

В.З. Босак, П.В. Вакулук, А.Ф. Бурбан

ПОВЕРХНЕВА МОДИФІКАЦІЯ ПОЛІСУЛЬФОНОВИХ МЕМБРАН ШЛЯХОМ УФ-ІНІЦІЙОВАНОЇ ПРИЩЕПЛЕНОЇ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ N-ВІНІЛ-2-ПІРОЛІДОНУ *

Фотоініційована полімеризація гідрофільного N-вініл-2-піролідону на поверхні полісульфонових ультрафільтраційних мембран зумовлює утворення на ній прищепленого полівініл-2-піролідону (ПВП), кількість якого залежить від тривалості попереднього опромінювання мембран, а також прищепленої полімеризації. Наявність прищепленого ПВП до поверхні мембран підтверджено з допомогою ІЧ-спектроскопічних методів. Результати вимірювання крайових кутів змочування мембран водою свідчать про істотну гідрофілізацію їх поверхні. Дослідження селективності мембран з прищепленим ПВП по відношенню до розчинів білку показали, що із збільшенням кількості прищепленого ПВП на поверхні полісульфонових мембран помітно зростає коефіцієнт його затримання.

Практичне використання мембранних процесів для розділення і концентрування розчинів речовин різної хімічної природи, як правило, супроводжується зміною більшості характеристик мембран (структурних, механічних, розділювальних тощо) за умов їх тривалої експлуатації. Ці зміни спричинені комплексом хімічних і фізико-хімічних процесів, що відбуваються на зовнішній поверхні та в порах мембран і часто приводять до значного зниження їх проникності, називають забрудненням мембран [1]. Поверхневі властивості як дисперсних частинок, так і мембран (ліофільність, електроповерхневі властивості) та взаємодії між ними відіграють важливу роль у забрудненні мембран. Так, поверхня гідрофобних мембран забруднюється сильніше, ніж гідрофільних, переважно за рахунок гідрофобно-гідрофобних взаємодій з молекулами, що містять гідрофобні групи та часточки, поверхня яких також гідрофобна. Гідрофобно-гідрофобні взаємодії істинно розчинених речовин (наприклад, ПАР, білків) з поверхнею мембрани можуть відбуватися через вуглеводневі радикали чи групи атомів. Тому вважають, що для запобігання забрудненню мембрани гідрофобними речовинами її поверхня має бути максимально гідрофільною, тобто містити гідроксильні, карбоксильні, амінні, сульфогрупи тощо [2, 3]. Міцні зв'язки гідрофільних груп поверхні мембрани з молекулами води та утворення на ній тонкого шару зв'язаної води, що характеризуються пониженою розчинною здатністю, запобігають взаємодії інших молекул та часточок, особливо гідрофобних, з поверхнею мембрани. Експериментально встановлено, що чим вищий ступінь гідрофілізації поверхні мембран, тим нижчим рівнем забруднення вони характеризуються [1—5].

Проте незважаючи на велике практичне значення гідрофілізації поверхні мембран без суттєвих змін їх фізико-механічних характеристик і досі не існує достатньо простих та ефективних методів модифікування полімерних мембран. Полісульфонові мембрани широко використовуються в процесах водопідготовки, у фармації, харчовій промисловості, тому проблема гідрофілізації їх поверхні з метою зменшення рівня забруднення та збільшення терміну експлуатації є надзвичайно актуальною.

З урахуванням сказаного вище ми розробили метод та дослідили закономірності фізико-хімічного модифікування поверхні полісульфонових мембран шляхом фотоініційованої прищепленої полімеризації N-вініл-2-піролідонем з метою їх гідрофілізації і вивчення транспортних та розділювальних характеристик отриманих мембран.

Формування мембран проводили з допомогою полісульфону (ПС) марки UDEL-3500 (Solvay Advanced Polymers); поліетиленгліколю (ПЕГ) з молекулярною масою 400 (LOBA FEINCHEMIE, Австрія); розчинник — N,N-диметилацетамід (ДМАА) фірми Aldrich.

Для модифікування мембран використовували мономер N-вініл-2-піролідон (Fluka), як фотоініціатор — спиртовий розчин бензофенону (БФ) концентрацією 0.4 % мас. (Fluka). Для УФ-ініційованої гідрофілізації поверхні мембран застосовували фотохімічний реактор [6, 7].

Наявність прищепленого полівініл-2-піролідону (ПВП) досліджували методом ІЧ-спектроскопії (спектрометр TENSOR 37, BRUKER) на початкових і модифікованих мембранах.

Зміну гідрофільності мембран оцінювали шляхом вимірювання крайових кутів змочування ме-

* Робота виконана за фінансової підтримки УНТЦ (грант № 2476).

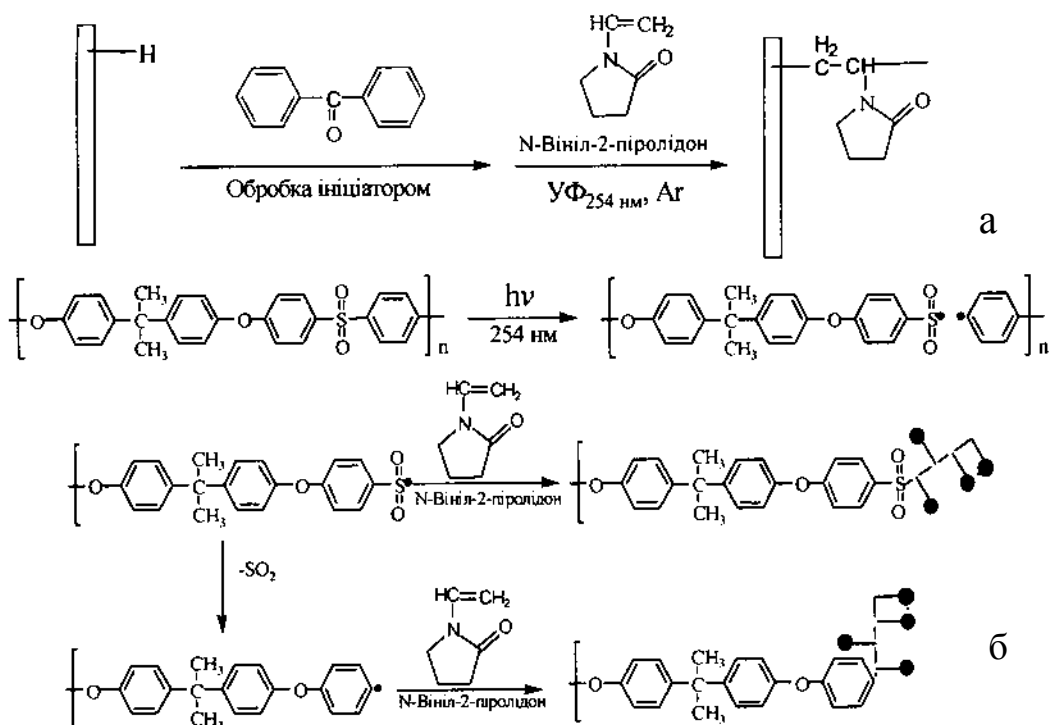


Схема УФ-ініційованої прищепленої полімеризації N-вініл-2-піролідону.

тодом сидячої краплі за допомогою цифрової фотокамери (Olympus C-765 Ultra Zoom) та обробляли, використовуючи програму Adobe Photoshop 7.0. Значення контактних кутів усереднювали вибіркою із 10; похибка вимірювання становила $\pm 3^\circ$.

Для вивчення селективності мембран застосовували модельні розчини білка (бичачий сироватковий альбумін (БСА) фірми SERVA 67000, ізоелектрична точка 4.8) концентрацією 0.1 % мас. Досліди проводили із використанням циліндричної комірки Amicon 8200 (виробництво Millipore Corporation, USA). рН регулювали додаванням 0.1 н. розчину HCl та 0.1 н. розчину NaOH. Контроль рН розчинів здійснювали за допомогою рН-метра — 150 МА. Концентрацію білка у фільтраті та початковому розчині визначали спектрофотометром СФ-46 за довжини хвилі 280 нм. З метою встановлення змін розмірів пор мембран визначали коефіцієнт затримки поліетиленгліколю (ПЕГ) з молекулярною масою 35000 (концентрація 0.25 %), використовуючи інтерферометр ЛІР-2-УХЛ 4.2.

Сорбцію БСА на поверхні ПВП-модифікованих ПС мембран проводили при 30°C у статичному режимі. Для цього зразок мембрани з площею поверхні 26.4 см^2 поміщали у стакан місткістю 50 мл; до них додавали 10 мл (різної кон-

центрації — від 1.0 до 5.0 мг/мл) розчину БСА у Tris-HCl буфері (рН 8.0), після чого досліджувані зразки витримували у відповідному розчині протягом 24 год, постійно перемішуючи. Кількість сорбованого білка визначали спектрофотометрично ($\lambda=280\text{ нм}$), порівнюючи концентрацію розчинів БСА після контактування з мембранами і у початковому розчині.

Полісульфонові мембрани формували методом інверсії фаз [8], використовуючи як пороутворювач поліетиленгліколь, як розчинник — N,N-диметилацетамід (ДМАА), у такій послідовності: вводили у розчинник необхідну кількість ПЕГ, розчиняли полімер, фільтрували у вакуумі розчин полімеру, наносили тонкий шар розчину полімеру на скло, витримували на повітрі для часткового випаровування розчинника з поверхні полімерного розчину, занурювали скляну пластину із нанесеною полімерною плівкою у коагуляційну ванну.

Фотохімічну модифікацію мембран здійснювали двома шляхами — з попередньою обробкою мембран у розчині фотоініціатора (а) (ПОФ) і без неї (б) (див. схему).

УФ-ініційована прищеплена полімеризація приводить до зменшення ефективного радіуса пор мембрани, що, в свою чергу, спричинює падіння величини об'ємного потоку води крізь мембрану. Таким чином, ступінь модифікування мембран

N-вініл-2-піролідонем можна визначати за зміною об'ємного потоку води крізь мембрану до і після модифікування. Об'ємний потік води крізь модифіковані мембрани зменшується тим більше, чим триваліший процес модифікування (рис. 1).

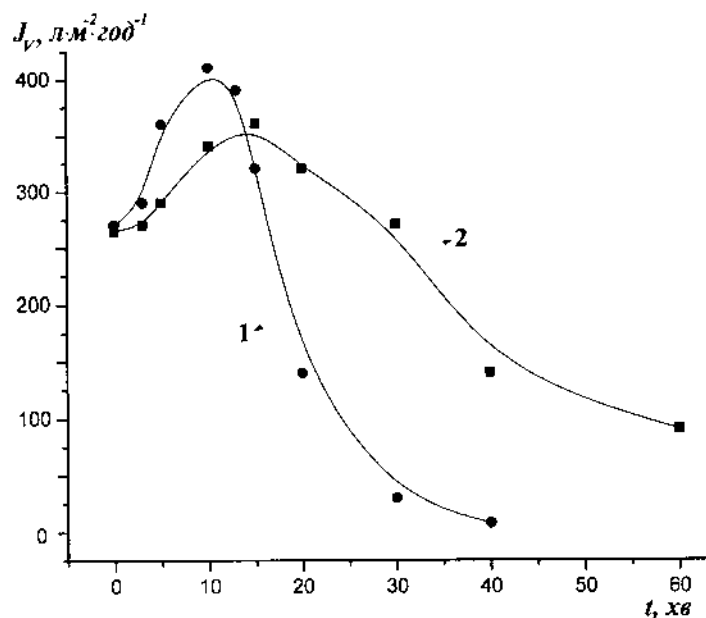


Рис. 1. Залежність об'ємного потоку води (J_v) крізь мембрани від тривалості УФ-ініційованої прищепленої полімеризації N-вініл-2-піролідону з попередньою обробкою розчином фотоініціатору (ПОФ) протягом 20 хв (1) і без неї (2).

Як видно з рис. 1, на початковій стадії модифікування мембран підвищується їх продуктивність, що, ймовірно, пов'язане з гідрофілізацією поверхні мембрани за рахунок прищепленої ПВП. Зі збільшенням тривалості прищепленої полімеризації відбувається падіння об'ємного потоку води крізь мембрани, що можна пояснити зменшенням ефективного радіуса пор мембран у процесі модифікування. Це характерно для мембран як оброблених попередньо ініціатором, так і необроблених. Однак падіння об'ємного потоку води крізь мембрани, необроблені ініціатором, значніше. Враховуючи викладене, оптимальна тривалість модифікування становить 10 хв.

Наступним етапом досліджень було визначення оптимальної концентрації розчину мономера для прищепленої полімеризації ПВП (табл. 1).

Рис. 2, 3 та результати, наведені у табл. 1 і 2, показують, що фотоініційована полімеризація N-вініл-2-піролідону приводить до утворення на поверхні отриманих ПС мембран прищепленого полівініл-2-піролідону, кількість якого залежить як від тривалості попереднього опромінювання мембран, так і прищепленої полімеризації, але не залежить від концентрації мономера в діапазоні 5—30 % у разі попередньої обробки ним мембран упродовж 20 хв. Вищі концентрації мономера діють на мембрану деструктивно.

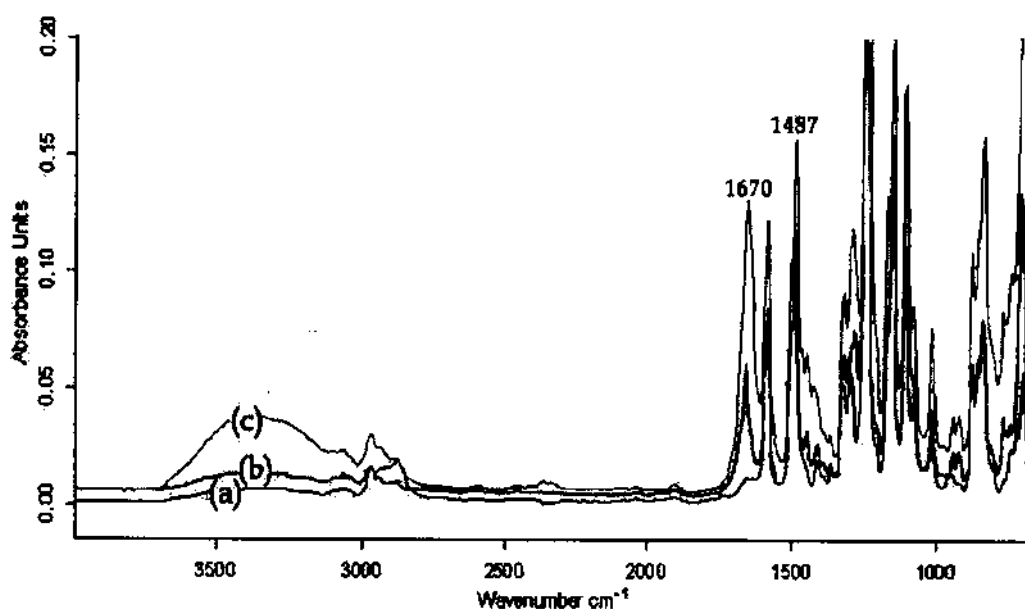


Рис. 2. ІЧ-спектри мембран до (a) і після (b, c) УФ-прищепленої полімеризації.

Т а б л и ц я 1

Результати УФ-ініційованої прищепленої полімеризації з попередньою обробкою фотоініціатором (1) та без неї (2) (тривалість обробки: ініціатором — 20 хв, УФ-ініційованої прищепленою полімеризацією — 10 хв)

Зразок	Концентрація розчину N-вініл-2-піролідону, %	Ступінь прищеплення, %	
		1	2
1	5	3.8	1.2
2	10	6.9	4.8
3	20	7.3	5.1
4	30	7.1	4.7

ІЧ-спектри немодифікованих ПС мембран та мембран із прищепленим ПВП наведені на рис. 2.

Як видно із рис. 2, поява нового піка поглинання із довжиною хвилі 1670 см^{-1} відповідає коливанням амідокарбонільної групи в кільці N-вініл-2-піролідону. Крім того, із підвищенням ступеня прищеплення ПВП зростає інтенсивність цих піків. Пік поглинання при 1487 см^{-1} , який характеризує бензен карбон-карбон подвійний зв'язок полісульфону, залишається незмінним.

Зменшення ефективного розміру пор в результаті прищеплення ПВП до поверхні ПС мембран

Сорбція БСА, $\text{мкг}/\text{см}^2$ мембрани

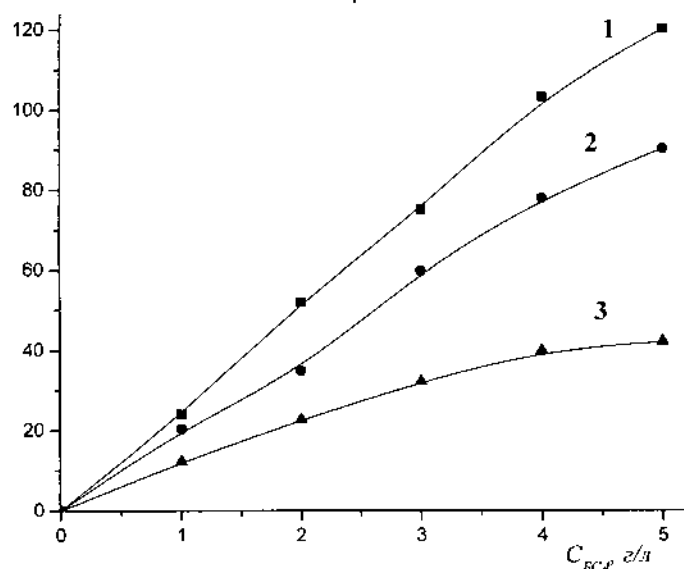


Рис. 3. Залежність кількості сорбованого БСА на модифікованих ПС мембранах від ступеня прищеплення (СП) ПВП: 1 — немодифікована мембрана; 2, 3 — модифікована мембрана зі СП ПВП 4.7 і 7.1 % мас.

Т а б л и ц я 2

Залежність коефіцієнту затримання ПЕГ і БСА модифікованими мембранами від кількості прищепленого ПВП (тривалість УФ-ініційованої прищепленої полімеризації — 10 хв; концентрації: N-вініл-2-піролідону — 30 %, ПЕГ — 0.25 %, БСА — 0.1 %)

Мембрана	Кількість прищепленого полімеру, % мас.	Кут змочування, град.	Коефіцієнт затримання, %	
			ПЕГ	БСА
Початкова	—	67	60.0	72.3
1	4.7	58	73.5	93.6
2	7.1	46	79.2	99.3

можна визначити за коефіцієнтом затримання ПЕГ та білків (табл. 2) після пропускання водних розчинів цих сполук крізь досліджувані мембрани.

Як видно з табл. 2, після модифікування коефіцієнт затримання ПЕГ і БСА модифікованою мембраною залежно від кількості прищепленого ПВП збільшується порівняно з немодифікованою мембраною. Зміну гідрофільності мембран оцінювали, вимірюючи крайові кути змочування мембран водою. Отримані результати вказують на істотну гідрофілізацію поверхні таких мембран залежно від кількості прищепленого полімеру. Аналогічний ефект (рис. 3) спостерігається у разі сорбції БСА в статичному режимі на поверхні ПВП-модифікованих ПС мембран, що доводить ефективність гідрофілізації поверхні у процесі покращення розділювальних характеристик мембран.

У результаті проведеної роботи розроблено метод формування та фотохімічного модифікування ультрафільтруючих полісульфонових мембран. Показано, що фотоініційована полімеризація N-вініл-2-піролідону на поверхні полісульфонових мембран зумовлює утворення на ній прищепленого полівініл-2-піролідону (ПВП), кількість якого залежить як від тривалості попереднього опромінювання мембран, так і прищепленої полімеризації. Наявність прищепленого до поверхні мембран ПВП підтверджено ІЧ-спектроскопічними дослідженнями. Вимірювання крайових кутів змочування мембран водою свідчить про істотну гідрофілізацію їх поверхні. Дослідження селективності мембран з прищепленим ПВП щодо розчинів ПЕГ і білка доводить, що зі збільшенням кількості прищепле-

ного ПВП на поверхні полісульфонових мембран помітно зростає коефіцієнт їх затримки.

Отримані мембрани з гідрофільною поверхнею і надалі використовуватимуться для вивчення їх роботи у процесах розділення розчинів речовин природного та синтетичного походження з метою зменшення забруднення мембран у результаті тривалої експлуатації.

Крім того, подальше вивчення мембран, модифікованих прищепленим ПВП, важливе для отримання мембран з біо- та гемосумісними властивостями.

РЕЗЮМЕ. Фотоиницирированная полимеризация гидрофильного N-винил-2-пирролидона на поверхности полисульфоновых ультрафильтрационных мембран предопределяет образование на ней привитого поливинил-2-пирролидона (ПВП), количество которого зависит как от длительности предыдущего облучения мембран, так и привитой полимеризации. Наличие привитого ПВП к поверхности мембран подтверждено ИК-спектроскопическими исследованиями. Измерение краевых углов смачивания мембран водой свидетельствует о существенной гидрофилизации их поверхности. Исследование селективности мембран с привитым ПВП по отношению к растворам белка свидетельствует, что с увеличением количества привитого ПВП на поверхности полисульфоновых мембран заметно растет коэффициент его задержания.

SUMMARY. A hydrophilic polymer, poly(N-vinyl-2-pyrrolidone), was tethered on the surface of polysul-

fone ultrafiltration membrane (PSUM) by UV photo-assisted graft polymerization. The chemical changes of the membrane's surface were confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy. Pure water contact angle on poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)-grafted PSUM decreased with the increase of grafting degree, which indicated an enhanced hydrophilicity for the modified membrane. Bovine serum albumin adsorption was measured of the poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)-modified PSUM. The statistical amounts of adsorbed bovine serum albumin on unit membrane area decreased significantly. The water permeability of different PSUM increased at first, then decreased after certain grafting degree. The changes of water flux followed a similar tendency. These indicated that at low grafting degree pore degradation induced by UV photo-assisted had a major impact on permeability, while this was overcompensated by the grafted polymer at high grafting degrees.

1. Брук М.Т. Енциклопедія мембран у двох томах. -Київ: Видавничий дім „Києво-Могилянська академія”, 2005. -Т. 1.
2. Bhattacharya A., Misra B.N. // Prog. Polym. Sci. -2004. -№ 29. -P. 767—814.
3. Blanco J., Nguyen Q., Schaetzel P. // J. Appl. Polymer Science. -2002. -№ 84. -P. 2461—2473.
4. Anke Nabe. // J. Membr. Sci. -1997. -№ 133(1). -P. 57—72.
5. Jeffrey Mueller. // Ibid. -1996. -№ 116(1). -P. 47—60.
6. Masahide Taniguchi, Georges Belfort. // Ibid. -2004. -№ 231. -P. 147—157.
7. Park J.Y. et al. // Biomaterials. -2006. -№ 27. -P. 856—865.
8. Kaiser V., Stropnik C. // Acta Chim. Slov. -2000. -№. 47. -P. 205—213.