ємного потоку води крізь мембрану. Таким чином, ступінь модифікування мембрани олігомерами можна характеризувати за зміною об'ємного потоку води крізь мембрану до і після сорбції йоногенних сполук.

Таблиця 1. Вплив природи олігомерів на продуктивність ПЕТФ мембран*

Сполука	ММ, г/моль олігомера	Вміст йонних груп, %	J_v , л/м ² · год
I	3640	5,20	2,2
II	3625	5,24	1,5

* Концентрація розчину йоногенних сполук 1%. Час сорбції 8 год. Початкова продуктивність мембрани $33,7 \text{ л/м}^2 \cdot \text{год}$. Робочий тиск 0,05 МПа

Як видно з табл. 1, об'ємний потік води крізь модифіковані мембрани зменшується незалежно від природи модифікуючої речовини. Однак для мембран, модифікованих сполукою (II), падіння об'ємного потоку більш значне, ніж для мембран, модифікованих іншою йоногенною сполукою. Під час подальших досліджень ми вивчали вплив концентрації модифікуючого розчину йоногенних сполук (табл. 2) та час сорбції (рис. 1) на розділювальні властивості мембрани.

Таблиця 2. Вплив концентрації модифікуючого розчину олігомерів на об'ємний потік води крізь мембрану*

Концентрація ПАР, %	Сполука I	Сполука II
	J_v , л/м ² · год	
0,01	17,5	16,3
0,1	12,1	10,7
0,5	5,1	4,3
1	2,2	1,5

* Початкова продуктивність мембрани $33,7 \text{ л/м}^2 \cdot \text{год}$. Час сорбції 8 год. Робочий тиск 0,05 МПа

Як видно з даних табл. 2, об'ємний потік дистильованої води крізь трекові мембрани залежить від концентрації модифікуючого розчину – при її збільшенні об'ємний потік крізь мембрану знижується (при сталому часі модифікування – 8 год). Об'ємний потік води крізь модифіковані мембрани зменшується тим більше, чим триваліший був процес модифікування (рис. 1).

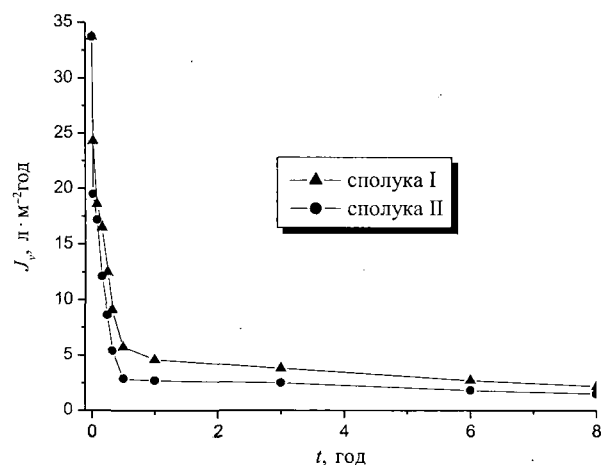


Рис. 1. Вплив тривалості сорбції олігомерів на продуктивність мембран. Початкова продуктивність мембрани – $33,7 \text{ л/м}^2 \cdot \text{год}$. Робочий тиск – 0,05 МПа. Концентрація йоногенних сполук – 1,00 %

Об'ємний потік води крізь усі модифіковані мембрани зменшується лише до певної величини і в подальшому залишається незмінним. Це може свідчити про те, що відбувається повне ад-

сорбційне насичення поверхні мембрани (у т. ч. поверхні пор) йоногенними сполуками, і подальша сорбція олігомеру вже більше не відбувається. Причому чим більша концентрація модифікуючого розчину, тим швидше відбуваються процеси сорбційного насичення поверхні. Так, при концентрації йоногенних сполук (II) у 1%-му початковому розчині повне адсорбційне насичення (стабілізація об'ємного потоку води з часом сорбції) відбувається вже через 30 хв сорбції.

Наявність йоногенних груп у модифікуючих речовин створює передумови для значної зміни розділювальних властивостей модифікованих мембран щодо йоногенних речовин, зокрема низькомолекулярних електролітів.

Для підтвердження цього припущення було проведено дослідження селективного затримання Ca^{2+} -йонів при фільтрації $1 \cdot 10^{-3}$ М розчину сульфату кальцію на модифікованих мембранах, оскільки затримка електролітів типу 2-1 на позитивно заряджених мембранах демонструє дію електрохімічного механізму затримання. Очевидно, що чим більша величина позитивного заряду мембрани, тим краще будуть затримуватись Ca^{2+} -йони, а отже, і Cl^- -йони. Модифікування мембран приводить до збільшення коефіцієнту затримання щодо розчину CaCl_2 (рис. 2).

При зіставленні отриманих даних видно, що затримання йонів Ca^{2+} поступово зростає зі збільшенням часу контакту. Селективність за йонами Ca^{2+} вища на мембрані, модифікованій зразком II, ніж на мембранах, модифікованих іншою йоногенною речовиною, незалежно від часу сорбції. Таким чином, отримані дані свідчать, що для

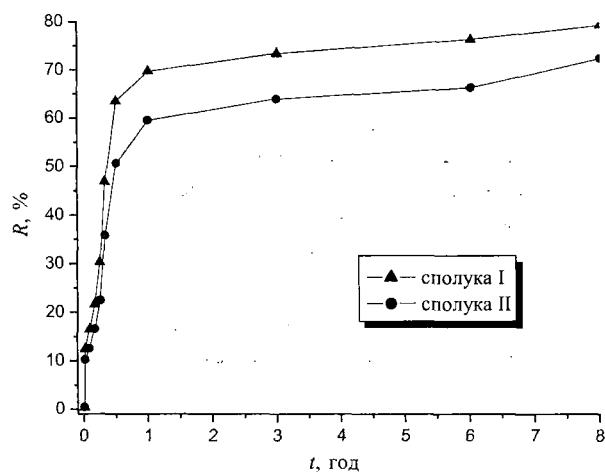


Рис. 2. Залежність коефіцієнту затримки йонів Ca^{2+} (R , %) при фільтрації розчину CaCl_2 крізь мембрану з розміром пор $0,05$ мкм від тривалості сорбції (t , год) олігомерів із водних розчинів; концентрація CaCl_2 – $1,0 \cdot 10^{-3}$ кмоль/м³; $\Delta P = 0,05$ МПа

модифікованої мембрани електрохімічні взаємодії відіграють головну роль у затримці електролітів у всьому діапазоні досліджуваних концентрацій.

Висновки

Встановлено, що адсорбція катіоноактивних олігомерів блочної будови з водних розчинів на поверхні трекових поліетилентерефталатних мембран суттєво впливає на їхні розділювальні характеристики. Таким чином, показано, що трекові ПЕТФ мембрани, модифіковані сорбцією гуанідинвмісних олігомерів можуть бути використані для гідрофілізації широкого спектра гідрофобних мембран, що значно сприятиме продовженню терміну експлуатації мембран та підвищенню якості отриманих продуктів.

Дослідження проведено за фінансової підтримки проекту УНТЦ № 2476.

- Lindau J. Adsorptive fouling of modified and unmodified commercial polymeric ultrafiltration membranes II J. Membr. Sci.- 160 (1999).- P. 65-76.
- Ramirez Patricia. Model calculations of ion transport against its concentration gradient when the driving force is a pH difference across a charged membrane II J. Membr. Sci.- 135 (1997).-P. 135-144.
- Даниленко Е. Е., Брык 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.
- Jonsson A.-S. and Jonsson B. The influence of nonionic and ionic surfactants hydrophobic and hydrophilic ultrafiltration membranes II J. Membr.Sci.- 56 (1991).- P. 49-76.
- Yazhen Xu. Investigation of the solute separation by charged nanofiltration membrane: effect of pH, ionic strength and solute type II J. Membr. Sei.- 158 (1999).- P. 93-104.
- Липатов Ю. С., Шевченко В. В., Шрубович В. А., Васильевская Г. А., Клименко Н. С., Файнерман А. Е. Бианкерные поверхностно-активные вещества олигомерного типа // Докл. АН УССР,- 1989,- Т. 306,- № 2.- С. 360-364.
- Липатов Ю. С., Шевченко В. В., Файнерман А. Е., Клименко Н. С., Лошкарева С. Н. Олигомерные анионоактивные бианкерные поверхностно-активные вещества с регулируемым числом концевых групп // Укр. хим. журнал.- 1990.- Т. 56,- № 9.- С. 979-984.
- Шевчук О. В., Вортман М. Я., Гришук О. І., Протасова Н. В., Клименко Н. С., Привалко Е. Г., Шевченко В. В. Синтез епоксидних олігомерів на основі аліфатичних амінів II Композиц. полім, матер.- 2002.- Т. 24.- № 2.- С. 78-82.
- Yamazaki lone M. A new generation of track etched membranes for microfiltration and ultrafiltration. Part I. Preparation and characterisation II J. Membr. Sei.- 118 (1996).- P. 239-245.
- Вакулюк П. В., Бурбан А. Ф., Брик М. Т., Протасова Н. В., Шевченко В. В. Модифікування трекових мембран катіонними біанкерними сполуками та вивчення їх розділювальних характеристик // Доповіді НАН України,- 2003.- № 5.

P. Vakuliuk., M. Vortman., A. Burban., N. Klimenko., V. Shevchenko., M. Bryk

**MODIFICATION TRACK-ETCHED MEMBRANES
BY CATIONIC BIANCHOR OLIGOMERIC SURFACTANTS**

Hidrofilization process of hydrophobic track-etched membranes by cationic bianchor oligomeric surfactants was examined. It was found that increasing of oligomeric surfactant's molecular weight causes increasing in adsorption of bianchor surfactants from water solution on membrane surface. It causes changes in separation properties of these membranes, increasing hydrophilicity, changing in pore structure and in nature of membrane's surface.