

---

# ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН ОЛИГОМЕРНЫМИ БИАНКЕРНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ НА ИХ РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

*П.В. Вакулюк<sup>1</sup>, А.Ф. Бурбан<sup>1</sup>, М.Т. Брык<sup>1</sup>, Б.В. Мчедlishvili<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Национальный университет "Киево-Могилянская академия", Украина

<sup>2</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва

Исследован процесс адсорбции бианкерных поверхностно-активных веществ из водных растворов на поверхности микрофльтрационных трековых мембран и изучены их функциональные свойства. Показано влияние нескольких внешних факторов - концентрации и соотношения компонентов на модифицирование мембран. Установлено, что основную роль в задержании электролитов в диапазоне исследованных концентраций на исходной и модифицированной мембранах играют электрохимические взаимодействия.

*Ключевые слова:* поверхностное модифицирование, олигомерные бианкерные ПАВ, трековые мембраны.

Sorption of bianchor surfactants on surfaces of the track-etched microfiltration membranes made of polyethelentetrafolat and their functional characteristics have been studied. Influence of some external factors (concentration and components ratio) on the process of membrane modification has been studied. We found out that in the case of rejection on the initial and modified membranes in the studies electrolyte concentrations the electrochemical interactions play the basic role.

*Key words:* surface modification, oligomer bianchor surfactant, track-etched membranes.

## 1. Введение

В мембранной технологии широко используются гидрофобные мембраны, полученные на основе химически и термически стойких полимеров (полипропилен, производные политетрафторэтилена, полиэтилентерэфталат и т.п.). Все же, несмотря на ценные технологические характеристики таких мембран, гидрофобность иногда существенно уменьшает возможности использования их для решения некоторых практических задач. Химическое и физико-химическое модифицирование гидрофобных мембран [1] позволяет, с одной стороны, гидрофилизировать их поверхность (в том числе и поверхность пор), а с другой - придать мембранам специфические разделительные характеристики за счет образования на их поверхности тех или иных функциональных групп [2]. Кроме того, известно [3], что модифицирование мембран часто сопровождается существенным изменением их структурных и транспортных характеристик. Среди многих методов гидрофизации поверхности гидрофобных мембран од-

ним из наиболее эффективных и простых является обработка поверхностно-активными веществами (ПАВ) [4]. Но, все же, использование для этих целей традиционных низкомолекулярных ПАВ дает кратковременный эффект.

Как показано нами [5], адсорбция бианкерных соединений (БАС) из водных растворов на поверхности мембран приводит к существенному изменению их разделительных характеристик. В связи с этим следует ожидать, что адсорбция БАС, имеющих в молекуле ионогенные группы, будет не только значительно влиять на гидрофильность мембран, но и на их селективность, поровую структуру и природу поверхности. Наиболее удобным модельным материалом для исследования адсорбционных свойств мембран являются мембраны с простой геометрией пор – трековые мембраны. Их поры имеют форму цилиндрических капилляров. Цилиндричность пор трековых мембран позволяет исключить проблемы, связанные с извилистостью поровых каналов полимерных мембран, получаемых другими методами [6]. Целью работы было изучение закономерностей адсорбции бианкер-

ных ПАВ из водных растворов на поверхности микрофльтрационных трековых полиэтилен-тэфталатных мембран и исследование их раздельных характеристик.

## 2. Материалы и методы

Для гидрофилизации поверхности микрофльтрационных полиэтилен-тэфталатных трековых мембран с диаметром пор 0,05 и 0,08 мкм были использованы олигомерные ПАВ - катионактивные и анионактивные уретановые бианкерные соединения (далее олигомерные БАС), гидрофобные гетероцепные макромолекулы которых имеют разветвленное строение; на концах макромолекулы БАС имеются: для катионных БАС – три пиридинийхлоридных группы -  $N^+C_5H_5(Cl^-)$ , а для анионных – три солевые группы  $-OSO_3K$  [7]. Молекулярная масса БАС – 4200 г/моль.

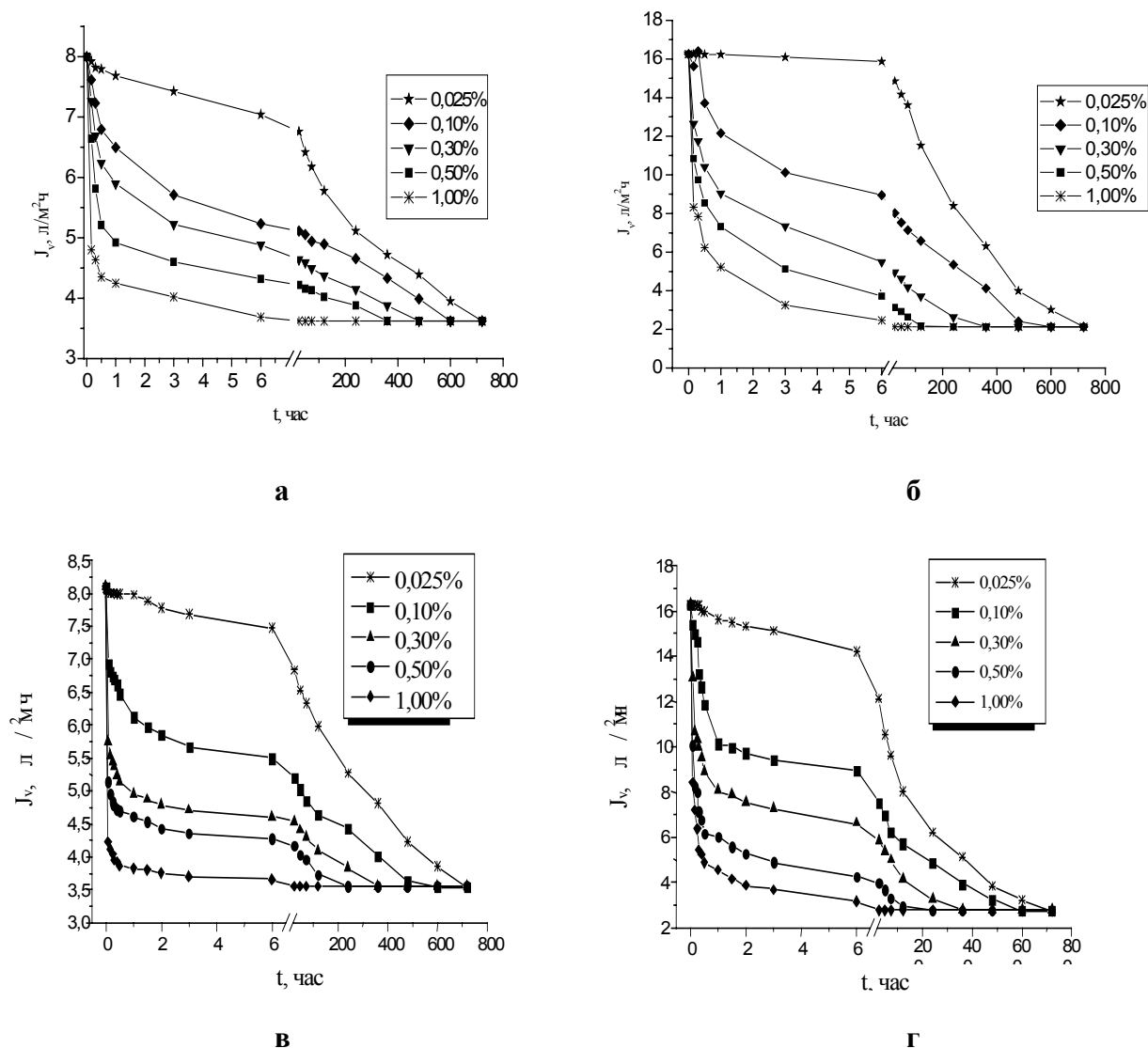
Для адсорбции БАС образцы трековых мембран площадью  $26,4 \times 10^{-4} \text{ м}^2$  выдерживали в водных растворах БАС с начальными концентрациями 0,025; 0,1; 0,3; 0,5 и 1 %. Указанные концентрации обусловлены необходимостью не превышать критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Продолжительность адсорбции составляла от 5 минут до 30 суток, объем модифицирующего раствора БАС составлял  $20 \text{ см}^3$ .

На протяжении адсорбционного модифицирования через определенные промежутки времени мембраны вынимали из растворов БАС, промывали дистиллированной водой и измеряли объемный поток деионизированной воды через мембрану. Количество БАС, адсорбированное на поверхности и в порах мембран, определяли путем измерения электропроводности растворов БАС до и после адсорбции с использованием кондуктометра HI 9032 (HANNA INSTRUMENTS). Селективность мембран, модифицированных анионактивными БАС, изучали по задержанию ионов  $SO_4^{2-}$  ( $K_2SO_4$ ), а для мембран, модифицированных катионактивными

ми БАС, - ионов  $Ca^{2+}$  ( $CaCl_2$ ) в растворах с концентрациями:  $1,0 \times 10^{-3}$ ,  $3,3 \times 10^{-3}$ ,  $1,0 \times 10^{-2}$  кмоль/м<sup>3</sup>. Эксперименты проводили с использованием ультрафльтрационной ячейки типа ФМ – 02 – 200, при давлении 0,05 МПа и скорости перемешивания 500 об/мин. Концентрацию электролитов в исходном растворе и фильтрате определяли с помощью пламенного фотометра ПАЖ – 3. С целью определения изменений селективности мембран по неионогенным веществам определяли коэффициент задержания полиэтиленгликолей (ПЭГ) с молекулярными массами 1500, 3000, 6000, 12000 и 35000 (водные растворы концентрацией  $3 \text{ кг/м}^3$ ), при этом сравнивали результаты исследований как на исходных, так и модифицированных мембранах. Концентрацию полиэтиленгликолей в исходном растворе и пермеате определяли на интерферометре ИТР – 2.

## 3. Результаты и их обсуждение

Известно [8], что адсорбция БАС на поверхности и в порах мембран приводит к уменьшению эффективного радиуса их пор, что в свою очередь приводит к падению величины объемного потока воды через мембрану. Таким образом, степень модифицирования мембраны бианкерным ПАВ можно охарактеризовать по изменению объемного потока воды через мембрану до и после сорбции БАС. Как видно из рис. 1, объемный поток воды через модифицированные мембраны уменьшается тем больше, чем продолжительнее был процесс модифицирования и чем большей была начальная концентрация БАС в растворе. Это характерно как для мембран, модифицированных анионактивными (рис. 1 а, 1 б), так и катионактивными БАС (рис. 1 в, 1 г). Установлено, что для мембран с размером пор 0,08 мкм (рис. 1 б, 1 г) падение объемного потока со временем модифицирования более значительное, чем для мембран с размером пор 0,05 мкм (рис. 1 а, 1 в).



**Рис. 1.** Зависимость величины объемного потока воды ( $J_v$ , л/м<sup>2</sup>·ч), через ПЭТФ трековую мембрану от продолжительности сорбции ( $t$ , час) из водных растворов анионоактивных БАС, с размером пор а) – 0,05 мкм, б) – 0,08 мкм, и катионоактивных БАС - с размером пор в) – 0,05 мкм, г) – 0,08 мкм.

Как видно из рисунка 1, объемный поток воды через все модифицированные мембраны уменьшается с увеличением времени сорбции БАС только до определенной величины и в последующем остается неизменным. Такой характер кривых может свидетельствовать о том, что происходит полное адсорбционное насыщение внешней поверхности и пор мембраны бианкерными ПАВ и в последующем адсорбция олигомера уже не происходит. Причем, чем выше концентрация исходного раствора, тем быстрее происходят процессы адсорбции. Так, при изучении адсорбции БАС из 1%-ного раствора полное адсорбционное насыщение (ста-

билизация объемного потока воды через мембрану со временем сорбции) происходит уже через 1 сутки адсорбции, тогда как при концентрации раствора БАС 0,025% - только через 30 суток.

Принимая во внимание такие факторы, как концентрацию и коллоидно-химическое состояние раствора БАС, время сорбции, изменения производительности и селективности модифицированных мембран со временем, можно сделать вывод, что оптимальной для модифицирования исследуемых трековых мембран является концентрация БАС 0,5 %.

**Таблица 1.** Зависимость электропроводности раствора БАС (Е, Ms) от массы сорбированного БАС (М, г/м<sup>2</sup>) и времени сорбции (τ, час) на ПЭТФ мембране с разным размером пор

τ, час	Концентрация водного раствора БАС 0,5 %							
	Анионоактивный				Катионоактивный			
	0,05 мкм		0,08 мкм		0,05 мкм		0,08 мкм	
	Е, Ms	М, г/м <sup>2</sup>	Е, Ms	М, г/м <sup>2</sup>	Е, Ms	М, г/м <sup>2</sup>	Е, Ms	М, г/м <sup>2</sup>
0	191,2	0	191,2	0	123,0	0	123,0	0
0,08	191,1	0,004	190,9	0,012	122,1	0,0198	122,4	0,0132
0,16	190,6	0,025	190,5	0,029	121,7	0,0286	122,0	0,0220
0,25	189,9	0,055	189,8	0,059	121,1	0,0418	121,6	0,0308
0,3	189,1	0,089	189,1	0,089	120,6	0,0528	121,1	0,0418
0,4	188,2	0,127	188,2	0,127	120,1	0,0638	120,5	0,0550
0,5	187,7	0,148	187,6	0,152	119,4	0,0792	119,3	0,0814
1	187,4	0,161	186,9	0,182	118,3	0,1034	117,4	0,1232
1,5	186,9	0,182	186,1	0,216	117,2	0,1276	115,7	0,1606
2	186,1	0,216	185,3	0,250	116,3	0,1474	112,3	0,2354
3	185,5	0,241	184,5	0,284	115,1	0,1738	111,4	0,2552
6	184,8	0,271	183,8	0,314	114,2	0,1936	110,1	0,2838
24	183,9	0,309	182,4	0,373	112,9	0,2222	108,3	0,3234
48	183,1	0,343	181,0	0,433	111,7	0,2486	107,4	0,3432
72	182,2	0,381	179,6	0,493	110,4	0,1275	106,1	0,3718
120	181,8	0,398	177,8	0,569	109,5	0,2948	105,3	0,3894
240	181,4	0,415	177,1	0,599	108,8	0,3102	104,1	0,4158
360	181,0	0,432	176,3	0,633	108,8	0,3102	104,1	0,4158
480	181,0	0,432	176,3	0,633	108,8	0,3102	104,1	0,4158
600	181,0	0,432	176,3	0,633	108,8	0,3102	104,1	0,4158
720	181,0	0,432	176,3	0,633	108,8	0,3102	104,1	0,4158

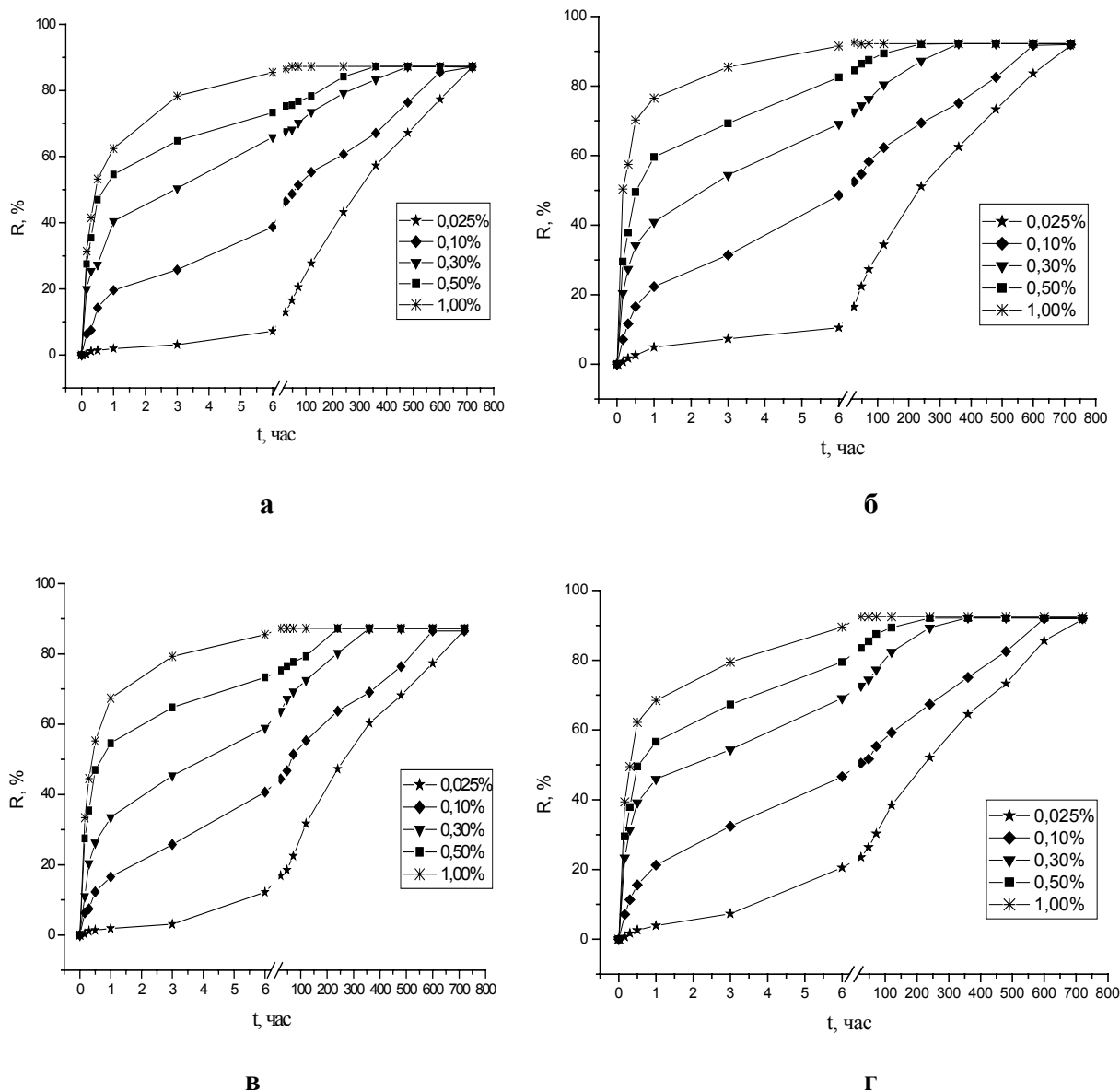
Это подтверждается и данными табл. 1 о количестве адсорбированного БАС в зависимости от продолжительности сорбции, рассчитанной по изменению электропроводности модифицирующих растворов БАС. Максимальное количество анионоактивного БАС, адсорбированного мембраной с диаметром пор 0,08 мкм, составляет 0,63 г/м<sup>2</sup>, а мембраной с диаметром пор 0,05 мкм – 0,43 г/м<sup>2</sup>. Тогда как катионоактивный БАС сорбируется мембраной с диаметром пор 0,08 мкм в количестве 0,41 г/м<sup>2</sup>, а мембраной с диаметром пор 0,05 мкм – 0,31 г/м<sup>2</sup>, что может быть связано с лучшей доступностью больших по размеру пор мембран для молекул БАС и меньшим влиянием электростатического отталкивания адсорбированных ПАВ на адсорбирующиеся.

Наличие ионогенных групп у БАС дает возможность предполагать существование значительного изменения разделительных свойств модифицированных мембран по отношению к

ионогенным веществам – таким, например, как низкомолекулярные электролиты.

Для подтверждения этого предположения было изучено селективное задержание SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - ионов (для мембран, модифицированных анионоактивным БАС) и Ca<sup>2+</sup> - ионов (для мембран, модифицированных катионоактивным БАС).

При этом фильтровали 1,0×10<sup>-3</sup>, 3,3×10<sup>-3</sup>, 1,0×10<sup>-2</sup> М растворы сульфата калия (1-2) и хлорида кальция (2-1) через модифицированные мембраны, поскольку задержание таких электролитов на заряженных мембранах может продемонстрировать проявление электрохимического механизма задержания. Очевидно, что чем больше величина заряда мембраны, тем лучше будут задерживаться SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - ионы, и соответственно, Ca<sup>2+</sup>-ионы для мембран, модифицированных катионоактивным БАС. При сопоставлении полученных данных показано, что при модифицировании мембран (начальная концентрация растворов БАС 0,025 %) задержание ионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и



**Рис. 2.** Зависимость коэффициента задержания от продолжительности сорбции ( $t$ , час) БАС из водных растворов для модифицированной анионоактивной БАС трековой мембраны ионов  $SO_4^{2-}$  при фильтрации растворов  $K_2SO_4$ ; размеры пор а - 0,05 мкм, б - 0,08 мкм и (для мембраны, модифицированной катионоактивной БАС) ионов  $Ca^{2+}$  при фильтрации растворов  $CaCl_2$  через ПЭТФ трековую мембрану с размером пор: в - 0,05 мкм, г - 0,08 мкм. Концентрация ионов  $1,0 \cdot 10^{-3}$  кмоль/м<sup>3</sup>.

$Ca^{2+}$  постепенно повышается с увеличением времени контакта раствора с мембранами (соответственно для модифицированных анионоактивными и катионоактивными БАС). Тогда как при начальной 1-% концентрации модифицирующих растворов наблюдается резкий скачок селективности (почти на 30 %) уже через 10 минут после начала контакта (рис. 2а, 2б, 2в, 2г).

Коэффициент задержания исследуемых электролитов на мембране с исходным диаметром пор 0,08 мкм выше, чем на мембране с ис-

ходным диаметром пор 0,05 мкм независимо от времени адсорбции. Это является дополнительным подтверждением существенного влияния концентрации БАС и размера пор мембран на процесс модифицирования. Как видно из табл. 2, с повышением концентрации электролита коэффициент задержания ионов  $Ca^{2+}$  уменьшается, что связано с явлением сжатия двойного электрического слоя под влиянием электрического поля диссоциированных ионов электролитов.

**Таблица 2.** Зависимость коэффициента задержания ионов кальция (R, %) при фильтрации растворов CaCl<sub>2</sub> через ПЭТФ трековую мембрану, модифицированную катионоативным БАС концентрацией 0,5 % (время модифицирования мембраны – 10 суток)

Концентрация водного раствора CaCl <sub>2</sub>											
1,0×10 <sup>-3</sup> кмоль/м <sup>3</sup>				3,3×10 <sup>-3</sup> кмоль/м <sup>3</sup>				1,1×10 <sup>-2</sup> кмоль/м <sup>3</sup>			
0,05 мкм		0,08 мкм		0,05 мкм		0,08 мкм		0,05 мкм		0,08 мкм	
I, л/м <sup>2</sup> час	R, %	I, л/м <sup>2</sup> час	R, %	I, л/м <sup>2</sup> час	R, %	I, л/м <sup>2</sup> час	R, %	I, л/м <sup>2</sup> час	R, %	I, л/м <sup>2</sup> час	R, %
3,516	87,2	2,134	92,1	3,509	67,2	2,129	72,6	3,505	59,8	2,124	65,6

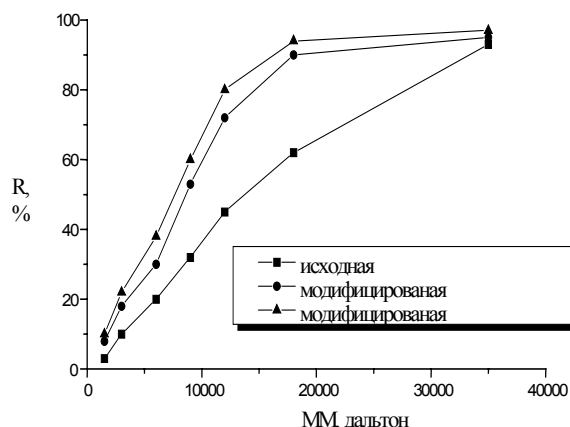
Таким образом, полученные данные свидетельствуют, что для модифицированной мембраны электрохимические взаимодействия вносят существенный вклад в задержание электролитов во всем диапазоне исследуемых концентраций. Модифицирование мембран приводит к падению их производительности по растворам CaCl<sub>2</sub> и K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, что связано с уменьшением эффективного радиуса пор модифицированных мембран, причем, как в случае объемного потока по дистиллированной воде, его падение тем больше, чем выше начальная концентрация БАС и чем продолжительнее процесс модифицирования.

Об изменении размеров пор мембран можно судить также по измерению коэффициента задержания низко- и высокомолекулярных веществ различной химической природы, таких, например, как полиэтиленгликолей с разными молекулярными массами. ПЭГ – это водорастворимые неионогенные вещества, которые обычно слабо адсорбируются на мембранах.

При их фильтрации отсутствуют электрохимические взаимодействия, а при малых концентрациях и рабочих давлениях практически не проявляется эффекты гелеобразования, деформации и ориентации макромолекулярных клубков [9].

На основе исследований разделительных свойств мембран по отношению к водным растворам ПЭГ были получены кривые молекулярно-массового задержания (ММЗ), что позволило определить cut-off мембран (рис.3), а также оценить их распределение пор по размерам. Было обнаружено, что при модифицировании мем-

бран происходит уменьшение их проницаемости и увеличение коэффициента задержания ПЭГ, а кривые ММЗ ПЭГ смещаются в сторону меньших молекулярных масс (рис.3). Причем, указанные эффекты тем выше, чем больше начальная концентрация БАС и продолжительность времени модифицирования образцов мембран.



**Рис. 3.** Кривые молекулярно-массового задержания ПЭГ мембранами с размером пор 0,05 мкм, модифицированных 0,5 % водным раствором БАС; время сорбции 10 суток

#### 4. Выводы

Модифицирование поверхности трековых мембран олигомерными бианкерными соединениями существенно изменяет их разделительные свойства (коэффициент задержания и проницаемость), что связано как с изменением размеров пор мембраны вследствие сорбции БАС, так и характера взаимодействия в системе "адсор-

бат-мембрана" в случае фильтрации водных растворов электролитов.

Работа по синтезу пористой системы трековых мембран и оценке их характеристик выполнена при финансовой поддержке Министерства промышленности, науки и технологий Российской Федерации.

### Литература

1. Lindau J. Adsorptive fouling of modified and unmodified commercial polymeric ultrafiltration membranes. // J. Membr. Sci. 160 (1999) 65-76.
2. Jonsson A. – S. and Jonsson B. The influence of non-ionic and ionic surfactants hydrophobic and hydrophilic ultrafiltration membranes. // J. Membr.Sci. 56 (1991) 49-76.
3. Даниленко Е.Е., Брык М.Т., Бурбан А.Ф., Трохименко А.Н., Сапон И.П. Разделительные свойства ультрафильтрационных полисульфоновых мембран, модифицированных олигомерными банкерными ПАВ. // Химия и технология воды. 1993. 15. № 11-12. С.779-780.
4. Даниленко Е.Е., Бурбан А.Ф., Цапюк Е.А. и др. Влияние модифицирования ультрафильтрационных мембран поверхностно-активными веществами на их разделительные свойства. // Химия и технология воды. 1991. 13. №3. С. 224-226.
5. Ione M.Yamazaki. A new generation of track etched membranes for microfiltration and ultrafiltration. Part I. Preparation and characterisation. // J. Membr. Sci. 118 (1996) 239-245.
6. Сапон И.П., Цапюк Е.А., Брык М.Т. Влияние неионогенного ПАВ на задержание хлорида калия ацетатцеллюлозными мембранами. // Коллоид. журн. 1991. 53. № 3. С.224-226.
7. 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 СССР. 1989. Т.306. № 2. С. 360-364.
8. Yazhen Xu and Rémi E. Lebrun. Investigation of the solute separation by charged nanofiltration membrane: effect of pH, ionic strength and solute type. // J. Membrane Sci. 158 (1999) 93-104.
9. Sangyoun Lee. Determination of membrane pore size distribution using the fractional rejection of nonionic and charged macromolecules. // J. Membr. Sci. 201 (2002) 191-201.