

Ю. Я. Мельник, Н. М. Баран, Г. В. Яцульчак, М. Г. Комишна
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас,

ФОРМУВАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОЛІАМІД-ГІДРОГЕЛЕВИХ МЕМБРАН

© Мельник Ю. Я., Баран Н. М., Яцульчак Г. В., Комишна М. Г., 2017

Розроблено методику одержання композиційних полімерних мембран модифікуванням поверхні гідрогелів тонким шаром полімеру. Підібрані склади і синтезовані ультратонкі плівкові мембрани з сумішшю ПА-6/ПВП методом “сухого формування” з розчину. Одержано композиційні полімерні мембрани на основі рідкоструктурованих кополімерів ГЕМА/ПВП, які зміцнені нанощаром ПА-6/ПВП і досліджені їх експлуатаційні характеристики. Встановлено, що варіювання складами гідрогелевого і модифікувального шарів і режимами формування композиційних мембран можна направлено регулювати їхню міцність і проникність.

Ключові слова: композиційні мембрани, гідрогель, 2-гідроксіетилметакрилат, полівінілпіролідон, поліамід-6.

Yu. Ya. Melnyk, N. M. Baran, H. V. Yaculchak, M. H. Komyshna

FORMATION AND PROPERTIES OF COMPOSITE POLYAMIDE-HYDROGEL MEMBRANES

© Melnyk Yu. Ya., Baran N. M., Yaculchak H. V., Komyshna M. H., 2017

A method for obtaining of composite polymer membranes by surface hydrogels modification with thin layer of polymer was developed. The compositions were selected and ultra-thin film membranes from PA-6/PVP blends via “dry forming” from solution were synthesized. Composite polymer membranes based on rarely structured HEMA/PVP copolymers which were strengthened with PA-6/PVP nano-layer were obtained and their operational features were researched. It was found that composition variation by hydrogel and modification layers and also modes of forming can be directed adjust its strength and permeability.

Key words: composite membranes, hydrogel, 2-hydroxyethylmethacrylate, polyvinylpyrrolidone, polyamide-6.

Постановка проблеми та аналіз останніх досліджень. Одним з пріоритетних напрямків мембранології є розвиток і вдосконалення принципу асиметричності пористої структури і формування полімерних композиційних мембран. Науковий і практичний інтерес до синтетичних, передусім полімерних, мембран став швидко зростати з початку 1960-х років, коли Лоеб і Суріраджан одержали і дослідили перші асиметричні мембрани з ацетату целюлози [1]. Завдяки асиметричній структурі забезпечується поєднання двох протилежних вимог до мембран: висока продуктивність і максимальна затримувальна здатність.

Полімерні гідрогелі є гідрофільними зшитими макромолекулярними системами, які здатні утримувати значні кількості води. При цьому вони зберігають властивості, які притаманні твердим тілам (певна форма, механічні модулі, що характеризують властивості матеріалу за деформацій розтягування і зсуву). Таке поєднання властивостей гідрогелів зумовлює широкий діапазон їхнього

застосування – від технічних сфер (сорбенти, газорозділювальні і йонообмінні мембрани) до харчової промисловості і медицини (структуруювачі харчових продуктів, носії лікарських засобів, замітники біологічних тканин, матеріали для м'яких контактних лінз тощо) [2]. Поява нових сфер застосування полімерних гідрогелів висуває нові вимоги до їх властивостей. Останнім часом зріс інтерес до полімерних гідрогелевих матеріалів, які поряд з гідрофільними і дифузійно-транспортними властивостями мають високу механічну міцність у гідратованому стані. Поєднання в одному матеріалі цих властивостей дає змогу створювати унікальні полімерні вироби, наприклад, м'які контактні лінзи з високою киснепроникністю, носії нерозчинних у воді лікарських засобів, сорбенти, здатні поглинати як гідрофільні, так і гідрофобні речовини, нові мембранні матеріали тощо. Це може бути досягнуто за допомогою отримання принципово нових матеріалів – композиційних гідрогелів, що містять принаймні два компоненти, кожен із яких виконує певні функції [3].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Формування композиційних полімерних мембран пов'язане з двома технологічними процесами: виготовленням пористої підкладки та нанесенням на неї тонкого дрібнопористого селективного шару [1, 4]. За останні десятиліття був створений широкий асортимент композиційних полімерних мембран, придатних для очищення та опріснення природних і стічних промислових вод, а також різноманітних технологічних розчинів. Мікро- та ультрафільтраційні мембрани з асиметричною пористою структурою використовуються для очищення води від колоїдів, розчинених органічних речовин із доволі великою молекулярною масою, синтетичних та природних полімерів тощо.

Проте традиційні інверсійно-коагуляційні методи формування композиційних мембран із концентрованих полімерних розчинів мають багато істотних недоліків, що стосуються як технології виготовлення мембран, так і їх структури та властивостей здатності. До таких недоліків належать не чітко виражена асиметричність пористої структури (що значно знижує їх розділювальну здатність) та низькі фізико-механічні властивості мембран.

Вказані недоліки меншою мірою проявлятимуть себе під час одержання композиційних мембран з асиметричною структурою, у яких щільний поверхневий шар нанесений на пористу мембрану-підкладку. Ці два шари виготовляють з різних полімерних матеріалів. Досягненням у технології композиційних мембран є те, що кожен такий шар може бути оптимізований для отримання необхідних експлуатаційних властивостей мембрани. Поверхневий шар у композиційних мембранах може бути виготовлений з матеріалу (наприклад, еластомеру), з яким важко маніпулювати у межах методу інверсії фаз, наприклад, при осадженні за допомогою занурення.

Цей прийом дає змогу застосовувати доволі просту методику, яка використовується для формування композиційних мембран з дуже тонким, але щільним поверхневим шаром. Її принцип дії показаний схематично на рис. 1. У цьому разі плівкова мембрана-підкладка занурюються у спеціальний розчин, що містить полімер, олігомер або мономер. Нанесення полімерних плівкових покриттів методом витягування з розчину (dip-coating) – традиційна методика модифікування твердої поверхні ультратонкими покриттями [5, 6].

Для одержання композиційних полімерних мембран використовують метод модифікування їх поверхні тонким шаром іншого полімеру. Метод полягає у нанесенні розчину полімеру на поверхню напівпроникної мембрани-підкладки [7, 8]. Внаслідок дифузії розчину у поверхневий шар відбувається осадження полімеру модифікатора розчинником, який міститься у підкладці.

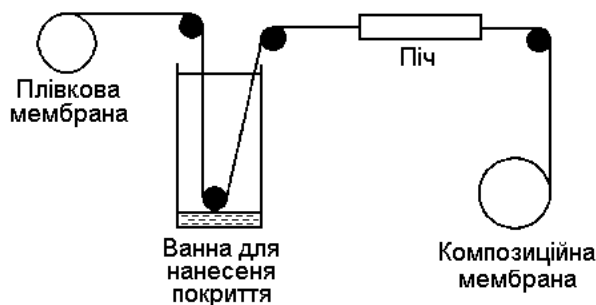


Рис. 1. Схема нанесення тонкого шару покриття під час занурення [4]

Перспективним для модифікування полімерних гідрогелів є розчини на основі аліфатичних поліамідів. Плівки, сформовані з них, характеризуються гідрофільними властивостями та підвищеними міцнісними характеристиками. У [9, 10] встановлено добру сумісність поліаміду-6 (ПА-6) з ПВП.

Мета роботи – одержати композиційні гідрогелеві мембрани на основі рідкоструктурованих кополімерів ГЕМА/ПВП, які зміцнені наношаром з полімерних сумішей ПА-6/ПВП та дослідити їхні фізико-механічні та дифузійні властивості.

Виклад основного матеріалу з обговоренням результатів досліджень. Для досліджень використовували ГЕМА торгової марки Bisomer® (США), очищений перегонкою у вакуумі (залишковий тиск 130 Н/м^2 , $T_{\text{кип}}=351 \text{ К}$); ПВП із молекулярною масою $12 \cdot 10^3$ (ТУ 64-9-03–86) і $360 \cdot 10^3$ K90 AppliChem GmbH (Німеччина); калію персульфат (ПСК) кваліфікації “ч.д.а.” згідно з ГОСТ 4146, очищений дворазовою перекристалізацією з водного розчину; гліцерин кваліфікації “ч.д.а.” згідно з ГОСТ 6259; поліамід ПА-6 торгової марки Tarnamid-27 (Польща), мурашину кислоту 90 % кваліфікації “ч.” згідно з ГОСТ 5848.

З метою одержання гідрогелевих плівкових мембран розчиняли мономер-полімерні композиції у водному або водно-гліцериновому середовищі. Полімеризацію здійснювали за ініціювання персульфатом калію у спеціально виготовлених формах із силікатного скла. Отримані гідрогелеві плівки промивали у дистильованій воді протягом 24 год для повного видалення непрореагованого мономера і зберігали у гідратованому стані.

Для формування ультратонких поліамідних мембран використовували розчини полімерних сумішей поліаміду 6 (ПА-6) та ПВП у суміші мурашиної кислоти (НСООН) та води. Одностороннє нанесення тонкого поліамідного полімерного шару на поверхню гідрогелевих плівок здійснювали методом їх витягування з модифікованого розчину (dip-coating) із подальшим випаровуванням розчинника за температури $75 \dots 80 \text{ }^\circ\text{C}$. Цей метод особливо придатний для нанесення тонких полімерних плівок з одночасним осадженням у поєднанні з витягуванням із розчину.

Товщину синтезованих плівкових мембран вимірювали за допомогою індикаторного товщиноміра ТР 10–60 із точністю $\pm 0,01 \text{ мм}$. Фізико-механічні властивості у гідратованому стані визначали методом прориву плівки штиревим індентором з використанням розривної машини “Kimura” 050/RT-6010; швидкість деформування зразка – 25 мм/хв , методика досліджень описана в [11]. Проникність синтезованих мембран на основі сумішей ПА-6/ПВП для солей у динамічному режимі діалізу досліджували за методикою, описаною у [12].

Результати досліджень та їх обговорення. Дослідженнями встановлено взаємозв’язок між композиційним складом, природою розчинника і властивостями гідрогелевих мембран-підкладок, призначених для формування композиційних мембран (табл. 1).

Одержані результати засвідчили чітку закономірність: за зменшення кількості ПВП у складі гідрогелевої мембрани міцність її зростає; додавання гліцерину тільки посилює цей ефект.

Таблиця 1

Залежність міцності і проникності гідрогелевої мембрани-підкладки від складу гідрогелю та природи розчинника

| № з/п | Склад гідрогелю, % мас. | | | | Міцність під час прориву, S_p , МПа | Коефіцієнт осмотичної солепроникності, a_{NaCl} , моль/($\text{м}^2 \cdot \text{год}$) |
|-------|-------------------------|-----|------------------|----------|---------------------------------------|---|
| | ГЕМА | ПВП | H ₂ O | гліцерин | | |
| 1 | 42 | 18 | 40 | – | 0,64 | 5,28 |
| 2 | 48 | 12 | 40 | – | 0,68 | 3,40 |
| 3 | 48 | 12 | 33 | 7 | 0,92 | 4,89 |
| 4 | 54 | 6 | 40 | – | 1,02 | 3,85 |

Розроблення основ технології формування тонких плівок мембранного типу на основі сумішей нового складу – поліаміду як полімеру з високою міцністю і ПВП визначає науковий та практичний інтерес досліджень. Для приготування формувальних розчинів використовували концентровані водні розчини мурашиної кислоти. Особливістю поліамідів є те, що з їх розчинів можна отримати плівки [1].

З одержаних результатів бачимо, що із збільшенням вмісту ПВП у полімерній суміші знижується ефективність (f) і зростає ступінь (P) фізичного зв'язування ПВП у флуктуаційній сітці (табл. 2).

Таблиця 2

Вплив складу полімерної суміші на основі ПА-6/ПВП на ефективність (f) та частку (P) фізичного зв'язування ПВП (ПА-6/ПВП:НСООН:Н₂O = 7,2:78:14,8 % мас., C_{НСООН} = 84 % мас.)

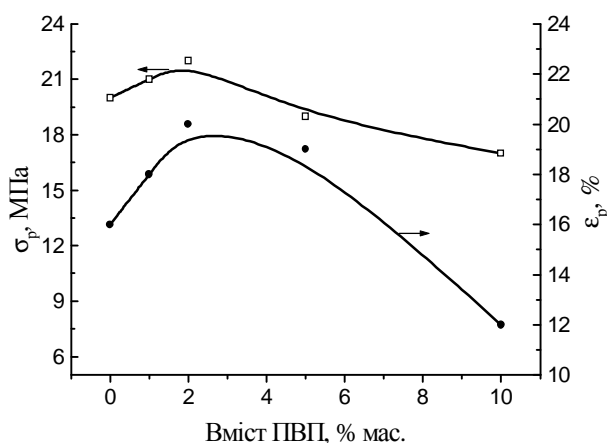
| № з/п | Склад полімерної суміші, % мас. | | f , % | P , % |
|-------|---------------------------------|-----|-------------|-------------|
| | ПА-6 | ПВП | | |
| 1 | 99 | 1 | 98,1 / 99 | 0,99 / 0,99 |
| 2 | 98 | 2 | 92,7 / 95 | 1,86 / 1,9 |
| 3 | 95 | 5 | 79,2 / 94 | 4,0 / 4,7 |
| 4 | 90 | 10 | 54,3 / 87,5 | 6,0 / 8,86 |

* У знаменнику – $M_{ПВП} = 360 \cdot 10^3$.

ПВП із молекулярною масою $360 \cdot 10^3$ закономірно вимивається менше внаслідок більшої кількості фізичних вузлів, які утворюють флуктуаційну полімерну сітку.

Досліджено вплив умов формування, кількості ПВП, концентрації мурашиної кислоти на фізико-механічні характеристики плівок на основі сумішей ПА/ПВП. Встановлено, що міцність і відносне видовження за розриву зростає зі збільшенням кількості ПВП у розчині до 2 % мас. (рис. 3).

Рис. 3. Залежність руйнівного напруження (σ_r , МПа) і відносного видовження (ϵ_r , %) за розриву плівок на основі сумішей ПА-6/ПВП від вмісту ПВП:
C_{НСООН} = 84 % мас.; T_{ум.} = 80 °C;
M_{ПВП} = 12 · 10³; ПА-6/ПВП:НСООН:Н₂O = 7,2:78:14,8 % мас.



Концентрація полімерної суміші також впливає на міцність і деформацію плівок (рис. 4).

Із збільшенням концентрації полімерної суміші міцність плівок зростає, а деформативна здатність зменшується. До того ж незалежно від умов формування одержані поліамідні мембрани мають значно вищу міцність порівнянно з гідрогелевими [10].

Досліджували проникність мембрани на основі ПА/ПВП у процесі діалізу водних розчинів солей різних лужних металів – хлориди літію, натрію і калію [12]. Встановлено, що зі збільшенням розміру катіону та зі зростанням його сольватаційної здатності діалізна проникність закономірно зменшується (рис. 5). Це свідчить про міжмолекулярну дифузію електроліту в об'ємі мембрани [10]. Одночасно підтверджена можливість використання таких мембран для діалітичних процесів.

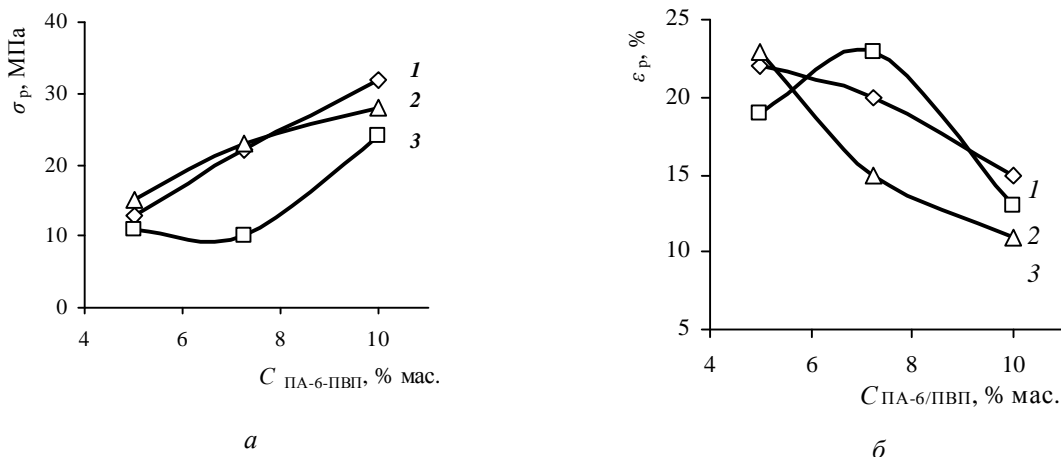


Рис. 4. Залежність руйнівного напруження (а) та відносного видовження (б) за розриву плівок на основі ПА-6/ПВП від концентрації ($C_{\text{ПА-6/ПВП}}$). ПА-6:ПВП=98:2 % мас.; $C_{\text{НСООН}}=84\%$ мас.; $T_{\text{yn}}=80^\circ\text{C}$.
Плівки: 1 – не оброблені; 2 – гідротермооброблені (95°C); 3 – термооброблені (120°C) на повітрі

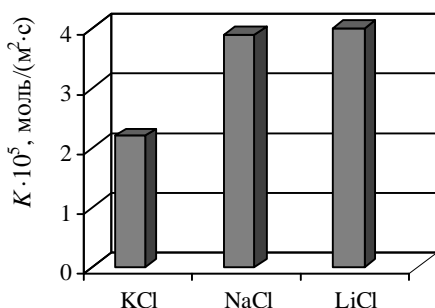


Рис. 5. Залежність коефіцієнта діалізної солепроникності ($K_{[1,5\% \text{NaCl}]}$) мембран на основі ПА-6/ПВП від природи електроліту: ПА-6/ПВП:НСООН:Н₂О=7,2:78:14,8 % мас.; ПА-6:ПВП=98:2 % мас.; $C_{\text{НСООН}}=84\%$ мас.; $d=20$ мкм; $T_{\text{yn}}=80^\circ\text{C}$

Здійснені дослідження селективно-транспортних характеристик одержаних мембран щодо солей важких металів різної природи, зокрема CuCl_2 і $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ [12]. Встановлено, що мембрани характеризуються високою затримувальною здатністю по відношенню до таких солей. (рис. 6).

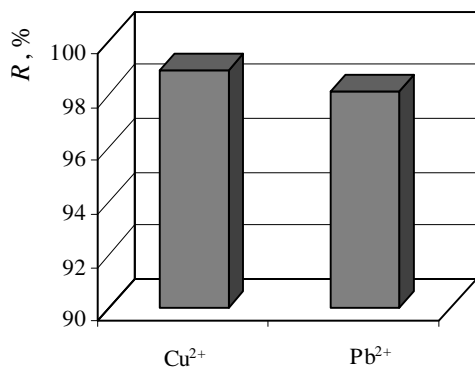


Рис. 6. Залежність коефіцієнта затримки (R , %) іонів важких металів (Cu^{2+} , Pb^{2+}) мембранами на основі сумішей ПА-6/ПВП: ПА-6/ПВП:НСООН:Н₂О=7,2:78:14,8 % мас.; ПА-6:ПВП=98:2 % мас.; $C_{\text{НСООН}}=84\%$ мас.; $d=20$ мкм; $T_{\text{yn}}=80^\circ\text{C}$

За описаною методикою одержували асиметричні, композиційні мембрани на основі гідрогелевих плівок і модифікованого шару на основі ПА-6/ПВП. Досліджено залежність фізико-механічних властивостей синтезованих композиційних мембран від складу гідрогелевої мембрани-підкладки і концентрації суміші ПА-6/ПВП у модифікаційному розчині (рис. 7). Встановлено, що міцність композиційних гідрогелевих мембран зростає зі збільшенням концентрації суміші ПА-6/ПВП у модифікованому розчині та часу витримки гідрогелю у ньому (рис. 7, а). Зі збільшенням концентрації модифікованого розчину міцність зростає із збільшенням концентрації ПА-6 у розчині до 7 % мас. За збільшення до 10 % мас. міцність на розрив знижується, що зумовлює граничну розчинність ПА-6 і перехід його у нерозчинний стан.

Оптимальною концентрацією ПА-6 у модифікованому розчині є 7 % мас., а тривалість витримки не повинна перевищувати 10 хв, для плівки на основі композиції ГЕМА:ПВП = 4:1 мас. ч. (рис. 7, б).

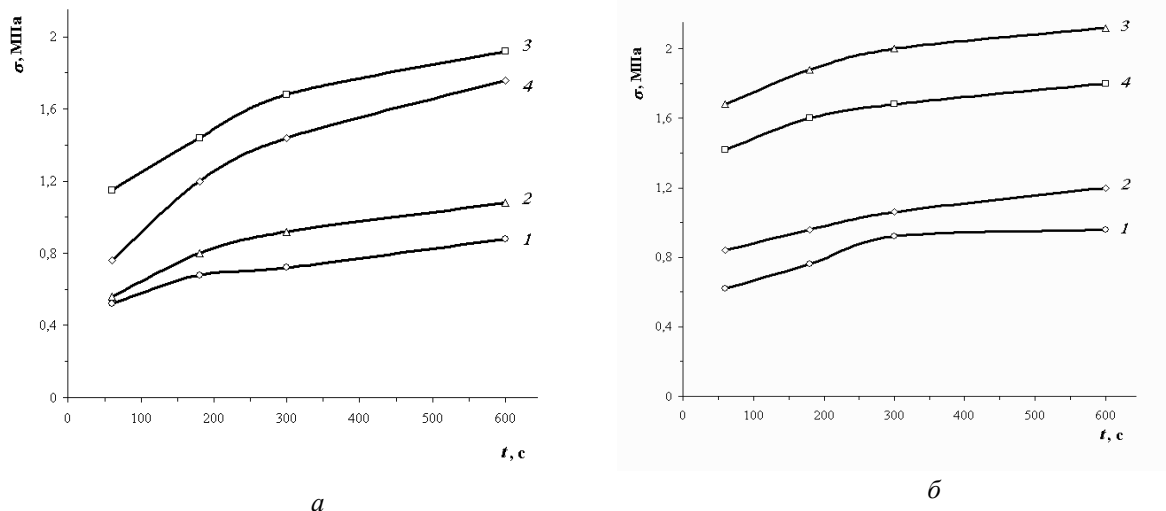


Рис. 7. Залежність міцності композиційних мембран від часу контакту гідрогелю з модифікованим розчином та його концентрацією.
Склад гідрогелю: ГЕМА:ПВП:Н₂О, % мас.: а) 42:18:40, б) 48:12:40;
ПА-6:ПВП = 95:5 % мас.; С_{ПА-6/ПВП}, % мас.: 1̄ × 3; 2̄ × 5; 3̄ × 7; 4̄ × 10

Зі збільшенням концентрації полімерної суміші у модифікованому розчині зменшується проникність композиційних мембран для NaCl (рис. 8).

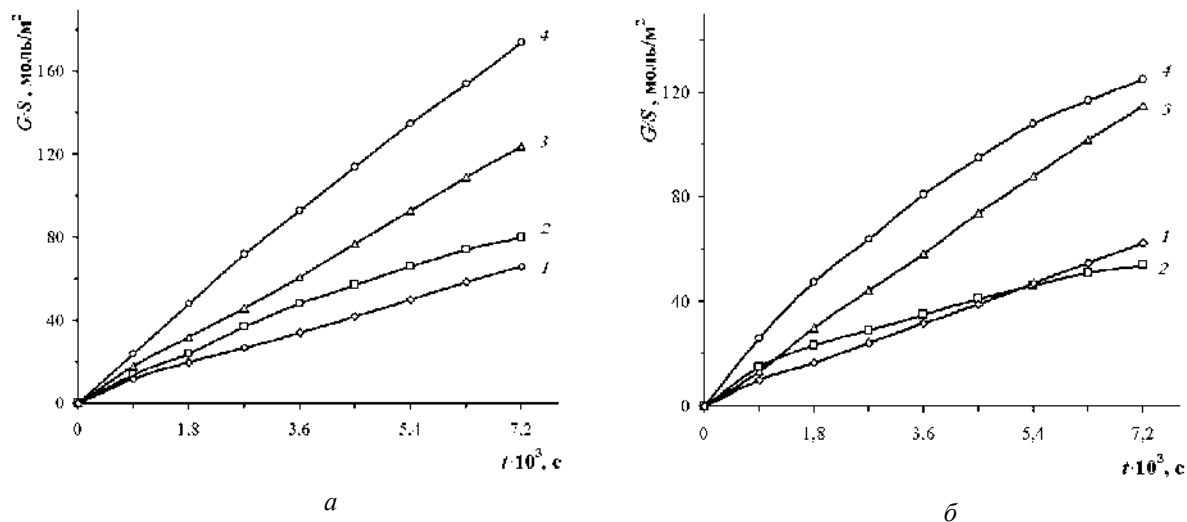


Рис. 8. Кінетичні залежності осмотичної солепроникності композиційних гідрогелевих мембран (G/S) для NaCl від концентрації модифікованого розчину. Склад гідрогелю: ГЕМА:ПВП:Н₂О, % мас.: а – 48:12:40, б – 42:18:40; ПА-6:ПВП=95:5 % мас.; С_{ПА-6/ПВП}, % мас.: 1̄ × 0; 2̄ × 3; 3̄ × 5; 4̄ × 7

У разі модифікації гідрогелевих мембран, у яких склад полімерної матриці становить ГЕМА:ПВП=4:1 мас. ч., максимальною осмотичною проникністю відзначається композиційна мембрана, яка модифікована сумішшю ПА-6/ПВП із концентрацією 7 % мас. у розчині мурашиної кислоти. А за вмісту 3 % мас. суміші ПА-6/ПВП у модифікованому розчині спостерігається вища осмотична проникність композиційних мембран на початкових стадіях.

Висновки. Одержані композиційні гідрогелеві мембрани на основі рідкоструктурованих кополімерів 2-гідроксиетилметакрилату та полівінілпіролідону, які зміцнені тонкими шарами на

основі полімерних сумішей ПА-6/ПВП. Досліджено фізико-механічні та дифузійні властивості таких мембран. Опрацьовано методику і одержано гідрогелеві плівки для формування композиційних мембран. За допомогою методу вертикального занурення нанесено тонкі шари сумішей ПА-6/ПВП на гідрогелеві підкладки і одержано композиційні мембрани. Встановлений ефект зміцнення гідрогелевих плівок поверхневою модифікацією сумішами ПА-6/ПВП. Виявлені напрямки направленої регулювання проникності синтезованих композиційних мембран підбором складу гідрогелевої мембрани-підкладки, складу модифікованого розчину, а також технологічних параметрів модифікування.

1. Кестинг Р. Е. Синтетические полимерные мембраны. Структурный аспект: пер. с англ. – М.: Химия, 1991. – 336 с. 2. Ahmed E. M. Hydrogel: preparation, characterization and applications: A review // *Journal of Advanced Research*. – 2015. – Vol. 6, No. 2. – P. 105–121. 3. Павлюченко В. Н., Иванчев С. С. Композиционные полимерные гидрогели // *Высокомолекулярные соединения*. – 2009. – Т. 51, № 7. – С. 1075–1095. 4. Мулдер М. Введение в мембранную технологию; пер. с англ. – М.: Мир, 1999. – 513 с. 5. Scriven L. E. Deposition of thin films on solid substrates via dip-coating // In: *Better Ceramics Through Chemistry III*. C. J. Blinker, D. E. Clark, D. R. Ulrich (Eds.), MRS, Pittsburgh, PA. – 1988. – Vol. 121. – P. 367–377. 6. Brinker C. J. Dip Coating // In: *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*. T. Schneller et al. (Eds.), Springer-Verlag Wien, 2013. – P. 233–261. 7. Фазуллин Д. Д., Маврин Г. В., Мелконян Р. Г. Композиционные мембраны с модифицированным поверхностным слоем // *Международный научно-исследовательский журнал*. – 2013. – № 9–1 (16). – С. 45–47. 8. Осадченко С. В., Межуев Я. О., Коршак Ю. В., Шпильман М. И. Новые композиционные мембраны с селективным слоем на основе системы полианилин-поли(N-винилпиролідон) // *Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского*. – 2013. – № 2 (1). – С. 79–85. 9. Суберляк О. В., Кошкуль Ю., Мельник Ю. Я. Модифікація поліаміду полівінілпіролідон і біологічно сумісні матеріали для імплантації // *Питання хімії і хімічної технології*. – 2002. – № 6. – С. 100–104. 10. Suberlyak O. V., Mel'nik Yu. Ya., Baran N. M. Formation of membranes from aliphatic polyamide-polyvinylpyrrolidone blends // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2009. – Vol. 82, No. 10. – P. 1898–1901. 11. Suberlyak O. V., Melnyk Yu. Ya., Skorokhoda V. Y. Regularities of Preparation and Properties of Hydrogel Membranes // *Materials Science*. – 2015. – Vol. 50, No 6. – P. 889–896. 12. Баран Н. М., Мельник Ю. Я., Суберляк О. В. Дослідження селективно-транспортних характеристик мембран на основі сумішей поліамід-полівінілпіролідон // *Вісник НУ “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”*. – 2010. – № 667. – С. 416–419.