

Г. В. Яцульчак, Ю. Я. Мельник, М. Г. Комишна
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра хімічної технології переробки пластмас

КОМПОЗИЦІЙНІ МЕМБРАНИ З ГЕТЕРОШАРОМ НА ОСНОВІ СУМІШЕЙ ПОЛІАМІД - ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОН

© Яцульчак Г. В., Мельник Ю. Я., Комишна М. Г., 2016

Синтезовано композиційні мембрани з (ультра)тонким гетерошаром на основі сумішей ПА-6–ПВП. Підтверджено ефективність модифікування структури гідрогелів на основі рідкоструктурованих кополімерів ГЕМА–ПВП осадженням тонких полімерних плівок із розчинів, що дає змогу формувати на їхній поверхні зміцнені структуровані шари. Визначено фізико-механічні властивості і солепроникність одержаних композиційних мембран. Встановлено, що варіюванням композиційних складів гідрогелевого і модифікувального шарів і умов формування композиційних мембран можна направлено регулювати їхні фізико-механічні і транспортні характеристики.

Ключові слова: композиційні мембрани, гідрогелі, поліамід-6, полівінілпіролідон, субфаза, (ультра)тонкий шар.

G. V. Yatsulchak, Yu. Ya. Melnyk, M. G. Komyshna

COMPOSITE MEMBRANE WITH HETERO-LAYER BASED ON POLYAMIDE – POLYVINYLPIRROLIDONE BLENDS

© Yatsulchak G. V., Melnyk Yu. Ya., Komyshna M. G., 2016

The composite membranes with a thin hetero-layer based on PA-6-PVP blends were synthesized. Effectiveness of modifying of the hydrogels structure based on cross-linked HEMA-PVP co-polymers by sedimentation of thin polyamide films from the solutions, allowing form on its surface of hardened structured layers was confirmed. The physical, mechanical properties and salt penetration of derived composite membranes were defined. It was determined that the composition variation of hydrogel and modification layers and the formation conditions of composite membranes allows the directed adjusting of its physical, mechanical and transport properties.

Key words: composition membranes, hydrogels, polyamide-6, polyvinylpyrrolidone, subphase, (ultra)thin layer.

Постановка проблеми. Створення композиційних полімерних мембран забезпечується переважно переробленням концентрованих розчинів полімерів сухо-мокрим або мокрим методами, які широко використовуються в усіх промислових технологіях одержання мікро-, ультрафільтраційних та зворотноосмотичних мембран. Науковою основою цих методів є уявлення про фазовий стан та фазовий розпад розчинів полімерів із утворенням коагуляційних структур.

Формування композиційних полімерних мембран пов'язане принаймні з двома технологічними процесами: виготовленням пористої основи та нанесенням на неї тонкого селективного шару [1, 2]. За останні десятиліття було створено широкий асортимент композиційних полімерних мікро- та ультрафільтраційні мембран з асиметричною пористою структурою, які знайшли застосування для очищення води від колоїдів, розчинених органічних речовин із доволі високою молекулярною масою, синтетичних та природних полімерів.

Проте традиційні інверсійно-коагуляційні методи формування композиційних мембран із концентрованих полімерних розчинів мають низку суттєвих недоліків, що стосуються як технології виготовлення мембран, так і їх структури та роздільної здатності. До недоліків структури і властивостей асиметричних полімерних мембран, одержуваних за інверсійно-коагуляційною технологією, належать: недостатньо чітко виражена асиметричність пористої структури (що значно

знижує їх роздільну здатність), низькі фізико-механічні властивості мембран, що є наслідком принципової неможливості поєднання усіх цих властивостей в одному полімерному матеріалі.

Вказані недоліки значно меншою мірою проявлятимуть себе при одержанні композиційних мембран із (ультра)тонким гетерошаром, нанесеним на пористу мембрану-підкладку.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Сучасні дослідження та розробки в галузі полімерних і мембранних технологій зосереджені на інноваціях, які дають можливість вдосконалити властивості відомих синтетичних мембран. Провідне місце у цих дослідженнях посідає одержання новітніх композиційних або гібридних мембран із функціональними полімерними гідрогелями. Полімерні гідрогелі належать до одного із найцікавіших станів полімеру з багатьма відомими і ще більшою кількістю мало досліджених перспективних властивостей. Поєднання за допомогою відповідного способу модифікування властивостей м'яких полімерних гідрогелів і жорстких полімерних мембран дає можливість на практиці застосувати функціональність цих об'єктів в абсолютно унікальний спосіб. Поєднання їх в одному матеріалі зумовлює величезну кількість варіацій майбутніх композиційних систем. Особливості останніх визначатимуться природою, структурою та складом гідрогелю (основи) і пористою структурою жорсткої мембрани, а також характером їх взаємодії (розподілом тонкого полімерного шару на поверхні та у порах гідрогелевої мембрани, фізико-хімічними процесами заповнення пор і закріплення полімерних ланцюгів на поверхні). Взаємодія всіх цих чинників дає можливість отримати велику кількість повністю відмінних одна від однієї композиційних мембранних систем із абсолютно різними можливостями практичного використання, серед яких: біомедичні інженерія і технології, біокаталітичні властивості, контрольоване вивільнення речовин і очищення [3–5].

Одним із найпродуктивніших напрямків розвитку полімерних мембран є створення композиційних мембран гетерогенної структури. У таких мембранах пористі підкладки можна розглядати як модифіковані тонкими та надтонкими шарами пористого синтетичного матеріалу. Нанесення тонких полімерних плівок осадженням з розчинів є ефективним методом модифікування поверхні полімерних мембран, що дозволяє розглядати цю технологію як перспективну для створення мембран спеціального призначення.

Для поверхневого модифікування мембран тонкими гетерошарами використовують багатокомпонентні полімерні розчини [1, 6]. Метод осадження плівок із розчинів дає змогу формувати тонкі плівки з визначеною структурою, рівномірні за товщиною і розподілом функціональних груп, а також у широких межах варіювати як якісний, так і кількісний склад модифікувального шару, при цьому надаючи композиційним мембранам додаткових спеціальних властивостей.

Мета роботи. Дослідити взаємозв'язок між композиційними складами й умовами формування композиційних мембран на основі рідкоструктурованих кополімерів гідроксіетилметакрилату (ГЕМА) з полівінілпіролідом (ПВП), які модифіковані тонкими плівками на основі полімерних сумішей ПА-6–ПВП із поверхні субфази та їхніми експлуатаційними властивостями.

Матеріали та методи досліджень. Як основу для формування композиційних мембран біомедичного призначення використовували гідрогелеві плівкові мембрани, одержані ініційованою персульфатом калію [ПСК] полімеризацією композицій на основі водних розчинів ГЕМА і ПВП [7]. Для формування тонкого модифікувального шару використовували розчини полімерних сумішей поліаміду 6 (ПА-6) та ПВП у розчиннику, що складався з мурашиної кислоти (НСООН) із додаванням води. Для досліджень використовували ПА-6 торгової марки Tarnamid-27 і ПВП із молекулярною масою 12000 (ТУ 64-9-03-86).

З метою встановлення взаємозв'язку між міцністю та проникністю синтезованих мембран із їх композиційним складом і умовами формування варіювали низку параметрів за сталості решти.

а) варіювання складу гідрогелю мембрани-підкладки.

Для синтезу гідрогелевих мембран використовували композиції на основі розчинів ГЕМА–ПВП у дистильованій воді і у суміші вода – поліетиленгліколь (ПЕГ-400).

б) варіювання складу полімерної суміші ПА-6–ПВП у модифікувальному розчині.

Модифікувальні розчини готували розчиненням у 80 % водному розчині мурашиної кислоти полімерних сумішей ПА-6–ПВП із співвідношеннями 99:1, 99:2 і 95:5 % мас.

Наносили тонкий гетерошар на поверхню гідрогелевих мембран контактним методом за допомогою спеціальної установки [8]. Для цього приготовані модифікувальні розчини на основі сумішей ПА-6–ПВП у 80 % водному розчині мурашиної кислоти (НСООН) наносили на поверхню рідної органічної фази (субфази), яка складалася з бінарної суміші тетрахлорметану (CCl_4) і циклогексану (C_6H_{12}) у співвідношенні 60:40 об. % і при контакті з гідрогелевою плівкою шар модифікувального розчину осаджувався на високогідрофільній поверхні гідрогелю. Упарювання розчинника з модифікувального розчину проводили у сухоповітряному термостаті за температури 353 К протягом 15 хв. Одержані композиційні плівки гідратували протягом 12 год до рівноважно набряклого стану.

Товщину плівок вимірювали за допомогою індикаторного товщиноміра ТР 10–60 із точністю $\pm 0,01$ мм. Фізико-механічні властивості синтезованих плівкових мембран у гідратованому стані визначали методом прориву плівки, закріпленої в кільцеподібному затискачі, під дією штиревого індентора з використанням розривної машини “Kimura” типу 050/RT-6010 із швидкістю деформування зразка 25 мм/хв. за розробленою методикою [7].

Проникність синтезованих мембран для води та розчинених в ній модельних речовин без прикладення зовнішнього тиску вимірювали, використовуючи метод осмосу, за методикою, запропонованою Карелінім [9]. Осмос – однобічна дифузія через напівпроникну перегородку (мембрану), яка відокремлює розчин від чистого розчинника або розчину меншої концентрації. Цей процес зумовлений прагненням системи до термодинамічної рівноваги і вирівнювання концентрацій розчину з обох боків мембрани. Він відіграє важливу роль у фізіологічних процесах, використовується під час дослідження полімерів, біологічних структур. Оскільки осмос процес статичний і довготривалий, як модельний був вибраний 4% водний розчин натрію хлориду, що дозволило спостерігати чітку залежність проникності синтезованих композиційних мембран за досить короткий проміжок часу.

Кількість солі, яка проникала крізь мембрану, визначали за результатами вимірювань електропровідності дистильованої води, в яку крізь мембрану проникли йони електроліту (солі). Вимірювали електропровідність за допомогою кондуктометра-солеміра типу DIST-1. Через визначені проміжки часу фіксували покази за шкалою приладу. Попередньо калібрували солемір за водними розчинами солей відомих концентрацій і отримували калібрувальні графіки залежності опору, величини оберненої до електропровідності розчину від концентрації солі, що в ньому міститься (рис. 1). Вимірявши електропровідність розчину, за калібрувальним графіком визначали кількість солі, яка проникла крізь досліджувану мембрану.

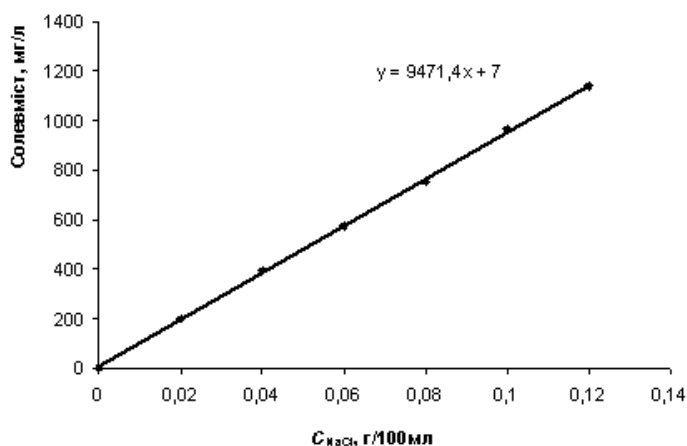


Рис. 1. Калібрувальний графік залежності солевмісту від концентрації натрію хлориду (C_{NaCl})

Із отриманих даних розраховували відношення G/S , де G – кількість моль солі, яка проникла крізь мембрану за певний час, S – ефективна площа мембрани. Отримані експериментальні дані використовували для побудови графіків кінетики осмотичної проникності синтезованих композиційних мембран.

Результати досліджень та їх обговорення. Технологія виготовлення композиційних плівкових мембран нанесенням шару з розчинів полімерів на пористі підкладки істотно не відрізняється від процесу формування звичайних безпідкладкових мембран. У випадку формування композиційних мембран велике значення має вибір підкладки, що містить два основні параметри: заданий розмір пор із достатньо вузьким розподілом їх за розмірами і адгезійна активність нанесеного полімерного шару до підкладки. Формування композиційних мембран гетерогенної структури нанесенням (ультра)тонких полімерних плівок з їхніх розчинів дає змогу поліпшити їх міцнісні характеристики і продуктивність (завдяки зниженню товщини), зменшити витрати полімеру і розчинника, одержати мембрани складної конфігурації з бездефектним тонким розділювальним шаром. Такі плівки можна одержати з розчинів полімерів, нанесених будь-яким із відомих способів отримання багатошарових матеріалів: із використанням філь'єр, валиків, розпилювання розчину, занурення пористої підкладки в розчин полімеру та ін. [1, 9].

Доступним, технологічно і конструкційно простим і водночас ефективним є метод занурення пористої підкладки у полімерний розчин або дотикання до поверхні. Цей спосіб є ефективним для модифікування промислових мембран і дає змогу формувати тонкі селективні бездефектні шари, зокрема на підкладках складної форми.

Типовий технологічний процес нанесення на підкладку полімерних плівок з розчинів полімерів містить такі основні стадії: розчинення полімеру; підготовка розчину полімеру до формування (введення доданків, фільтрування, дегазація, коректування концентрації і складу розчину і т. п.); формування плівки з розчину полімеру; промивання сформованої композиційної плівки від залишків розчинника; дифектоскопування і пакування.

Попередньо синтезували гідрогелеві мембрани на основі рідкоструктурованих (ко)полімерів гідроксіетилметакрилату і полівінілпіролідону, які характеризуються високою біологічною сумісністю і регульованими дифузійно-транспортними характеристиками [7]. На їхню поверхню контактним методом із поверхні інертної рідкої органічної фази, яка складалася із суміші тетрахлоретану і циклогексану, наносили модифікувальний розчин на основі сумішей ПА-6–ПВП, які попередньо розчиняли у 80 % водному розчині мурашиної кислоти. Так, було сформовано високогідрофільні композиційні мембрани на основі рідкоструктурованих кополімерів ГЕМА–ПВП із зміцненим проникним (ультра)тонким поліамідним шаром.

Досліджено міцнісні характеристики синтезованих композиційних мембран, сформованих нанесенням модифікувальних розчинів із поверхні субфази. Встановлено, що композиційні мембрани, які модифіковані полімерною сумішшю ПА-6:ПВП = 99:1, мають нижчі міцнісні характеристики порівняно з немодифікованими гідрогелевими мембранами, як у випадку гідрогелів ГЕМА–ПВП, так і ГЕМА–ПВП–ПЕГ-400 (табл. 1). Проте із збільшенням вмісту ПВП у модифікувальному розчині зростають міцність і еластичність (відносне видовження при прориві) композиційних мембран, а найвищі міцнісні характеристики отримала композиційна плівка при використанні суміші ПА-6–ПВП = 95:5 % мас. (табл. 1, п. 4), що свідчить про доцільність використання таких модифікаційних розчинів.

Виконані дослідження свідчать, що введення до складу гідрогелевих мембран на основі рідкоструктурованих кополімерів ГЕМА–ПВП поліетиленгліколю не викликає значних змін міцнісних характеристик композиційних мембран, що дає змогу розширити спектр їх застосування у біомедичних цілях, оскільки це дозволить вводити до їхнього складу ширше коло лікарських препаратів.

Встановлено, що міцність синтезованих композиційних мембран залежить від складу композиційного складу гідрогелів і модифікувальних сумішей. Перспективність запропонованого методу полягає у заміні принципу нанесення поверхневого шару зануренням підкладки на

безпосереднє контактування поверхні гідрогелю з тонким шаром модифікувального розчину з керованим часом. За такого методу осаджена ультратонка плівка міцно утримується на поверхні гідрогелю внаслідок фізичної взаємодії споріднених полімерів підкладки і поверхневого модифікувального шару.

Таблиця 1

Фізико-механічні властивості композиційних мембран
(ГЕМА:ПВП:розчинник = 4:1:5 мас. ч.; [ПСК] = 0,5 % мас.; $C_{\text{ПА-6-ПВП}} = 1$ % мас.; $d = 0,35$ мм)

№ з/п	Склад розчинника, мас. ч.		Склад модифікувальної полімерної суміші, мас. %		Міцність при прориві, $\sigma_{\text{пр}}$, МПа	Відносне видовження при прориві, $\varepsilon_{\text{пр}}$, %
	H ₂ O	ПЕГ-400	ПА-6	ПВП		
1	5	–	–	–	0,83	65
2	5	–	99	1	0,66	55
3	5	–	98	2	0,89	69
4	5	–	95	5	1,12	87
5	2,5	2,5	–	–	0,94	66
6	2,5	2,5	99	1	0,70	61

Встановлено, що осмотична проникність синтезованих композиційних мембран для натрію хлориду дещо знижується внаслідок модифікування поліамідними плівками (рис. 2), але це зниження не є критичним. Також встановлено, що у випадку використання модифікувальних сумішей із вищим вмістом ПВП проникність мембран зростає. Досліджено вплив складу гідрогелю на осмотичну проникність мембран. Встановлено, що з введенням до складу гідрогелевих мембран ПЕГ-400 їх осмотична проникність знижується порівняно з мембранами на основі кополімерів ГЕМА–ПВП (рис. 3). Водночас, композиційні ПЕГ-вмісні мембрани відзначаються вищою осмотичною проникністю, ніж мембрани на основі кополімерів ГЕМА–ПВП.

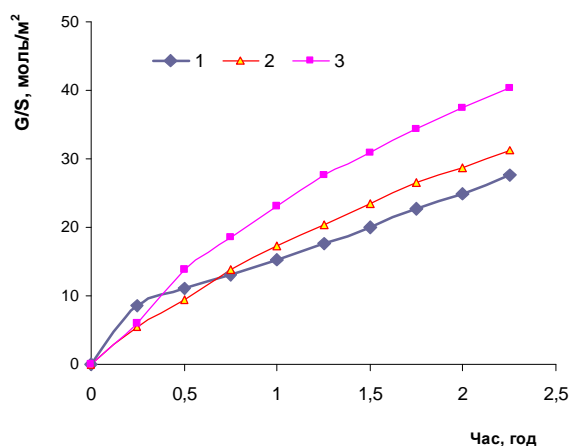


Рис. 2. Кінетичні криві осмотичної проникності композиційних мембран для натрію хлориду
 $C_{\text{NaCl}} = 4$ % мас.; $d = 0,35$ мм; гідрогель: ГЕМА:ПВП:H₂O = 4:1:5 мас. ч.; модифікувальна суміш ПА-6:ПВП, мас. %: 1 – 99:1; 2 – 95:5, $C_{\text{ПА-6-ПВП}} = 1$ мас. %; 3 – не модифікована гідрогелева мембрана

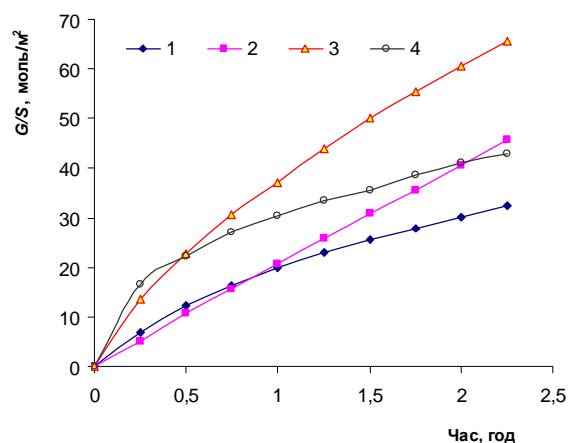


Рис. 3. Кінетичні криві осмотичної проникності композиційних мембран для натрію хлориду.
 $C_{\text{NaCl}} = 4$ % мас.; $d = 0,35$ мм; гідрогель: ГЕМА:ПВП:розчинник = 4:1:5 мас. ч.; розчинник, % мас.: 1, 3 – H₂O = 100; 2, 4 – H₂O:ПЕГ-400 = 50:50; 1, 4 – модифікувальна суміш ПА-6:ПВП = 99:1 % мас., $C_{\text{ПА-6-ПВП}} = 1$ % мас.; 2, 3 – не модифіковані гідрогелеві мембрани

Отже, за отриманими результатами можна зробити висновок, що композиційні мембрани, модифіковані поліамідними плівками з поверхні субфази на основі сумішей тетрахлорметилену і циклогексану, відзначаються дещо меншою осмотичною проникністю для натрію хлориду порівняно з немодифікованими гідрогелевими мембранами. Встановлено, що збільшення частки ПВП у модифікувальній суміші ПА-6–ПВП приводить до зростання проникності композиційних мембран. Також виявлено, що введення до складу гідрогелевих мембран ПЕГ-400 незначно знижує їх осмотичну проникність, а у випадку одержання на їх основі композиційних гідрогель-поліамідних мембран проникність натрію хлориду в процесі осмосу навіть дещо вища, ніж у випадку композиційних мембран на основі кополімерів ГЕМА–ПВП.

Висновки. Синтезовано композиційні гідрогелеві мембрани, основою яких є рідко-структуровані кополімери ГЕМА–ПВП, які модифіковані тонкими поліамідними плівками на основі сумішей ПА-6–ПВП із їх розчинів у мурашиній кислоті з водою. Досліджено взаємозв'язок між композиційними складами гідрогелевих мембран-підкладок і модифікувальних сумішей і фізико-механічними властивостями та проникністю синтезованих композиційних мембран. Результати досліджень свідчать, що метод осадження тонких поліамідних плівок із розчинів є ефективним для модифікування структури гідрогелевих мембран на основі кополімерів ГЕМА–ПВП, що дає змогу формувати на їх поверхні (ультра)тонкі проникні полімерні гетерошари. Варіювання складу гідрогелевого та модифікувального шарів дозволяють направлено регулювати фізико-механічні і мембранні характеристики синтезованих композиційних полімерних мембран.

1. Мулдер М. Введение в мембранную технологию: пер. с англ. – М.: Мир, 1999. – 513 с.
2. Осадченко С. В., Межуев Я. О., Коршак Ю. В., Шильман М. И. Новые композиционные мембраны с селективным слоем на основе системы полианилин – поли-(N-винилпирролидон) // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. – 2013. – № 2 (1). – С. 79–85.
3. Pastoor K. J., Rice C. V. Anion effects on the phase transition of N-isopropylacrylamide hydrogels // Journal of Polymeric Science. – 2012. – Vol. 50. – P. 1374–1382.
4. Adrus N., M. Ulbricht M. Novel hydrogel pore-filled composite membranes with tunable and temperature-responsive size-selectivity // Journal of Materials Chemistry. – 2012. – Vol. 22. – P. 3088–3098.
5. Yang Q., Adrus N., Tomicki, Ulbricht M. Composites of functional polymeric hydrogels and porous membranes // Journal of Materials Chemistry. – 2010. – Vol. 21. – P. 2783–2811.
6. Волков В. В., Бильдюкевич А. В., Филиппов А. Н. и др. Композиционные полуволоконные мембраны с диффузионными слоями из политриметилсилилпропина // Труды Нижегородского ГТУ им. П. Е. Алексеева. – 2012. – № 4 (97). – С. 208–286.
7. Suberlyak O., Melnyk Yu., Skorokhoda V. Regularities of Preparation and Properties of Hydrogel Membranes // Materials Science. – 2015. – Vol. 50, No. 6. – P. 889–896.
8. Яцульчак Г. В., Мельник Ю. Я., Цвик В. Р., Суберляк О. В. Метод формування композиційних мембран на основі гідрогелевих плівок // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2015. – № 812. – С. 399–403.
9. Дубяга В. П., Перепечкин Л. П., Кпаталевский Е. Е. Полимерные мембраны. – М.: Химия, 1981. – 232 с.