

## Структурні та морфологічні особливості матричних полімерних мембран, синтезованих за принципом ВПС

Л.В. Карабанова<sup>1</sup>, О.О. Бровко<sup>1</sup>, Т.А. Сергєєва<sup>2</sup>, О.Д. Луцик<sup>1</sup>, Л.А. Гончарова<sup>1</sup>, О.О. Кочетов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України  
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

<sup>2</sup>Інститут молекулярної біології та генетики НАН України  
150, Заболотного, Київ, 03143, Україна

*За методом взаємопроникних полімерних сіток у комбінації з методом молекулярного імпринтингу синтезовано матричні полімерні мембрани та проведено дослідження пористості, питомої поверхні та морфологічних особливостей синтезованих мембран залежно від типу та концентрації пороутворювачів, а також матричної речовини – атразину. Визначено оптимальний склад мембран, що характеризуються максимальною продуктивністю.*

Зростаюче антропогенне забруднення довкілля та харчових продуктів токсичними сполуками спонукає до створення нових, надійних і дешевих методів виявлення та експрес-аналізу токсинів. Перспективним методом отримання чутливих елементів сенсорів для виявлення мінімальних кількостей токсичних речовин є метод матричної полімеризації або молекулярного імпринтингу [1–4]. Технологія молекулярного імпринтингу передбачає формування полімерного композиту з високим ступенем зшивання навколо молекул-матриць (матриця – речовина, яка визначається). Екстракція молекул-матриць із синтезованого полімерного композиту приводить до формування у структурі полімерної мембрани сайтів, комплементарних їм за розміром і просторовим розташуванням функціональних груп. Таким чином, полімерні мембрани, що сформовані за принципом молекулярного імпринтингу, будуть здатні до селективного повторного зв'язування матричних молекул. Для отримання молекулярно імпринтованих полімерних мембран, які б мали задовільні фізико-механічні властивості, найбільш перспективне поєднання методу молекулярного імпринтингу з принципами синтезу взаємопроникних полімерних сіток (ВПС) [5–7], який забезпечує можливість отримувати мікропористі плівки з регульованими властивостями та необхідними робочими характеристиками.

Полімерні мембрани, як відомо, являють собою переважно тонкі плівки, що служать як напівпроникні бар'єри для газоподібних і рідких перміатів. Сьогодні існує декілька підходів до проблеми конструювання і дослідження робочих характеристик і властивостей мембран. Один з них – структурний підхід, суть якого полягає у пошуку безпосереднього взаємозв'язку між структурою та властивостями полімерних мембран.

Виходячи із зазначеного, було цікаво дослідити

вплив введення в реакційну суміш інертної речовини (пороутворювача), що не вступає в хімічну реакцію, але істотно впливає на морфологію та властивості синтезованих мембран, зокрема, на пористість і питому поверхню отриманих матеріалів.

За методом ВПС у комбінації з методом молекулярного імпринтингу було синтезовано матричні полімерні мембрани на основі олігоуретанакрилату (ОУА), метакрилової кислоти (МАК) і триетиленглікольдіметакрилату (ТЕГДМА). Синтез проводили за наявності різних розчинників. При дослідженні синтезованих мембран було показано [3], що концентрація зшивача ТЕГДМА і розчинника в мономерній суміші має істотний вплив на розмір сенсорного відгуку. Мембрани, що містили 85 % мас. ТЕГДМА і 15 % мас. ОУА, мали найвищу селективність і чутливість серед досліджених мембран.

З метою вивчення структурних особливостей матричних полімерних мембран була вивчена адсорбція інертного розчинника – метанолу зразками мембран, синтезованих за наявності диметилформаміду (ДМФА), поліетиленгліколю (ПЕГ) та атразину. Після завершення синтезу мембран речовини, що не вступили в реакцію (пороутворювачі), були видалені багаторазовим вимиванням гарячими розчинниками з використанням апарата Сокслета. Ізотерми адсорбції метанолу матричними мембранами отримували із застосуванням вакуумної установки з терезами Мак-Бена за температури 293 К [8]. Перед дослідженням зразки мембран витримували у вакуумі протягом 48 год. за температури 303 К.

На рис. 1 наведені ізотерми адсорбції метанолу зразками мембран, синтезованих за наявності 50 % ДМФА (крива 1), синтезованих за присутності 50 % ДМФА та 10 % ПЕГ з ММ 10000 (крива 2), синтезованих за присутності 50 % ДМФА та 10 % ПЕГ з ММ

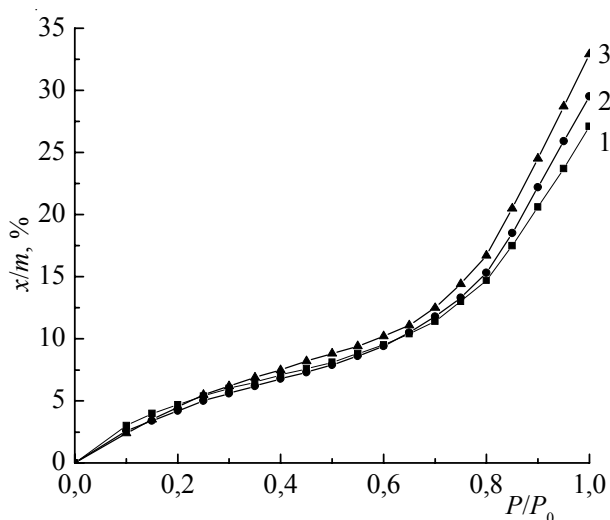


Рис. 1. Ізотерми адсорбції метанолу зразками мембран, синтезованих за наявності: 50 % диметилформаміду (1), суміші 50 % диметилформаміду та 10 % поліетиленгліколю з ММ 10000 (2) і суміші 50 % диметилформаміду та 10 % поліетиленгліколю з ММ 20000 (3)

20000 (крива 3). Видно, що ізотерми адсорбції метанолу мають складний характер. За класифікацією Брунауер-Еммет-Теллера (БЕТ) вони належать до IV типу [9]. При додатковому введенні в реакційну суміш 10 % ПЕГ спостерігається збільшення максимальної величини адсорбції метанолу зразками мембран (криві 2 і 3) щодо мембран, синтезованих лише за присутності диметилформаміду (крива 1). При цьому, при зростанні молекулярної маси введеного ПЕГ, максимальна величина адсорбції метанолу зразками збільшується (криві 2 і 3).

На рис. 2 наведені ізотерми адсорбції метанолу зразками мембран, синтезованих за наявності 50 % ДМФА (крива 1), і зразками мембран, синтезованих за наявності 50 % ДМФА з додаванням різної кількості ПЕГ з ММ 20000 від 5 до 20 % (криві 2 – 5). Видно, що зі збільшенням кількості ПЕГ, максимальна величина адсорбції метанолу зразками мембран змінюється екстремально. Вона зростає при додаванні ПЕГ у кількості 5–10 % (криві 2 і 3), але зменшується при подальшому збільшенні кількості ПЕГ у реакційній суміші (криві 3 і 4).

При дослідженні зразків мембран, синтезованих за наявності ДМФА, ПЕГ та атразину виявилось (рис 3, криві 1, 2 і 3 відповідно), що при введенні в реакційну суміш ПЕГ поряд з ДМФА, адсорбція метанолу зразками мембран зростає (криві 1 і 2). При додаванні в реакційну суміш атразину поряд з ДМФА та ПЕГ, всупереч очікуваному, спостерігається зменшення адсорбції метанолу зразками синтезованих мембран (крива 3).

Всі ізотерми адсорбції метанолу дослідженими зразками матричних мембран за класифікацією БЕТ

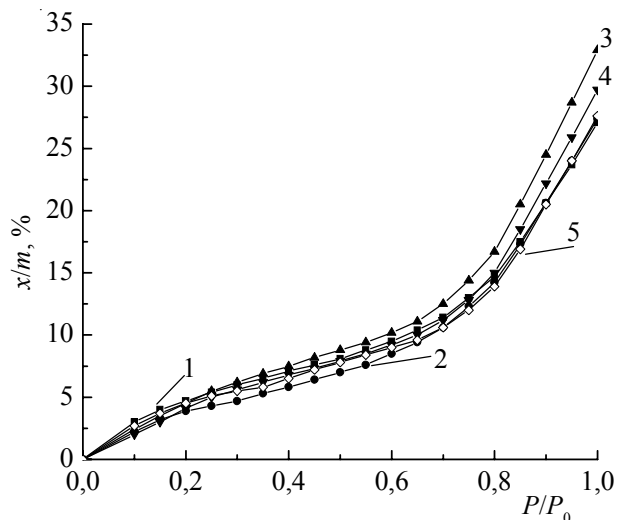


Рис. 2. Ізотерми адсорбції метанолу зразками мембран, синтезованих за наявності: 50 % диметилформаміду (1), 50 % диметилформаміду та поліетиленгліколю з ММ 20000 у кількості 5 (2), 10 (3), 15 (4) і 20 % (5)

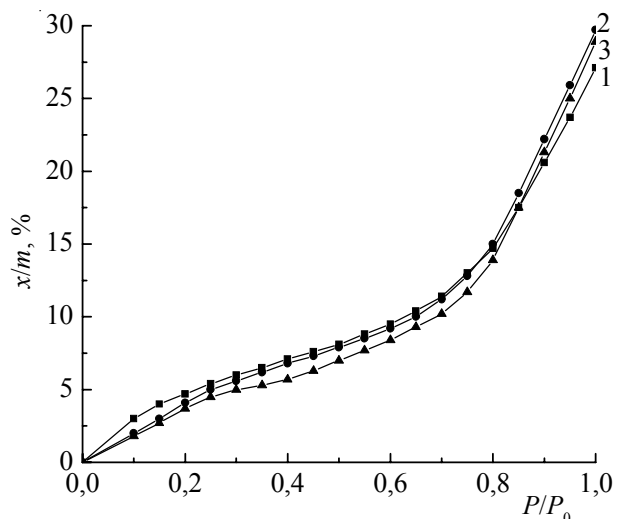


Рис. 3. Ізотерми адсорбції метанолу зразками мембран, синтезованих за присутності: 50 % диметилформаміду (1), суміші 50 % диметилформаміду та 15 % поліетиленгліколю з ММ 20000 (2) і суміші 50 % диметилформаміду, 15 % поліетиленгліколю з ММ 20000 та атразину (3)

належали до IV типу [9].

На основі експериментальних даних (за ізотермами адсорбції метанолу) була розрахована питома поверхня зразків мембран  $S_{\text{пит}}$  за методом БЕТ [9, 10]. Для інтерпретації експериментальних даних було застосовано рівняння БЕТ у такій формі:

$$\frac{P/P_0}{\alpha(1-P/P_0)} = \frac{1}{C \cdot a_m} + \frac{C-1}{C \cdot a_m} \cdot \frac{P}{P_0},$$

де  $P/P_0$  – відносний тиск парів сорбату;  $a$  – кількість сорбованої речовини, мМоль/г;  $a_m$  – кількість сорбо-

ваної речовини у мономолекулярному шарі, мМоль/г;  $C$  – константа.

Експериментальні данні були представлені, як залежність:

$$\frac{P/P_0}{a(1-P/P_0)} = f(P/P_0).$$

Кут нахилу цієї прямої та відрізок на осі ординат дають змогу розрахувати  $C$  та  $a_m$ . Питома поверхня зразків  $S_{\text{шт}}$  була розрахована за рівнянням:

$$S_{\text{шт}} = a_m \cdot w \cdot N_a \cdot 10^{-7},$$

де  $N_a$  – число Авогадро та  $w$  – площа, яку займає одна молекула сорбату.

Ця величина була обрахована за формулою:

$$w = 4 \cdot 0,866 \cdot (M/4 \cdot 2^s \cdot d \cdot N_a)^{2/3},$$

де  $M$  – молекулярна маса сорбату та  $d$  – густина сорбату.

За ізотермами адсорбції метанолу був розрахований також сумарний об'єм пор у зразках мембран ( $W_0$ ), який оцінювали за максимально адсорбованою кількістю метанолу зразками за формулою [ 9, 10 ]:

$$W_0 = a \cdot V,$$

де  $a$  – кількість сорбату, (у молях), максимально поглинутого 1 грамом сорбенту;  $V$  – об'єм одного моля сорбату.

Середній радіус пор зразків мембран розраховували за рівнянням:

$$r_{\text{сеп}} = (2W_0/S_{\text{шт}}) \cdot 10^4.$$

Результати розрахунків наведені в таблиці. Видно, що мембрани, синтезовані за наявності ДМФА у якості пороутворювача, характеризуються сумарним об'ємом пор  $24 \cdot 10^3$  см<sup>3</sup>/г, питомою поверхнею  $10,688$  м<sup>2</sup>/г і середнім радіусом пор  $44,91$  А. При додатковому введенні ПЕГ у реакційну суміш формуються мембрани загалом з більшим сумарним об'ємом пор і більшою

питомою поверхнею. Середній радіус пор при цьому також збільшується.

При зростанні молекулярної маси ПЕГ, що додається в реакційну суміш з  $10000$  до  $20000$ , сумарний об'єм пор не змінюється ( $29 \cdot 10^3$  см<sup>3</sup>/г), але питома поверхня збільшується з  $11,175$  до  $12,837$  м<sup>2</sup>/г (таблиця). При цьому середній радіус пор зменшується з  $51,90$  до  $45,18$  А.

При додаванні різної кількості ПЕГ з молекулярною масою  $20000$  у реакційну суміш (таблиця) ми спостерігаємо ріст сумарного об'єму пор синтезованих мембран щодо мембран, синтезованих лише за наявності ДМФА. При цьому сумарний об'єм пор різко зростає при додаванні  $5-10$  % ПЕГ, але при подальшому збільшенні кількості ПЕГ до  $15-20$  % сумарний об'єм пор дещо зменшується. Максимальна питома поверхня спостерігається у мембранах, синтезованих з додаванням  $10-15$  % ПЕГ. Середній радіус пор максимальний для мембран, синтезованих за присутності  $5$  % ПЕГ, і він зменшується зі збільшенням кількості ПЕГ у реакційній суміші.

При введенні в реакційну суміш матричної речовини атразину формуються мембрани, що мають сумарний об'єм пор  $23 \cdot 10^3$  см<sup>3</sup>/г, що нижче ніж сумарний об'єм пор мембран, синтезованих лише за наявності ДМФА (таблиця). При цьому мембрани, синтезовані за наявності атразину, мають також низьку питому поверхню  $9,274$  м<sup>2</sup>/г, але достатньо високий середній радіус пор  $49,60$  А (таблиця). Це свідчить про те, що досліджені мембрани мають велику кількість пор великого розміру. Основний же вклад у розрахунок питомої поверхні та пористості за метанолом дають пори з розміром, меншим ніж  $10$  нм [11, 12]. Тому ми можемо отримати дещо занижені значення сумарного об'єму пор і питомої поверхні для макропористих матеріалів,

Таблиця. Структурні параметри матричних мембран на основі олігоуретанакрилату, триетиленглікольдиметакрилату та метакрилової кислоти

Склад мембран	Пороутворювач, що застосовується при синтезі, % мас.	Сумарний об'єм пор, $W_0$ , см <sup>3</sup> /г	Питома поверхня, $S_{\text{шт}}$ , м <sup>2</sup> /г	Середній радіус пор, $r_{\text{сеп}}$ , А
МАК ОУА/ТГМ-3 15/85	диметилформамід 50 %	$24 \cdot 10^3$	$10,688$	$44,91$
МАК ОУА/ТГМ-3 15/85	диметилформамід 50 %, ПЕГ з $M_1^*$ 10 %	$29 \cdot 10^3$	$11,175$	$51,90$
МАК ОУА/ТГМ-3 15/85	диметилформамід 50 %, ПЕГ з $M_2^{**}$ 5 %	$29 \cdot 10^3$	$11,685$	$49,64$
МАК ОУА/ТГМ-3 15/85	диметилформамід 50 %, ПЕГ з $M_2^{**}$ 10 %	$29 \cdot 10^3$	$12,837$	$45,18$
МАК ОУА/ТГМ-3 15/85	диметилформамід 50 %, ПЕГ з $M_2^{**}$ 15 %	$28 \cdot 10^3$	$12,739$	$43,96$
МАК ОУА/ТГМ-3 15/85	диметилформамід 50 %, ПЕГ з $M_2^{**}$ 20 %	$26 \cdot 10^3$	$11,316$	$45,95$
МАК ОУА/ТГМ-3 15/85	диметилформамід 50 %, ПЕГ з $M_2^{**}$ 15 %, атразин	$23 \cdot 10^3$	$9,274$	$49,60$

\* поліетиленгліколь з ММ  $10000$

\*\* поліетиленгліколь з ММ  $20000$

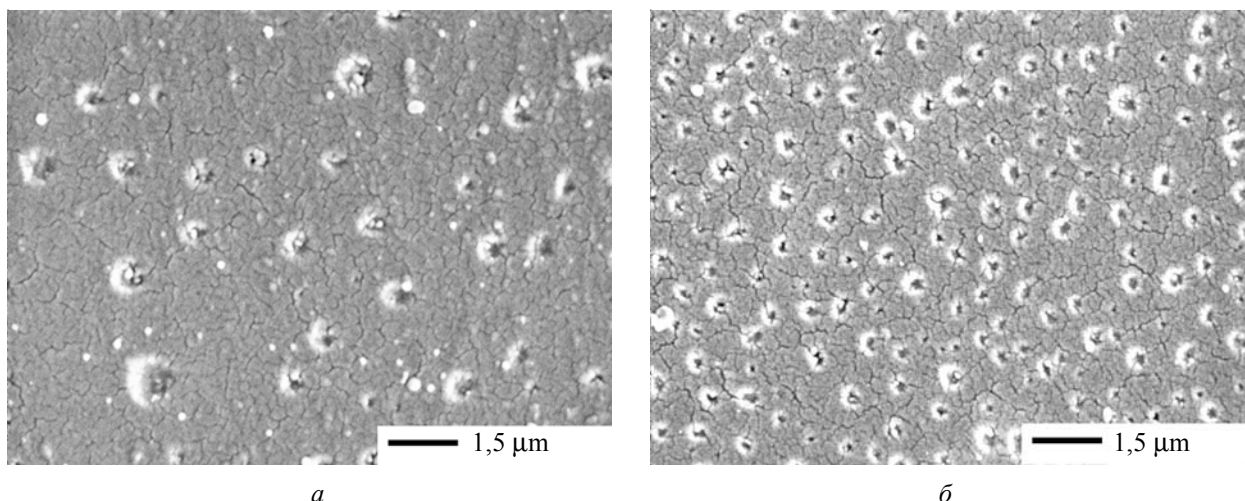


Рис. 4. Мікрофотографії мембран, отримані методом скануючої електронної мікроскопії, синтезованих за наявності 10 % поліетиленгліколю з ММ 20000 до вимивання пороутворювачів (а) та після вимивання пороутворювачів (б)

до яких належать мембрани, сформовані за наявності атразину.

Оскільки причини немонотонної залежності структурних параметрів мембран і продуктивності від концентрації її складових не зовсім зрозумілі, сподіваємось, що дослідження термодинаміки змішування компонентів при синтезі матричних полімерних мембран дасть змогу прояснити ці аспекти.

З метою оцінки морфологічних особливостей мембран, отриманих за наявності різних пороутворювачів, матричні мембрани були досліджені методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) із застосуванням JEOL JSM 6310. Мембрани перед дослідженням витримували за температури 253 К протягом 6 год., сушили у замороженому стані протягом 10 год., після чого на них напиляли паладій для поліпшення якості мікрофотографій та уникнення електростатичного розряду.

На рис. 4 та 5 наведена структура матричних полімерних мембран, синтезованих за наявності 10 та 20 % ПЕГ з ММ 20000 до екстракції пороутворювачів та після їх видалення. Видно, що мембрани, сформовані за наявності 10 % ПЕГ, характеризуються наявністю пор, однорідних за розмірами (рис. 4б), при цьому розмір пор знаходиться в діапазоні 0,20 – 0,24 мкм. При додаванні в реакційну суміш як пороутворювача 20 % ПЕГ з ММ 20000, спостерігається формування пор, що мають розподіл за розміром (рис. 5б). Утворюються пори як малих, так і великих розмірів: від 0,27 до 0,49 мкм. Ці результати добре узгоджуються з даними розрахунків питомої поверхні та сумарного об'єму пор за ізотермами адсорбції метанолу. При однаковому середньому радіусі пор мембрани, синтезовані за наявності 20 % ПЕГ з ММ 20000 мають меншу питому поверхню та менший сумарний об'єм пор у порівнянні з мембранами, синтезованими за

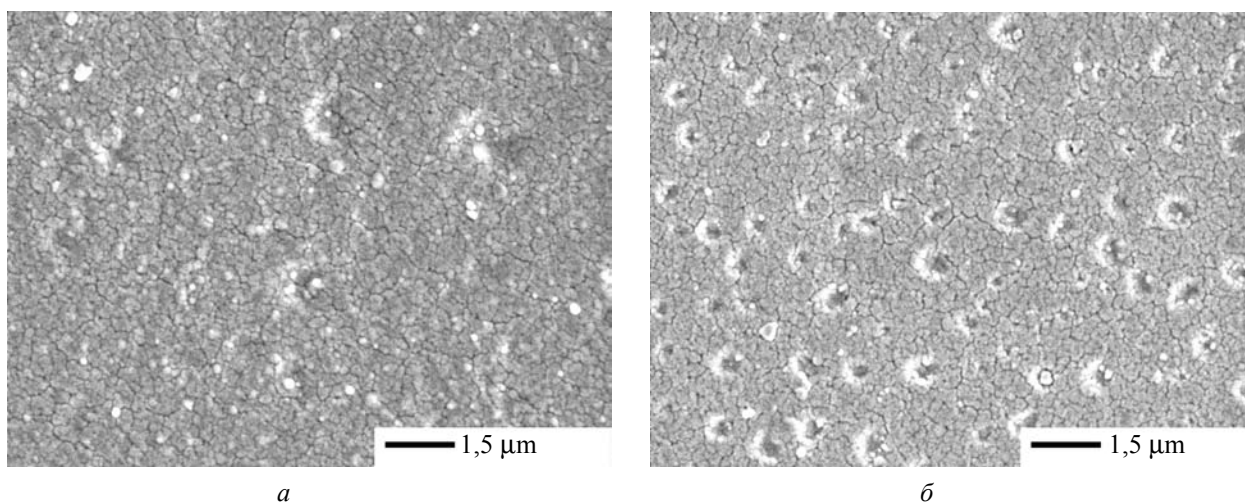


Рис. 5. Мікрофотографії мембран, отримані методом скануючої електронної мікроскопії, синтезованих за наявності 20 % поліетиленгліколю з ММ 20000 до вимивання (а) та після вимивання пороутворювачів (б)

наявності 10 % ПЕГ з ММ 20000.

Як видно з наведених на рис. 4 та 5 мікрофотографій, поверхня полімерних мембран на основі напів-ВПС до і після екстракції лінійного компонента істотно змінюється. До екстракції спостерігається наявність включень (можливо пор) на поверхні мембран із вмістом ПЕГ 10 % і відсутність таких на мікрофотографіях поверхні систем, які містять 20 % ПЕГ. Причину останньої різниці, ймовірно, слід шукати в особливостях формування напів-ВПС і взаємодії лінійний компонент – сітка. Очевидно, при формуванні сітки, наявність інгредієнтів, які не беруть участі в її формуванні (ПЕГ), будуть відігравати роль перепони. Проте, істотного впливу слід очікувати при достатній концентрації такого стороннього інгредієнту. Ймовірно, 10 %-вий вміст ПЕГ не є тією критичною концентрацією, яка може впливати на топологію і, в решті-решт, на досконалість або дефектність сформованої сітки. Внаслідок чого сітка під час свого формування може просто витіснити ПЕГ при його

10 %-вій концентрації на поверхню, який утворює квазі- або позірні пори, що й спостерігаємо на мікрофотографії (рис. 4а). Натомість, концентрація 20 % ПЕГ є істотною перепорою для формування бездефектної сітки. За цієї концентрації ПЕГ буде формуватися саме дефектна сітка, внаслідок чого в системі може утворюватися додатковий вільний об'єм, достатній для розподілення в ньому ПЕГ (рис. 5а). Такий висновок підтверджують отримані на попередніх етапах дані ДМТА: якщо 10 % ПЕГ не змінюють  $T_{ск}$  вихідної акрилат-уретанакрилатної сітки, то 20 % ПЕГ знижують її значення [13].

Таким чином, наведені результати показали, що формування системи пор у молекулярно-імпринтованих мембран на основі напів-ВПС – складний процес, який значною мірою залежить від вмісту компонента-пороутворювача.

Робота виконана за фінансової підтримки STCU грант 3307.

## Література

1. *Castilho L.R., Anspach F.B., Deckwer W.-D.* // J. Membr. Sci. – 2002. – Vol. 207. – P. 253–261.
2. *Sellergren B.* (Ed), *Molecularly Imprinted Polymers – Man-Made Mimics of Antibodies and Their Application in Analytical Chemistry.* – Elsevier, Amsterdam, 2001.
3. *Sergeeva T.A., Piletsky S.A., Piletska E.V., Brovko O.O., Karabanova L.V., Sergeeva L.M., El'skaya A.V., Turner A.P.F.* In Situ Formation of Porous Molecularly Imprinted Polymer Membranes // *Macromolecules.* – 2003. – № 36. – P. 7352–7357.
4. *Sergeeva T.A., Brovko O.O., Piletska E.V., Piletsky S.A., Goncharova L.A., Karabanova L.V., Sergeeva L.M., El'skaya A.V.* Porous molecularly imprinted polymer membranes and polymeric particles // *Analytica Chimica Acta.* – 2007. – Vol. 582. – P. 311–319.
5. *Sperling L.H. and Misra V.*, in *IPNs Around the World: Science and Engineering* / Ed. S.C. Kim and L.H. Sperling. – Wiley: New York, 1997.
6. *Lipatov Yu. S.*, in *Polymer Reinforcement*; Chem. Tec. Publ.: Ontario, 1995.
7. *Sperling L.H. and Hu R.*, in *Polymer Blends Handbook* / Ed. L.A. Utracki. – Dordrecht: Kluwer Academic, 2002. – Chapter 6.
8. *Карabanова Л.В.* Формирование и свойства наполненных, градиентных, иономерсодержащих взаимопроницающих полимерных сеток. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. – Киев, 2001.
9. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1984. – 310 с.
10. *Тагер А.А.* Физикохимия полимеров. – М.: Химия, 1978. – 544 с.
11. *Киселев А.В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. – М.: Высш. шк., 1986. – 360 с.
12. *Брык М.Т.* Энциклопедия мембран, Том.1. – Киев: Видавничий дім "Києво-Могилянська академія", 2005.
13. *Бровко О.О., Сергеева Т.А., Гончарова Л.А., Штомпель В.І., Кочетов О.О., Сергеева Л.М., Сльська Г.В.* Структура і властивості полімерних мембран на основі напів-взаємопроникних полімерних сіток // *Укр. хім. журн.* – 2006. – 72, № 7. – С. 42–47.

Надійшла до редакції 6 січня 2008 р.

## **Структурные и морфологические особенности матричных полимерных мембран, синтезированных по принципу ВПС**

*Л.В. Карабанова<sup>1</sup>, А.А.Бровко<sup>1</sup>, Т.А.Сергеева<sup>2</sup>, Е.Д. Луцык<sup>1</sup>, Л.О. Гончарова<sup>1</sup>, А.А. Кочетов<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины  
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

<sup>2</sup>Институт молекулярной биологии и генетики НАН Украины  
150, ул. Заболотного, Киев, 03143, Украина

*Методом взаимопроникающих полимерных сеток в комбинации с методом молекулярного импринтинга синтезированы матричные полимерные мембраны и проведено исследование пористости, удельной поверхности и морфологических особенностей синтезированных мембран в зависимости от типа, концентрации порообразователей и матричного вещества атразина. Определено оптимальный состав мембран, которые характеризуются максимальной продуктивностью.*

## **Structural and morphological peculiarities of matrix polymer membranes synthesized on the bases of IPNs**

*L.V. Karabanova<sup>1</sup>, O.O. Brovko<sup>1</sup>, T.A. Sergeeva<sup>2</sup>, O.D. Lutsyk<sup>1</sup>, L.A. Goncharova<sup>1</sup>, A.A. Kochetov<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine  
48, Kharkivske shausse, 02160, Kiev, Ukraine

<sup>2</sup>Institute of Molecular Biology and Genetics NAS of Ukraine  
150, Zabolotnogo str., Kyiv, 03143, Ukraine

*On the basis of interpenetrating polymer network's method in combination with the method of molecular imprinting the matrix polymer membranes are synthesized and investigations of the porosity, specific surface area and morphological peculiarities of the membrane were carried out depending on the type, concentration of pore-forming component and matrix agent atrazine. The optimal composition of membranes which demonstrated the best productivity was cleared up.*