

Модифікування поверхні флуоровмісних мембран УФ-ініційованою прищепленою полімеризацією N-вінілпіролідону

А.В. Горобець, П.В. Вакулюк, А.Ф. Бурбан

Національний Університет «Києво-Могилянська академія»
2, вул. Сковороди, Київ, 04070, Україна

Розроблено метод модифікування поверхні флуоровмісних мембран шляхом УФ-ініційованої прищепленої полімеризації N-вінілпіролідону. Досліджено транспортні та функціональні характеристики мембран залежно від параметрів модифікування (ступеня та тривалості прищеплення, концентрації мономера та ініціатора). Методом ІЧ-спектроскопії підтверджено хімічне прищеплення полівінілпіролідону (ПВП) до поверхні флуоровмісних мембран.

Вступ

Флуоровмісні мембрани завдяки їхній стійкості до дії хімічних, біологічних і температурних чинників у даний час знаходять широке застосування в різних галузях промисловості [1–3]. Використання флуоровмісних мембран у більшості технологічних процесів обмежується високим рівнем гідрофобності їхньої поверхні, що завдяки гідрофобно-гідрофобним взаємодіям сприяє забрудненню мембран і погіршенню їхніх експлуатаційних характеристик. Перспектива подальшого розширення сфер застосування таких мембран пов'язана із гідрофілізацією та функціоналізацією їхньої поверхні шляхом прищеплення полімерів, що містять полярні функціональні групи.

Для активування інертної поверхні флуорополімерів з метою подальшої функціоналізації шляхом прищеплення мономерів може бути ефективно застосований ряд хімічних і фізико-хімічних методів модифікування гідрофобних мембран [4–8], що дає змогу, з одного боку, гідрофілізувати їхню поверхню (в т. ч. поверхню пор), у результаті чого зменшується схильність до забруднення (білками, гуміновими речовинами тощо), а з іншого – надати мембранам специфічних розділювальних характеристик за рахунок утворення на їхній поверхні тих чи інших функціональних груп. Серед багатьох фізико-хімічних методів гідрофілізації поверхні гідрофобних мембран один з найбільш ефективних – фотоініційована прищеплена полімеризація функціональних мономерів. Цей метод базується на утворенні під дією випромінювання макрорадикалів, радикалів чи йонів, які призводять до процесів прищеплення мономерів до поверхні мембрани. Така прищеплена полімеризація може відбуватись за рахунок ініціювання УФ-опроміненням: полімерної плівки з наступним її зануренням у розчин мономеру (непряма, послідовна полімеризація) [9]

і полімерної плівки, зануреної в розчин мономеру (пряма, одночасна полімеризація), введених у кварцевий резервуар в атмосфері інертного газу [10]. Найчастіше УФ-ініційовану прищеплену полімеризацію проводять з розчинів мономерів [11, 12].

Фотохімічне ініціювання прищепленої полімеризації може відбуватись як без ініціатора [13, 14], так і за його наявності [9, 10]. Оскільки енергія УФ-опромінення не в усіх випадках достатня для утворення достатньої кількості макрорадикалів, і, відповідно, ефективного ініціювання прищепленої полімеризації, для цього у систему вводять речовини (фотоініціатори), молекули яких під впливом опромінення певної довжини хвилі здатні розкладатися на вільні радикали та утворювати макрорадикали. В роботі [15] було вперше запропоновано використовувати як фотоініціатор бензофенон, який при дії ультрафіолетового випромінювання здатен відривати атоми водню від поверхні полімерів, тим самим утворюючи на ній макрорадикали [16].

Фотоініційована полімеризація у багатьох випадках дає змогу проводити процеси модифікування багатьох полімерів і мембран за м'яких умов реакції [17].

Дуже часто УФ-ініційовану прищеплену полімеризацію проводять з метою гідрофілізації поверхні мембран, чим досягається зменшення адсорбції на ній гідрофобних речовин природного та синтетичного походження [10, 14, 18–20]. Так, у роботі [18] проводили модифікування поліетерсульфонових ультрафільтраційних мембран методом УФ-ініційованої прищепленої полімеризації з метою зменшення забруднення органічними речовинами природного походження. Авторами було оцінено ряд гідрофільних мономерів (N-вініл-2-піролідон, 2-гідроксіетилметакрилат, акрилова кислота, 3-сульфопропіл метакрилат

та ін.) щодо їхньої здатності сприяти зниженню рівня забруднення поверхні мембран. У результаті їх прищеплення до поверхні мембран зростає рівень гідрофільності та спостерігалось зменшення ефективного радіуса пор мембран, внаслідок чого зростає коефіцієнт затримання органічних речовин природного походження.

З цієї метою значний інтерес представляє модифікування мембран прищепленням полівінілпіролідону (ПВП), завдяки його низькій токсичності та високій гідрофільності. Характерна особливість його хімічної будови – наявність подвійного зв'язку і гетероциклу з атомом азоту, що входить до складу амідної групи [21].

Так, у роботі [22] N-вініл-2-піролідон був прищеплений у результаті УФ-опромінення до пористої поверхні полівінілхлоридної (ПВХ) мембрани, що призвело до підвищення гідрофільності поверхні та до зниження адсорбції гумінових кислот. Максимальний ступінь прищеплення ПВП на модифікованій ПВХ мембрані спостерігався при опроміненні протягом 5 хв. і 20 %-вої концентрації водного розчину мономеру. Зі зростанням ступеня прищеплення ПВП взаємодія між осадам і поверхнею модифікованих ПВП мембран послаблюється, що зумовлено внеском високогідрофільних груп ПВП, в яких знаходиться зв'язана вода, розчинна здатність якої набагато менша, ніж води в об'ємі розчину.

Метою даної роботи була розробка методу модифікування поверхні флуоровмісних мембран шляхом УФ-ініційованої прищепленої полімеризації N-вінілпіролідону та дослідження транспортних і функціональних характеристик модифікованих мембран.

Матеріали і методи

Формування мембран

Мембрани формували із флуоровмісних полімерів методом інверсії фаз [23]. З цієї метою використовували фторопласти Марки Ф-42Л $[-CF_2-CF_2-CH_2-CF_2-]_m$ (НПО „Пластполимер”, Росія) та Ф-62 $[-CF_2-CF(CF_3)-CH_2-CF_2-]_m$ (Fluka), які розчиняли в ацетоні та диметилформаміді („Aldrich”), які перед застосуванням очищували перегонкою. Отримані розчини відфільтровували на вакуумному фільтрі та наносили тонким шаром на скло за допомогою формувального ножа. Нанесений розчин витримували на повітрі для часткового випаровування розчинника з поверхні полімерного розчину протягом 10–15 хв., занурювали у коагуляційну ванну ($T = 22 \pm 2^\circ C$), де нерозчинний у воді флуорополімер осаджувався з утворенням мембрани.

Речовини для модифікування.

Для модифікування мембран використовували мономер N-вініл-2-піролідон (“Fluka”), як фотоініціатор бензофенон (БФ) (“Fluka”).

Обладнання та розрахунки

Для вивчення транспортних характеристик

отриманих мембран використовували стандартну циліндричну комірку непроточного типу Amicon 8200 (Millipore Corporation, USA).

Фотохімічну модифікацію мембран здійснювали в кварцовому фотохімічному реакторі, обладнаному УФ (ртутною) лампою з максимальною емісією при $\lambda = 254$ нм і енергією випромінювання 16 Вт/см². Відстань між джерелом випромінювання і зразком складала 30 см. Заздалегідь через реактор продували очищений аргон для видалення кисню повітря.

Ступінь прищеплення N-вініл-2-піролідону розраховували за формулою: $СП = ((M_{\text{модиф.}} - M_0) / M_0) \cdot 100\%$, де: СП – ступінь прищеплення, %; M_0 – маса немодифікованої мембрани, г; $M_{\text{модиф.}}$ – маса модифікованої мембрани, г.

Модифікування мембран

Зразки мембран витримували у спиртовому розчині ініціатора – бензофеноні з концентрацією 2–6 % мас. протягом 10–30 хв., після чого мембрану поміщали в кварцову комірку із розчином N-вінілпіролідону з концентраціями 1–40 % мас. і піддавали опроміненню протягом 5–60 хв. Після закінчення реакції мембрану відмивали бідистильованою водою від мономеру і гомополімеру протягом 6 год.

Методика визначення коефіцієнта затримання мембран

З метою визначення коефіцієнта затримання мембран використовували водні розчини ПЕГ (“Fluka”) з молекулярними масами 1 500, 3 000, 6 000, 12 000 і 35 000 з концентрацією 3 кг/м³, які пропускали через початкові та модифіковані мембрани. Концентрацію ПЕГів у початковому розчині і фільтраті визначали за допомогою інтерферометра ЛІР-2.

ІЧ-спектроскопія

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

Гідрофільність мембран

Гідрофільність отриманих мембран вивчали шляхом вимірювання краєвих кутів змочування їхньої поверхні водою методом сидячої краплі. Краєві кути змочування поверхні мембрани вимірювали за допомогою цифрової фотокамери (Olympus C-765 Ultra Zoom) та обробляли у програмі Adobe Photoshop 7.0. Значення контактних кутів усереднювались вибіркою із 10; похибка вимірювання складала $\pm 3^\circ$.

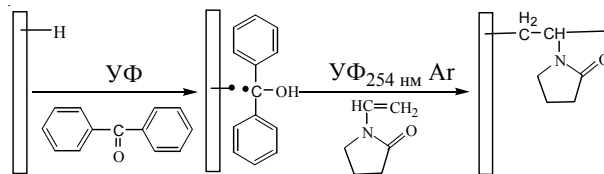


Рис. 1. Схема УФ-ініційованої прищепленої полімеризації N-вініл-2-піролідону до поверхні флуоровмісних мембран

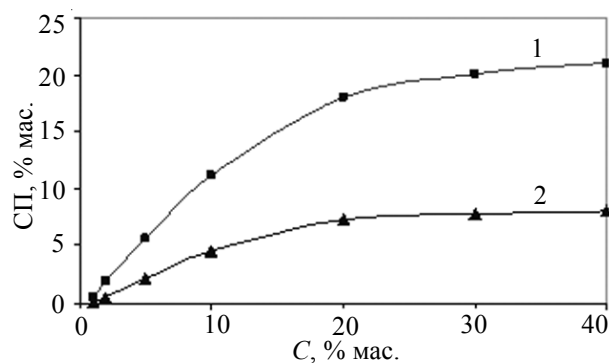


Рис. 2. Залежність ступеня прищеплення ПВП від концентрації мономеру (тривалість прищеплення 20 хв.; конц. ініціатора 4 % мас.) 1 – Ф-62 і 2 – Ф-42

Таблиця 1. Вплив концентрації та тривалості витримки в розчині бензофенону на ступінь прищеплення полівінілпіролідону*

С _{БФ} , %	СП _{ПВП} , % мас.					
	Ф-42			Ф-62		
	10 хв.	20 хв.	30 хв.	10 хв.	20 хв.	30 хв.
0	0,6			1,9		
2	2,3	5,7	5,9	6,2	12,1	12,5
4	3,5	7,3	7,6	10,1	18,0	18,3
6	3,9	8,2	8,4	11,8	20,3	20,5

*Тривалість УФ-ініційованої прищепленої полімеризації 20 хв., концентрація розчину N-вініл-2-піролідону 20 %

Результати та їх обговорення

Загальний процес УФ-ініційованої прищепленої полімеризації N-вініл-2-піролідону на поверхні флуоровмісних мембран показано на рис. 1.

Залежність ступеня прищеплення ПВП від концентрації мономеру показано на рис. 2. За низьких концентрацій мономеру спостерігається лінійний ріст ступеня прищеплення ПВП, а при підвищенні концентрації до 20 % досягається насичення поверхні полімером.

Дослідження впливу концентрації розчину бензофенону та тривалості витримки в ньому мембрани перед УФ-опроміненням на кількість прищепленого ПВП подано в табл. 1. Попереднє витримання мембрани у розчині фотоініціатора (бензофенону) та введення його у розчини мономерів сприяє перебігу одночасної прищепленої полімеризації як в об'ємі розчину, так і на поверхні мембрани. Щоб під час прищепленої полімеризації запобігти реакціям переносу ланцюга у розчині, як розчинник для мономеру було використано воду, яка сприяла осадженню бензофенону у порах та на поверхні мембрани.

Як видно з табл. 1, збільшення концентрації розчину бензофенону та тривалості витримки в ньому приводить до зростання ступеня прищеплення, що можна пояснити збільшенням активних центрів на

Таблиця 2. Вплив тривалості УФ-ініційованої прищепленої полімеризації та концентрації розчину бензофенону на ступінь прищеплення полівінілпіролідону до флуоровмісних мембран*

τ _{УФ} , хв.	С _{БФ} , %	СП _{ПВП} , %	
		Ф-42	Ф-62
5	2	0,9	2,3
	4	1,6	4,2
	6	2,0	5,1
10	2	2,2	4,8
	4	3,5	7,5
	6	4,1	9,7
15	2	3,9	8,1
	4	5,8	12,4
	6	6,3	13,6
20	2	5,7	12,1
	4	7,3	18,0
	6	8,2	20,3
30	2	6,5	14,9
	4	7,9	24,0
	6	8,5	25,4
40	2	7,3	17,0
	4	8,5	28,0
	6	8,8	29,0
60	2	8,4	19,0
	4	8,9	31,0
	6	9,1	31,5

*Концентрація розчину N-вініл-2-піролідону 20 %

поверхні мембрани, але за концентрації 6 % і тривалості витримки в розчині ініціатора більше ніж 20 хв. спостерігається втрата механічних характеристик мембран.

Встановлено, що зі збільшенням тривалості модифікування флуоровмісної мембрани до 20 хв. відбувається лінійний ріст ступеня прищеплення ПВП (табл. 2). Із подальшим зростанням тривалості полімеризації, ріст ступеня прищеплення стає незначним і майже не змінюється незалежно від тривалості модифікування.

Вивчення впливу природи флуоровмісного полімеру на ступінь прищеплення ПВП свідчить, що кількість прищепленого ПВП на поверхні мембрани, сформованої із полімеру Ф-62 вища, ніж на поверхні мембрани з полімеру Ф-42. Це можна пояснити стійкістю Ф-42 до ультрафіолетового опромінення, що затрудняє утворення макрорадикалів на поверхні мембран, що зумовлює значно менший ступінь прищеплення ПВП порівняно із мембраною, сформованою з полімеру Ф-62.

Аналіз ІЧ-спектрів немодифікованих і модифікованих мембран дає змогу зробити висновок про хімічне прищеплення ПВП до поверхні флуоровмісних мембран. Так, із аналізу ІЧ-спектрів мембран видно, що поява смуги поглинання при частоті 1640 см⁻¹, на

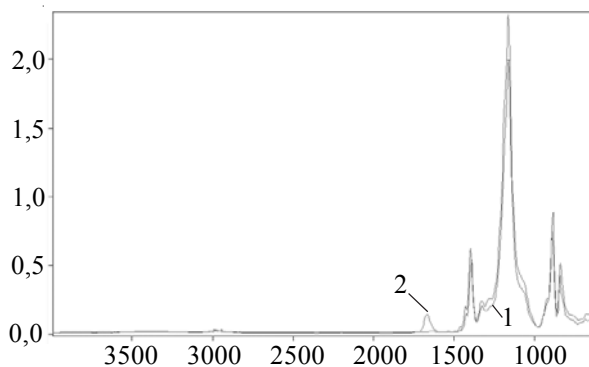


Рис. 3. ІЧ-спектри немодифікованої (1) та модифікованої ПВП (2) фторопластової (Ф-42) мембрани

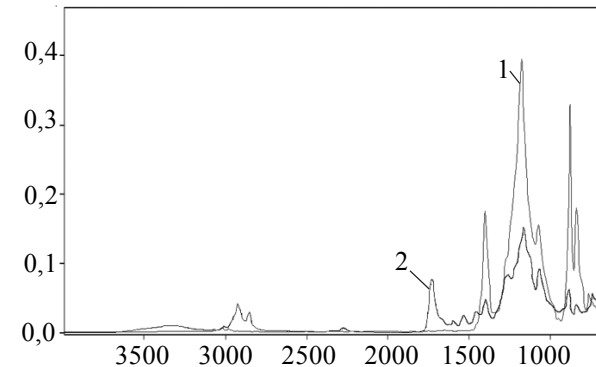


Рис. 4. ІЧ-спектри немодифікованої (1) та модифікованої ПВП (2) фторопластової (Ф-62) мембрани

спектрах мембран із досліджуваних полімерів, відповідає валентним коливанням груп С=О в ПВП (рис. 3, 4) і свідчить про хімічне прищеплення ПВП до поверхні мембран. Крім того, спостерігається зростання інтенсивності піка поглинання при 2950 см⁻¹, що відповідає валентним коливанням зв'язків С–Н.

Відомо [9, 16, 18], що прищеплення полімерів до поверхні мембран істотно впливає на їхні транспортні та селективні характеристики, що пов'язано із перекриванням пор прищепленими полімерними шарами та зменшенням через це їх ефективного радіуса пор. Про зміну розмірів пор мембрани можна судити з вимірювання коефіцієнта затримки нейногенних

низько- і високомолекулярних речовин різної хімічної природи, зокрема, поліетиленгліколі (ПЕГ) з різними молекулярними масами.

На основі досліджень розділювальних властивостей мембран щодо водних розчинів ПЕГ були отримані дані (табл. 3), за допомогою яких можна зробити висновки про зміну розміру пор модифікованих мембран. Було виявлено, що при модифікуванні мембран ПВП відбувається зменшення її проникності (J_v) і збільшення коефіцієнта затримки ПЕГ (R), причому вказані ефекти тим більші, чим вищим був ступінь прищеплення ПВП до поверхні мембрани.

Гідрофільність отриманих мембран вивчали вимірюванням крайових кутів змочування методом сидячої краплі. Із аналізу вивчення залежності кута змочування мембран водою (табл. 3) можна зробити висновки про істотну гідрофілізацію поверхні модифікованих мембран щодо немодифікованих. Як видно з результатів табл. 3, зі зростанням ступеня прищеплення ПВП спостерігається зменшення крайового кута змочування мембран водою.

Таблиця 3. Вплив кількості прищепленого ПВП на транспортні та селективні характеристики мембрани, виготовленої з полімерів:

Ф-42					
СП, %	J_v , (л·м ²)/год.	R , %			Кут змочування, °
		ПЕГ ₁₀ 000	ПЕГ ₂₀ 000	ПЕГ ₃₅ 000	
0	160	0	15	40	100
1	158	0	24	49	72
2	155	0	32	53	65
3	151	5	40	67	54
4	149	11	47	81	47
6	145	20	58	91	41
8	140	26	63	93	39

Ф-62					
СП, %	J_v , (л·м ²)/год.	R , %			Кут змочування, °
		ПЕГ ₁₀ 000	ПЕГ ₂₀ 000	ПЕГ ₃₅ 000	
0	160	0	0	18	107
4	156	0	6	32	61
8	147	0	12	47	55
12	141	9	25	58	46
20	135	15	34	72	35
30	129	19	41	79	33

Висновки

Розроблено методику УФ-ініційованої прищепленої полімеризації N-вініл-2-піролідону до поверхні флуоровмісних мембран. Кількість прищепленого полівініл-2-піролідону залежить як від тривалості УФ-опроміювання мембран, так і від концентрації мономеру. Наявність прищепленого ПВП до поверхні мембран підтверджено ІЧ-спектроскопічними дослідженнями. Вимірювання крайових кутів змочування мембран водою свідчить про істотну гідрофілізацію їхньої поверхні. Отримані таким чином флуоровмісні мембрани з гідрофільною поверхнею будуть надалі використані для вивчення роботи таких мембран у процесах розділення розчинів різних речовин з метою зменшення забруднення мембран. Крім того, подальше вивчення мембран, модифікованих прищепленим ПВП, важливе для отримання мембран з біо- і гемосумісними властивостями. Отримані результати

свідчать, що застосований нами метод модифікації може бути використаний для надання гідрофільних властивостей широкому спектру гідрофобних мембран

з метою їх ефективного застосування та подовження терміну експлуатації.

Література

1. *Feng C., Shi B., Li G., Wu Y.* // J. Membr. Sci. – 2004. – Vol. 237. – P. 15–24.
2. *Ying L., Kang E.T., Neoh K.G., Kato K., Iwata H.* // J. Membr. Sci. – 2005. – **243**, № 1–2. – P. 253–262
3. *Kong J., Li K.* // J. Appl. Polym. Sci. 2001. – **81**, № 7. – P. 1643–1653.
4. *Inagaki N., Tasaka S., W.Park Y.* // J. Adhesion Sci. Technol. – 2000. – **12**, № 20. – P. 1481–1494.
5. *Neagu E., Neagu R.* // Appl. Surf. Sci. – 1993. – **64**, № 3. – P. 231 – 234.
6. *Hung M.N., Burch R.R.* // J. Appl. Polym. Sci. – 1995. – **55**, № 4. – P. 549 – 559.
7. *Marchesi J.T., Ha K.Y., Garton A., Swey G.S., Kristal K.W.* // J. Adhesion. – 1991. – Vol. 36. – P. 55–69.
8. *Shi M.K., Lamontgne B., Selmani A., Martinu L.* // J. Vac. Sci. Technol. – 1994. – **12**, № 1. – P. 44 – 50.
9. *Ulbricht M., Riedel M.* // Biomaterials. – 1998. – **19**. – № 2. – P. 1229–1237.
10. *Ulbricht M., Matuschewski H., Oechel A.* // J. Membr. Sci. – 1996. – **151**. – № 1. – P. 31–47.
11. *Ulbricht M., Oechel A., Lehmann C., Tomaschewski G., Hicke H.G.* // J. Appl. Polym. Sci.– 1995. – **55**, № 2. – P. 1707–1723.
12. *Yang G.H., Lim C., Tan Y.P., Zhang Y., Kang E.T., Neoh K.G.* // Europ. Polym. J.– 2002. – **38**, № 3. – P. 2153–2160.
13. *Yanagishita H.* // J. Membr. Sci.– 2002. – **203**, № 1. – P. 191–199.
14. *Thom V., Jankova K., Ulbricht M.* // Macromol. Chem. Phys. – 1998. – **199**, № 3. – P. 2723–2729.
15. *Ma H., Davis R.H., Bowman C.N.* // Macromolecules. – 2000. – Vol. 33(2). – P. 331–335.
16. *Katoa K., Uchidab E., Kang E.T., Uyamaa Y., Ikadad Y.* Polymer surface with graft chains. // Prog. Polym. Sci. – 2003. – Vol. 28 – P. 209–259.
17. *Allmer K., Hult A.* // J. Polym.Sci.A, Polym.Chem.– 1988. – **26**, № 2. – P. 2099–2111.
18. *Taniguchi M., Kilduff J.E., Belfort G.* // J. Member. Sci.– 2003. – **222**, № 1. – P. 59–70.
19. *Uchida E., Uyama Y., Ikada Y.* // Langmuir.– 1994. – **10**, № 2. – P. 481–485.
20. *Tseng Y.C., Park K.* // J. Biomed. Mater. Res.– 1992. – **26**, № 2. – P. 373–391.
21. *Ф.П.Сидельковская* Химия N-винилпирролидона и его полимеров. – М: Наука, 1970. – 150 с.
22. *Kim D.S., Kang J.S., Kim K.Y., Lee Y.M.* // Desalination – **146**. – N. 1–3. – P. 301–305.
23. *Горобець А.В., Вакулюк П.В., Бутенко К.В., Бурбан А.Ф.* // Наукові Записки НаУКМА. Сер. Хім. науки і техн. – 2007– Т. 66. – С. 19 – 26.

Надійшла до редакції 16 січня 2008 р.

Модифицирование поверхности флуоросодержащих мембран УФ-иницированной привитой полимеризацией N-винилпирролидона

А.В. Горобець, П.В. Вакулюк, А.Ф. Бурбан

Национальный Университет «Киево-Могилянская академия»
2, ул. Сковороды, Киев, 04070, Украина

Разработан метод модификации поверхности флуоросодержащих мембран путем УФ-иницированной привитой полимеризации N-винилпирролидона. Исследованы транспортные и функциональные характеристики мембран в зависимости от параметров модификации (степени и длительности прививания, концентрации мономера и инициатора). Методом ИК-спектроскопии подтверждена химическая прививка ПВП к поверхности флуоросодержащих мембран.

Surface modification of fluorine-containing membranes by UV-induced graft polymerization of N-vinyl-2-pyrrolidone

A.V. Gorobets, P.V. Vakuliuk, A.F. Burban

National University the «Kyiv-Mogyla academy»
2, G. Skovorody str., Kyiv, 04070, Ukraine

The method of surface modification of fluorine-containing membranes by UV-induced graft polymerization of N-vinyl-2-pyrrolidone was developed. Transport and functional characteristics of membranes are explored depending on the parameters of modification (degree and duration of grafting, concentration of monomer and initiator). The chemical grafting of PVP to the surface of fluorine-containing membranes was confirmed by the method of IR-spectroscopy.