МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"

ВАКУЛЮК
ПОЛІНА ВАСИЛІВНА

УДК 542.816:66.081

МОДИФІКОВАНІ ПОЛІМЕРНІ МЕМБРАНИ ІЗ ЗАДАНИМИ ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

05.17.06 – технологія полімерних і композиційних матеріалів

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня

доктора технічних наук

Львів – 2019

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Національному університеті «Києво-Могилянська академія» Міністерства освіти і науки України

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор
Левицький Володимир Євстахович, Національний університет «Львівська політехніка», професор кафедри хімічної технології переробки пластмас

доктор технічних наук, професор
Сухий Костянтин Михайлович, ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», ректор

доктор хімічних наук, старший науковий співробітник
Бровко Олександр Олександрович, Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, директор

Захист відбудеться “ 27 ” вересня 2019 р. о 14^{00} на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.07 у Національному університеті “Львівська політехніка” за адресою: 79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12, головний корпус, ауд. 226.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного університету “Львівська політехніка” (79013, м. Львів, вул. Професорська, 1)

Автореферат розісланий “15” серпня 2019 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 35.052.07,
д.т.н., професор Дзіняк Б.О.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Мембранні процеси, зокрема баромембранні, нині широко використовують для розділення та фракціонування речовин у медицині, біотехнології, харчовій промисловості, а також для процесів водопідготовки та очищення стічних вод у цих та інших галузях промисловості. Головним робочим елементом, завдяки якому відбувається мембранний процес і визначається його ефективність, є мембрана, тому існує проблема, яка потребує нагального і постійного вирішення – створення нових і удосконалення вже відомих мембран з метою надання їм комплексу заданих функціональних властивостей, важливих у конкретних процесах їх експлуатації.

Щоб створити такі полімерні мембрани із заданими функціональними властивостями необхідно розробити нові або вдосконалити відомі способи їх отримання, що є одним з основних напрямків розвитку досліджень щодо хімічних і фізико-хімічних основ формування полімерних композитних матеріалів, які використовують для синтезу мембран. Потрібно також дослідити поверхневі та міжфазові явища у багатокомпонентних полімерних системах залежно від складу і хімічної будови полімерної матриці.

Нині як мембранотвірні полімери найчастіше використовують поліетери, полісульфони (поліетерсульфони), поліакрилонітрили, а також поліолефіни, більшість з яких є гідрофобними та помірно гідрофобними. Відомо, що мембрани з таких полімерів під час експлуатації виявляють підвищену здатність до забруднення органічними та біоколоїдними речовинами: білками, гуміновими речовинами та полісахаридами, а також бактеріями, грибами та іншими еукаріотичними організмами, які незворотньо змінюють структуру мембрани, особливо її поверхневий шар. Таке забруднення важко видалити традиційними методами регенерації мембран, що серйозно ускладнює застосування мембранних технологій. Позаяк повністю уникнути забруднення мембран неможливо, то необхідно максимально збільшити їхню стійкість до забруднення, особливо до біоколоїдного, адже формування біоколоїдного шару на поверхні мембрани негативно впливає на її продуктивність та інші експлуатаційні характеристики. Це призводить до вимушеного застосування підвищених робочих тисків, частого хімічного промивання мембран, що суттєво скорочує термін їх експлуатації, або ж потребує повної заміни мембранних модулів, і, відповідно, підвищення вартості процесу.

Розвиток мембранної науки для досягнення бажаного ефекту вимагає комплексного підходу до створення нових типів функціональних полімерних мембран з регульованими зарядом, гідрофільністю (гідрофобністю за потребою), що надасть таким мембранам високої продуктивності, селективності, біо- та гемосумісності, бактерицидності, тобто підвищеної стійкості до біоколоїдного забруднення. Процеси формування та модифікування полімерних мембран інтенсивно досліджуються як вітчизняними науковцями, так і вченими розвинених країн світу.

Саме тому актуальним є створення нових конкурентоспроможних полімерних мембран та удосконалення методів модифікування комерційних полімерних мембран з використанням нових типів модифікувальних агентів бактерицидної дії, придатних як для поверхневого, так і для об’ємного модифікування мембран. Окрім того важливим є розроблення технології, яка одночасно поєднує процеси формування та модифікування полімерних мембран для надання їм необхідних транспортних характеристик і тривалої стійкості до біоколоїдного забруднення в реальних умовах експлуатації.

У роботі акцентовано увагу на використанні у процесі модифікування полімерних ультра- та мікрофільтраційних мембран насамперед йоновмісних олігомерів різної хімічної природи і молекулярної будови, а також йоновмісних полімерів і їхніх комплексів з йонами металів. Дослідження впливу хімічної природи модифікувальних

агентів, а також способів модифікування на властивості поверхні і структуру отриманих мембран, а також на їхні функціональні властивості, є дуже важливим для підбору раціональних технологічних параметрів процесів формування та модифікування. Розроблені основи технології та створені модифіковані полімерні мембрани із заданими функціональними властивостями мають значну практичну цінність і як результат фундаментального дослідження, і для подальшого практичного застосування їх у процесах водопідготовки та очищення технічної води, розділення та концентрування речовин у фармації та медицині, а також у виробництвах харчової та хімічної галузей промисловості.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано на кафедрі хімії та в Центрі мембранних досліджень Національного університету "Києво-Могилянська академія" при виконанні таких науково-дослідницьких тем: „Розробка технологій отримання полімерних матеріалів та мембран з бактеріостатичними властивостями", 2004-2006 рр. № держ. реєстрації 0104U000852; гранту УНТЦ, проект №2476 „Розробка напівпроникних мембран з бактеріостатичною дією для систем водопідготовки"; «Розробка мембран з іммобілізованим хітозаном та дослідження їх антибактеріальних властивостей» № держ. реєстрації 0107U010483; «Розробка технологій отримання нових біосумісних полімерів та полімерних мембран для гемодіалізу і гемофільтрації», 2008-2009 рр., № держ. реєстрації 0108U004085; «Розробка та дослідження мембран зі спеціальними властивостями», 2005-2007 рр., № держ. реєстрації 0105U001621; грант національної наукової фундації Америки (National Science Foundation), 2005-2010 рр., USA-Ukraine-France-Russia partnership: «New Generation Synthetic Membranes – Nanotechnology for Drinking Water Safety»; «Розробка методів і технологій одержання нових полімерних протон-провідних мембран для паливних елементів», 2007-2008 рр., № держ. реєстрації 0107U000974; «Розробка гідрофобних порожнисто-волоконних мембран для мембранно-дистиляційних процесів водоочищення та водопідготовки», 2012 – 2013 рр., № держ. реєстрації 0112U003162; «Розробка методів одержання новітніх функціональних полімерів та полімерних мембран для потреб водопідготовки та фармації» (2013-2015 рр.).

Мета і завдання дослідження. Метою даної роботи є розроблення фізико-хімічних і технологічних основ одержання різних типів функціоналізованих полімерних мембран з підвищеною стійкістю до біоколоїдного забруднення завдяки об'ємному і поверхневому модифікуванню новими йоногенними функціоналізованими олігомерами і полімерами біостатичної та біоцидної дії.

Для досягнення зазначеної мети слід було вирішити такі завдання:

- встановити раціональні технологічні параметри фазо-інверсійного формування ультра- і мікрофільтраційних мембран-основ з полісульфонових, поліакрилонітрильних, флуоровмісних полімерів для надання їм властивостей, сприятливих для їх подальшого модифікування;
- встановити вплив природи модифікувальних агентів, а також прищепленню способів і технологічних умов модифікування на властивості поверхневого шару та структуру полімерних мембран як основи, та на селективні властивості модифікованих полімерних мембран;
- вивчити вплив нових синтезованих йоногенних функціоналізованих олігомерів різної хімічної будови на технологічні параметри формування та об'ємного модифікування полімерних мембран і встановити залежності структурних і

функціональних властивостей одержаних мембран від природи модифікувального агента і ступеня модифікування;

- розробити технологічні режими поверхневого модифікування полімерних мембран із застосуванням нових синтезованих модифікувальних агентів з реакційно здатними групами різної хімічної природи для надання мембранам функціональних властивостей;

- встановити закономірності впливу природи йоногенних олігомерів і полімерів та кількісного вмісту іммобілізованих функціональних груп на електростатичні взаємодії поверхневих груп у процесі модифікування, а також дослідити структуру поверхні модифікованих мембран і їхні селективні характеристики;

- розробити комплексну технологію поєднання поверхневого модифікування функціоналізованими олігомерами і полімерами природного та синтетичного походження з попереднім активуванням поверхні мембран для надання їм необхідних функціональних властивостей;

- вивчити вплив антибактеріальних агентів природного та синтетичного походження, іммобілізованих на активовану поверхню полімерних мембран, на їхні біоцидні, бактеріостатичні властивості та адгезію мікроорганізмів;

- визначити і порівняти фізико-хімічні, селективні та функціональні властивості одержаних різними методами модифікованих полімерних мембран з антибактеріальною активністю, з метою їх практичного використання у промислових умовах.

Об'єкт дослідження – процеси створення функціоналізованих полімерних мембран.

Предмет дослідження – полімерні мембрани на основі полісульфону (ПС), полівініліденфлуориду і його кополімерів (ФВм), поліакрилонітрилу (ПАН), а також поліетилентерефталатні (ПЕТФ) мембрани з метою отримання полімерних мембран із заданими функціональними властивостями і з підвищеною стійкістю до біоколоїдного забруднення.

Методи дослідження: вимірювання ξ-потенціалу поверхні мембран методом потенціалу протікання; ІЧ-спектроскопія, ядерний магнітний резонанс для дослідження хімічної природи поверхневих шарів мембрани; електронна сканувальна мікроскопія, трансмісійна електронна мікроскопія для дослідження морфології і структурних характеристик мембран; мікробіологічні методи для дослідження антибактеріальних властивостей.

Наукова новизна одержаних результатів. Основні наукові результати, висунуті на захист, полягають у тому, що було розроблено наукові основи технології об'ємного та поверхневого модифікування полімерних мембран за допомогою нових йоногенних функціоналізованих олігомерів і полімерів для створення полімерних мембран з селективним поверхневим шаром, що дає можливість направлено змінювати функціональні властивості мембран.

Вперше одержано ультра- та мікрофільтраційні полімерні мембрани-основи методом інверсії фаз і встановлено вплив комплексу фізико-хімічних чинників (зокрема, гідрофільність, заряд, pH-чутливість, біо- та гемосумісність, бактерицидність) і хімічної природи та будови полімеру (поліакрилонітрил, полісульфон, флуоровмісні полімери, поліетилентерефталат) на процес їх поверхневого та об'ємного модифікування.

Вперше розроблено основи технології у процесах об'ємного та поверхневого модифікування мембран за допомогою нових синтезованих олігомерних йоногенних сполук лінійної і розгалуженої будови з різними функціональними групами та

комплексами з йонами металів і встановлено їх плив на характеристики поверхні та морфологію одержаних мембран.

Встановлено особливості впливу типу (йоногенні і комплексні сполуки з олігомерами лінійної та розгалуженої будови з функціональними гуанідинієвими, піридинієвими, сульфатними групами, олігоетер-гуанідинієвими комплексами з йонами металів) модифікувальних олігомерів і полімерів на механічні, теплофізичні властивості і структурні характеристики одержаних полімерних мембран, що дозволило отримати нові ультрафільтраційні мембрани з гідрофілізованою та зарядженою поверхнею, які забезпечують: підвищення продуктивності і селективності у процесах фільтрування розчинів білків, гумінових кислот, барвників та низькомолекулярних електролітів; а також подовження терміну експлуатації мембран завдяки зменшенню їх забруднення.

Вперше встановлено вплив хімічної будови йоногенних нітрогенвмісних олігомерних і полімерних антибактеріальних агентів природного та синтетичного походження на продуктивність, селективність і стійкість до біоколоїдного забруднення отриманих мембран, що дозволило одержати нові полімерні мембрани із заданими функціональними властивостями.

Вперше розроблено технології одержання нових полімерних мембран з підвищеною стійкістю до біоколоїдного забруднення за допомогою об’ємного та поверхневого модифікування мембран з використанням нових типів йоногенних модифікувальних агентів і вивчено селективні та функціональні властивості одержаних мембран. За результатами досліджень створено низку нових функціалізованих мембран з широким діапазоном властивостей та удосконалено технологічні процеси одержання гідрофільних, заряджених і бактерицидних полімерних мембран для підвищення ефективності їх використання у процесах водопідготовки, концентрування та розділення речовин різної природи.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблено технологію одержання низки модифікованих полімерних мембран з використанням об’ємного і поверхневого модифікування, обґрунтовано технологічні стадії процесів та встановлено раціональні технологічні параметри процесів формування та модифікування.

Розроблено універсальний метод створення нових модифікованих полімерних мембран, який поєднує в собі комплекс способів формування і модифікування мембран з метою надання їм заданих функціональних властивостей, зокрема підвищення ступеня гідрофільності, позитивного чи негативного заряду, антибактеріальної активності, а також запропоновано ефективні способи регулювання структурних і транспортних властивостей одержаних мембран. Запропоновані технологічні рішення дозволять у 2-4 рази збільшити термін експлуатації отриманих мембран, порівняно з традиційними, що сприяє значному економічному ефекту від їх застосування.

На підставі отриманих результатів обґрунтовано технологічні стадії та технологічні параметри, а також розроблено технологічний регламент і виготовлено експериментальні партії модифікованих полімерних ультра- і мікрофільтраційних мембран, які відзначаються гідрофілізованою і зарядженою поверхнею, що дає можливість подовжити тривалість їхньої експлуатації завдяки зменшенню їхнього біоколоїдного забруднення і впроваджено відповідну дослідно-експериментальну установку та виконано дослідно-промислові випробування технології доочищення стічних і оборотних вод з використанням модифікованих поліакрилонітрильних мембран на підприємстві ТОВ «НВП «Укроргсинтез» (м. Київ).

Для виготовленої експериментальної партії модифікованих полімерних ультра- і мікрофільтраційних мембран було розроблено технічні умови на дослідно-промислову

партію високоефективних рулонних мембранних елементів. Результати пілотних випробувань процесу очищення поверхневої води показали доцільність очищення і знезараження води за допомогою запропонованої технології з використанням модифікованих мембран на підприємстві ТОВ «НВО «Екософт» (м. Київ).

Результати наукових досліджень використовуються у навчальному процесі в Національному університеті «Києво-Могилянська академія» під час викладання курсів «Методи синтезу та модифікування мембранних матеріалів», «Нанокомпозитні полімери та мембрани», а також під час виконання наукових досліджень для захисту бакалаврських і магістерських кваліфікаційних робіт і кандидатських дисертацій.

Особистий внесок здобувача є визначальним на усіх етапах досліджень і полягає в загальній постановці проблеми; обґрунтуванні мети і завдань досліджень; розробленні способів модифікування мембран; удосконаленні методик експериментів і випробувань; обробленні, інтерпретації та узагальненні результатів експериментів; формулюванні основних висновків за результатами досліджень; плануванні та проведенні дослідно-промислових випробувань розроблених технологій отримання модифікованих мембран і їх застосування у баромембранних процесах. Частина експериментального матеріалу була отримана здобувачем разом із к.х.н. Потворовою Н.В., к.т.н. Мурлановою Т.В., к.т.н. Горобцем А.В., к.т.н. Босаком В.З. Функціональні олігомери синтезовано співробітником Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України с.т.н., к.х.н. Вортман М.Я. Мікробіологічні дослідження виконано на кафедрі біології Національного університету «Києво-Могилянська академія» спільно з доцентом, к.б.н. Фуртат І.М. Окрема подяка за поради та підтримку члену-кореспонденту НАН України, професору, д.х.н. Шевченку В.В. та професору, д.т.н. Бурбану А.Ф.

Апробація роботи. Основні результати досліджень доповідалися на таких конференціях: The International Congress on Membranes and Membrane Processes - «ICOM – 2011» (Amsterdam, The Netherlands, 2014), Polish-Ukrainian conference «Polymers of Special Applications» (Poland, 2008, 2010, 2012), International scientific conference «Euromembranes-2012» (London, United Kingdom, 2012); Всероссийской научной конференции «Мембраны − 2013» (Владимир, Россия, 2013), European Water Professionals Conference «EAST meets WEST (Istanbul, Turkey, 2014), The International Congress on Membranes and Membrane Processes - «ICOM – 2014» (Suzhou, China, 2014), Ukrainian-Polish scientific conference «Membrane and sorption processes and technologies», (Kyiv, Ukraine, 2014, 2015, 2017), XIII Ogólnopolska Szkoła Membranowa (Torun, Poland, 2015).

Публікації. Основні положення та результати дисертаційного дослідження повністю відображені у 55 наукових працях, з них 15 статей у наукових фахових виданнях України, 1 статті у виданнях України, які включено до міжнародних наукометричних баз даних; 4 статті у науковому періодичному виданні іншої держави, включеному до міжнародних наукометричних баз даних; 9 публікацій у виданнях інших держав та інших наукових виданнях; 12 патентах України, з них 1 патенті України на винахід, 14 тезах доповідей на міжнародних і вітчизняних конференціях.

Обсяг і структура роботи. Дисертація складається зі вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків. Зміст дисертації викладено на 322 стор., а також 4 додатках на 52 стор. друкованого тексту. Робота містить 100 таблиць, 102 рисунки. Список використаних джерел – 295 посилань на роботи вітчизняних і зарубіжних авторів.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету, завдання досліджень, показано наукову новизну та практичне значення одержаних

результатів. Викладено основні положення, які виносяться на захист дисертації, та дані про апробацію і публікацію основних результатів досліджень.

У першому розділі подано ґрунтовний аналіз літератури щодо полімерних мембран на основі полісульфону, флуорвмісних полімерів, поліетилентерфталату і поліакрилонітрилу. Докладно розглянуто технології формування та методи модифікування полімерних мембран з метою надання їм функціональних властивостей і проаналізовано переваги та недоліки цих методів. Обґрунтовано вибір об'єктів і методів дослідження, які дають можливість отримати полімерні мембрани із заданими функціональними властивостями для запобігання біоколоїдному забрудненню. Обґрунтовано мету і завдання досліджень. **У другому розділі** описано властивості й наведено характеристики використаних реагентів, а також наведено опис методик експериментальних досліджень. **У третьому розділі** проаналізовано результати експериментальних досліджень щодо встановлення закономірностей і оптимальних технологічних параметрів процесу формування ультра- і мікрофільтраційних полісульфонових, поліакрилонітрильних, флуоровмісних полімерних мембран методом інверсії фаз і визначення властивостей отриманих полімерних мембран. **У четвертому розділі** описано результати щодо розроблення технології формування полімерних мембран із заданими функціональними властивостями за допомогою об'ємного модифікування, а також результати дослідження структури і властивостей отриманих мембран. **У п'ятому розділі** описано результати досліджень механізму утворення поверхневих селективних шарів мембран внаслідок комплексного поєднання методу поверхневого модифікування їхньої поверхні іммобілізацією олігомерів і полімерів з функціональними групами одночасно з попереднім активуванням поверхні хімічними, фізико-хімічними та фізичними методами, а також властивості отриманих полімерних мембран. **У шостому розділі** сформульовано рекомендації щодо практичного використання розроблених модифікованих полімерних мембран із заданими функціональними властивостями.

1. АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ ЩОДО ТЕХНОЛОГІЧНИХ ОСОБЛИВОСТЕЙ ОТРИМАННЯ ТА МОДИФІКУВАННЯ МЕМБРАН

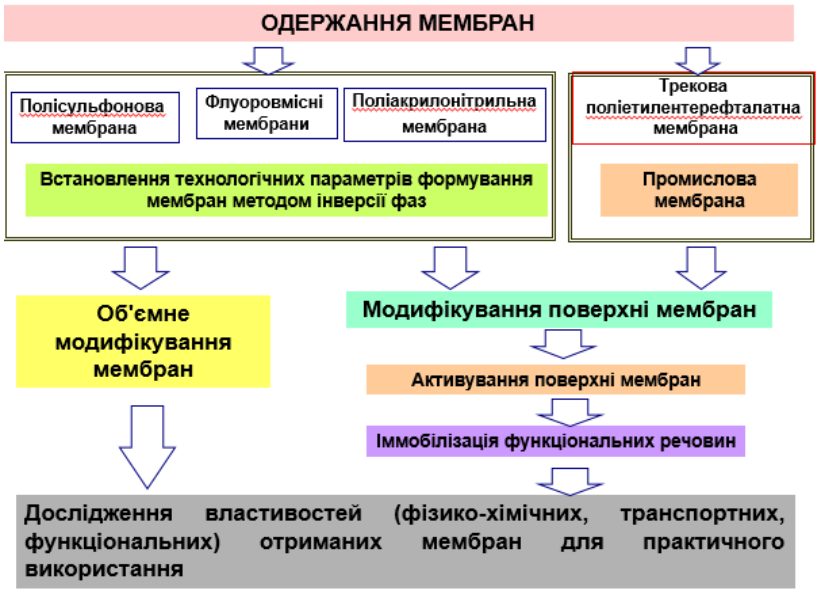
Враховуючи висвітлений в огляді літератури стан досліджуваної проблеми, можна стверджувати, що у процесі модифікування мембран одночасно з точним контролем наявності функціональних груп і ступеня модифікування слід розглядати такі фактори як стійкість до умов експлуатації мембран, управління технологічними процесами одержання мембран і відтворюваність результатів, а також розумна вартість готового продукту. Також важливо, щоб процес модифікування мембран відбувалося у м'яких умовах на кінцевих стадіях виготовлення мембран і сприяв спрощенню та зниженню вартості як процесу виготовлення, так і експлуатації готових мембран. Результати численних досліджень показали, що підвищення гідрофільності поверхні мембрани, надання поверхневого заряду завдяки наявності бактерицидних агентів на поверхні мембрани можуть сприяти зниженню забруднення мембрани колоїдами і мікроорганізмами. Потрібно зазначити, що розроблення мембран з підвищеною стійкістю до біоколоїдного забруднення є вельми складним завданням, адже крім створення на поверхні мембрани селективного шару з функціональними групами, треба враховувати умови експлуатації мембранних елементів, а також характеристики потоків розділюваної сировини, такі як концентрація, pH середовища тощо. Цілеспрямоване поєднання чинників: надання мембранам заданих властивостей внаслідок модифікування їхньої поверхні та оптимізації умов їх експлуатації в мембранних елементах, а також попереднього часткового очищення розділюваних розчинів,

безсумнівно сприятиме зменшенню забруднення мембран і, тим самим забезпечить ефективну та довготривалу продуктивність мембрани у процесі експлуатації. Оскільки ця проблема недостатньо досліджена та висвітлена для досягнення належних результатів щодо модифікування інертної поверхні мембран, її необхідно попередньо активувати ефективними та бажано недорогими методами об'ємного чи поверхневого модифікування, наприклад, полімеризацією з прищепленням необхідних реакційноздатних функціональних груп. Так, наприклад, варіюючи модифікувальними йоногенними агентами олігомерної чи полімерної природи, мембранам окрім гідрофільності можна надавати також інші корисні властивості – біосумісність, бактерицидність, селективну чутливість до pH-середовища розділюваних розчинів тощо.

2. ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ

Для формування мембран використовували полімери: полісульфон UDEL-3500 (Solvay Advanced Polymers), флуоровмісні (ФВм) – полівініліденфлуорид SOLEF® 1015/1001 (ПВДФ), кополімер вініліденфлуориду та тетрафлуороетилену марки Ф-42Л (ВДФ-ТФЕ) (НПО «Пластполимер», Росія) та кополімер вініліденфлуориду з гексафлуорпропіленом марки Ф – 62 (ВДФ-ГФП) (НПО «Пластполимер», Росія), поліакрилонітрил (ОАО «ВНІІСВ», Росія); розчинники – диметилацетамід (ДМАА), диметилформамід/ацетон (ДМФА/А); диметилформамід (ДМФА) і диметилсульфоксид (ДМСО); пороутворювач розчин поліетиленгліколю (ПЕГ) з ММ 400 (за потребою). Мембрани формували методом інверсії фаз. Об'ємне модифікування полімерних мембран полягало у введенні у формувальний розчин додаткових компонентів – модифікаторів. Для поверхневого модифікування окрім сформованих мембран використовували також промислові трекові поліетилентерефталатні (ПЕТФ) мембрани з розміром пор 0,05 мкм (ОІЯД м. Дубна, Росія).

Полімерні мембрани із заданими функціональними властивостями одержували, залежно від природи полімеру і способу модифікування, за наведеною схемою:



Будову мембран і структуру поверхні вивчали за допомогою сканувальної електронної мікроскопії (CEM - S-3400N), трансмісійної електронної мікроскопії (TEM PHILIPS CM-12), енергорозсіюючого рентгенівського аналізу (EP - INCA Energy X-ray, Oxford Instruments), та ядерного магнітного резонансу (ЯМР спектрометр «Varian 300 MHz». Наявність функціональних груп на поверхні мембрани досліджували методом ІЧ-спектроскопії на спектрометрі TENSOR 37 (BRUKER), поверхневий заряд (ξ-потенціал) мембран визначали за допомогою електрокінетичного аналізатора (EKA, Anton Paar GmbH), гідрофільність поверхні мембран досліджували вимірюванням крайових кутів змочування поверхні бідистильованою водою методом «сидячої краплі». Транспортні характеристики (продуктивність (J_v, л·м$^{-2}$·год.$^{-1}$) і коефіцієнт затримання речовин (R, %) визначали за допомогою стандартної циліндричної комірки непроточного типу Amicon 8200 (Millipore Corporation, USA).

3. ЗАКОНОМІРНОСТІ ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ ПОЛІМЕРНИХ МЕМБРАН МЕТОДОМ ІНВЕРСІЇ ФАЗ ЯК ОСНОВ ДЛЯ ПОДАЛЬШОГО МОДИФІКУВАННЯ

Для досягнення мети роботи було сформовано вихідні полімерні мембрани, а не використано серійні комерційні, оскільки: (I) не можливо здійснити об'ємне модифікування та дослідити структурні зміни в готовій мембрані; (II) не можливо об'єктивно порівняти мембрани, отримані в лабораторних умовах і в промисловості за відсутності інформації про склад та умови формування промислових мембран, що є комерційною таємницею виробника; (III), наявність у промислових мембранах пористої основи-підкладки, яка виготовлена із іншого полімеру ніж селективний шар, вносить похибку у визначення фізико-хімічних і транспортних характеристик мембран внаслідок різної взаємодії матеріалів селективного шару та підкладки з модифікувальними агентами.

В основі технології одержання полімерних мембран-основ використано спосіб формування мембран методом інверсії фаз, виконаний у такій послідовності: розчинення полімеру; вакуумне фільтрування розчину полімеру; дегазація розчину полімеру; нанесення формувального розчину на скло (барабан) за допомогою формувального ножа (фільєри); часткове випаровування розчинника з поверхні нанесеного полімерного шару; занурення скла (барабану) з нанесеним полімерним шаром в осаджувальну ванну; коагуляція полімеру в осаджувачі з утворенням пористої структури мембрани; відмивання мембрани від залишків розчинника; гідротермічна обробка мембранного полотнища (за необхідності); обробка полотнища імпреґнуючим агентом (за необхідності); висушування полотнища.

Метою цієї частини роботи було встановити склад полімерної композиції, відношення компонентів у композиції для формування мембран-основ, а також технологічно раціональні параметри формування полімерних ультра- і мікрофільтраційних мембран з полісульфонових, поліакрилонітрильних, флуоровмісних полімерів для надання їм властивостей, сприятливих для їх подальшого модифікування.

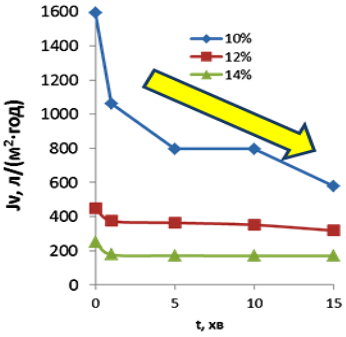
Як результат серії експериментів, виконаних для підбору раціонального складу та відношення компонентів композиції для формування мембран-основ (підбір концентрації полімеру, пороутворювача у формувальному розчині та тип розчинника) було встановлено показники, наведенні у табл. 1.

Таблиця 1

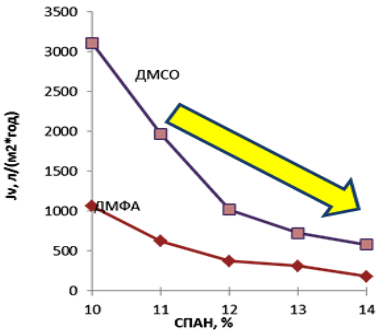
Склад та відношення компонентів композиції для формування мембран-основ

Полімер, мас %	ПС	ПВДФ	ВДФ-ТФЕ	ВДФ-ГФП	ПАН
	22	14	14	14	14
Розчинник, мас %	ДМАА	ДМФА : А	ДМФА : А	ДМФА : А	ДМФА
	60	43 : 43	43 : 43	43 : 43	86
Пороутворювач, мас %	ПЕГ	-	-	-	-
	18	-	-	-	-

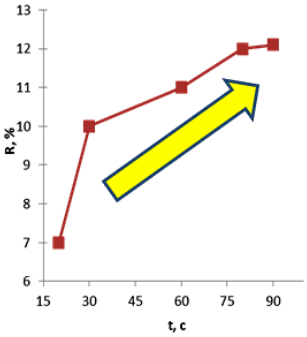
Як результат серії експериментів, виконаних для підбору технологічного режиму формування мембран, було встановлено технологічно раціональні параметри, наведенні у табл. 2. Формування ПАН мембран: умови та властивості представлені на рис. 1.



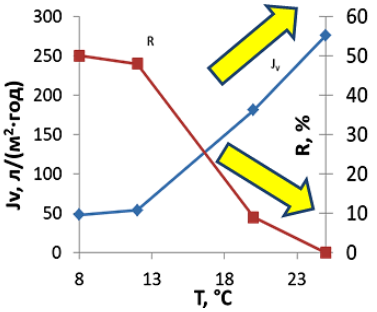
Продуктивність від вмісту полімеру та тривалості випаровування



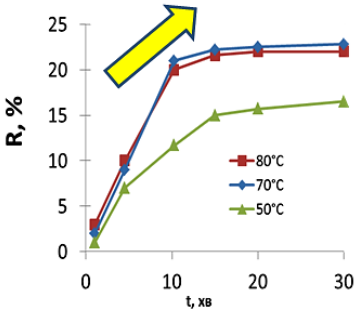
Продуктивність від складу розчину



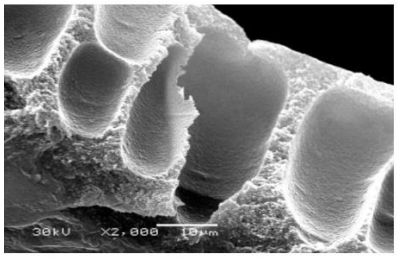
Селективність від тривалості випаровування розчинника



Продуктивність та селективність від температури осаджувальної ванни



Селективність від температури і тривалості гідротермічної обробки



СЕМ поперечного зрізу мембрани

Рис. 1. Формування ПАН мембран: умови та властивості

Таблиця 2

Параметри технологічного процесу формування мембран-основ

Стадія	Параметри технологічного процесу	Полімер				
		ПС	ПВДФ	ВДФ-ТФЕ	ВДФ-ГФП	ПАН
Приготування формувальної композиції	тривалість	3 год.				
	швидкість	320 об. / хв.				
	діапазон температур	20-70 °С				
	діапазон тисків при фільтрації	0,1-0,6 МПа				
	дегазація під вакуумом при залишковому тиску	40 мм рт. ст.				
Формування мембран	товщина шару	0,20 – 0,30 мм				
	продуктивність подачі формувального розчину	1-5 мл. / с.				
	швидкість руху плівки, що формується	1-5 об. / хв				
	температура повітря	22 ± 2°С				
	вологість в приміщенні	45 ± 10 %				
	тривалість випаровування розчинника	60 с.	10 хв.	10 хв.	5 хв.	60 с.

Продовження табл. 2

Стадія	Параметри технологічного процесу	Полімер				
		ПС	ПВДФ	ВДФ-ТФЕ	ВДФ-ГФП	ПАН
Осадження полімерного розчину	температура осаджувальної ванни	20 ± 2°С				
	тривалість перебування мембрани в осаджувальній ванні	5 хв.	20 хв.	20 хв.	10 хв.	5 хв.
	склад осаджувальної ванни	$H_2O_{дист.}$				
Гідротермічна обробка	тривалість	10 хв.	-	-	-	10 хв.
	температура	60 ^{0}С	-	-	-	70 ^{0}С
	склад	$H_2O_{дист.}$				

Таблиця 3

Транспортні характеристики сформованих мембран-основ

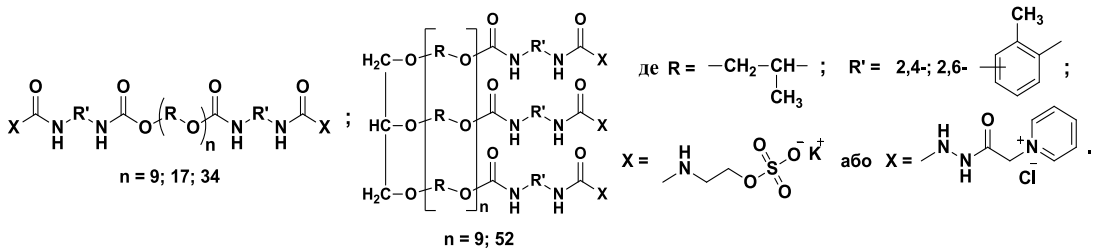
	ПС	ПВДФ	ВДФ-ТФЕ	ВДФ-ГФП	ПАН
J_v, л·м$^{-2}$·год.$^{-1}$	263 ± 20	1100 ± 200	160 ± 20	160 ± 20	177 ± 20
$R_{ПЕГ35000}$, %	63 ± 3	0	40 ± 5%	18 ± 2	11 ±2

4. ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ОДЕРЖАННЯ ЗА ДОПОМОГОЮ ОБ'ЄМНОГО МОДИФІКУВАННЯ ПОЛІМЕРНИХ МЕМБРАН ІЗ ЗАДАНИМИ ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

Щоб одержати мембрани із заданими функціональними властивостями: з регульованими зарядом, гідрофільністю, що наддасть таким мембранам високої продуктивності, селективності, біо- та гемосумісності, бактерицидності, тобто підвищеної стійкості до біоколоїдного забруднення, для об'ємного модифікування полімерних мембран використовували йоногенні та комплексні сполуки олігомерної будови з різними функціональними групами, такими як гуанідинієві, піридинієві, сульфатні, комплекс піролідону з йодом, олігоетер-гуанідинієві комплекси з металом (Cu^{2+} або Ag^+).

4.1. Розроблення основ технології одержання полісульфонових мембран, сформованих за наявності заряджених олігомерних сполук у формувальному розчині

Щоб надати мембрані позитивний або негативний заряд, до формувальної композиції на основі полісульфону додавали заряджені (йоногенні) олігомерні сполуки (ЗОС) – олігоуретансемикарбазиди, які мають гнучкі гідрофобні олігооксипропіленові ланцюги різної молекулярної маси, на кінцях яких розміщені жорсткі блоки з катіонними групами $–N^+C_5H_5$ (Cl^-) або аніонними групами $–OSO_3^-K^+$.



Для формування полісульфонових мембран було встановлено таке відношення компонентів полімерної композиції ПС : ПЕГ : (ДМАА-Х) : Х = 22 : 18 : (60-Х): Х (мас. %), а Х – концентрація ЗОС, яку змінювали в діапазоні від 0,1 до 3 мас. %.

Експериментально встановлено, що для отримання ультрафільтраційних мембран раціональним є вміст ЗОС 1 мас. %. Зі збільшенням концентрації ЗОС у формувальній композиції утворюються мікрофільтраційні мембрани з високою водопроникністю і низькою затримувальною здатністю щодо ПЕГ. Характеристики катіоноактивних та аніоноактивних ЗОС і модифікованих ними мембран наведено у табл. 4 (* сполуки розгалуженої будови).

Таблиця 4

Характеристики ЗОС і модифікованих ними мембран

Сполука	Йоногенна група	n	ММ олігомера або його ланки	Вміст йоногенних груп, %	Характеристики мембран				
					φ,°	ξ, мВ	T_c	$T_{5\%}$	σ, МПа
0					67	-18,1±0,2	185	450	22
1	$OSO_3^-K^+$	9	1220	22,39	60	-44,4±0,3	183	445	18
2		17	1831	15,36	54	-36,6±0,4	182	445	17
3		34	3016	9,75	50	-34,3±0,2	179	440	17
4*	$OSO_3^-K^+$	9	1532	19,63	58	-40,2±0,2	182	442	15
5*		52	4333	9,54	47	-32,6±0,3	177	436	18
6	$N^+C_5H_5Cl^-$	9	1230	18,75	53	+22,7±0,5	182	446	19
7		17	1879	12,90	51	+18,9±0,3	180	444	17
8		34	2868	8,22	49	+17,1±0,4	178	438	17
9*	$N^+C_5H_5Cl^-$	9	1673	17,23	55	+21,6±0,3	183	440	16
10*		52	4247	8,04	46	+14,8±0,2	178	432	14

ξ – заряд поверхні мембрани; φ - кут змочування поверхні мембрани; T_c – температура склування; $T_{5\%}$ – температури 5 %-вої втрати маси; σ – міцність на розрив.

Введення ЗОС у структуру отриманих ПС мембран сприяє суттєвій гідрофілізації їхньої поверхні, порівняно з мембраною без ЗОС, про що свідчить істотне на 10º-20º зменшення крайових кутів змочування поверхні водою. Результати вимірювання ξ-потенціалу поверхні мембран показують, що додавання аніоноактивного олігомеру сприяє підвищення величини ξ-потенціалу до –44,4±0,3 мВ, а у випадку додавання у формувальний розчин катіоноактивного олігомеру відбувається перезарядка поверхні до +22,7±0,5 мВ, порівняно з немодифікованою мембраною із ξ-потенціалом –18,1±0,2 мВ.

Показано, що ПС мембрани одержані за наявності йоногенних олігомерів значно ефективніше затримують йоногенні високомолекулярні речовини (БСА, ГК), барвник (кислотний чорний – КЧ), електроліти (йони SO_4^{2-} та Ca^{2+}) завдяки реалізації електрохімічного механізму затримування (табл. 5).

Таблиця 5

Залежність коефіцієнта затримання речовин різної природи модифікованими ПС мембранами

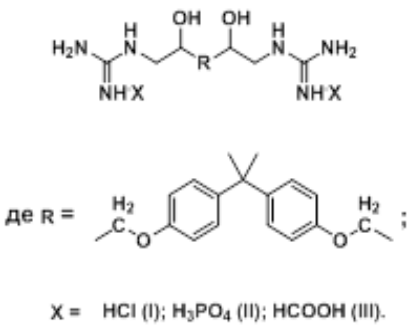
Модельні розчини	0	Модифіковані мембрани									
		1	2	3	4*	5*	6	7	8	9*	10*
	R, %										
КЧ	32,4	-	-	-	-	-	45,3	76,3	83,7	50,1	95,6
БСА	52,3	64,4	71,6	79,3	67,2	87,7	-	-	-	-	-
ГК	45,6	52,3	77,0	88,8	59,6	94,1	-	-	-	-	-
солі з Ca^{2+}	0	-	-	-	-	-	15,8	44,9	59,5	25,7	67,5
солі з SO_4^{2-}	0	12,8	39,3	19,7	19,7	57,5	-	-	-	-	-

0 – немодифіковані мембрани; 1-5 – мембрани, модифіковані аніоноактивними ЗОС; 6-10 – мембрани, модифіковані катіоноактивними ЗОС; концентрація (КЧ, SO_4^{2-}, Ca^{2+}) – 10^{-3} М, концентрація (БСА, ГК) – 10 і 30 мг/л, відповідно.

Встановлено, що збільшення в ЗОС вмісту гідрофільних аніоноактивних (сульфатні), і катіоноактивних (піридиній хлоридні) груп сприяє гідрофілізації поверхні мембран, і, відповідно, підвищує продуктивність ПС мембран; коефіцієнт затримання йоногенних високомолекулярних речовин (білків, гумінових кислот, барвників), і низькомолекулярних електролітів; а також зменшує їх забруднення гідрофобними речовинами (білками, барвниками) та збільшує термін експлуатації мембран.

4.2. Розроблення основ технології отримання бактерицидних полісульфонових мембран, сформованих за наявності гуанідиновмісних олігомерів

Використані модифікувальні агенти – гуанідиновмісні олігомерні поверхнево-активні речовини (ГОПАР), що характеризуються наявністю специфічних гуанідинієвих груп у різних сольових формах (гуанідиній-хлорид, гуанідиній-фосфат, гуанідиній-форміат), надають мембранам бактерицидні властивості.



Таблиця 6

Залежність антибактеріальної активності (АА) мембран від вмісту в них гуанідиновмісного олігомеру

С, мас. %	Модифіковані мембрани					
	I	II	III	I	II	III
	АА, %					
	E.coli НВ 101			*S.aureus* ССМ 209		
0	0	0	0	0	0	0
0,1	100	72	0	96	90	0
0,5	100	100	28	100	100	95
1,0	100	100	98	100	100	100
2,5	100	100	100	100	100	100

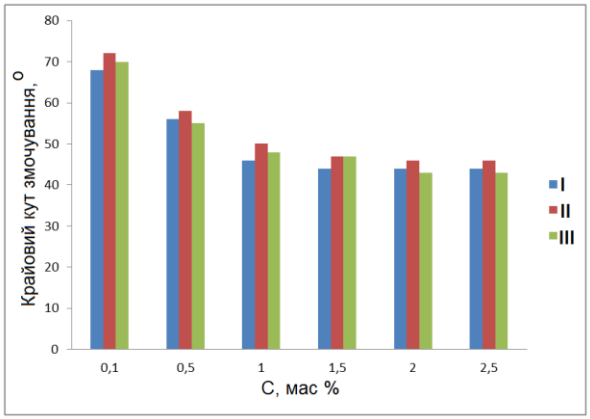


Рис. 2. Залежність крайових кутів змочування поверхні мембран від вмісту ГОПАР.

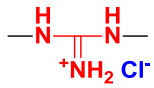
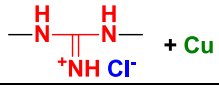
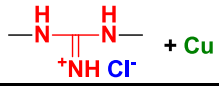
Результати, наведені у табл. 6, свідчать, що наявність олігомеру в структурі мембрани сприяє підвищенню її бактерицидної активності як щодо грамнегативних (*E. coli)* так і грампозитивних *(S. aureus)* бактерій, гуанідиній-фосфат < гуанідиній-форміат < гуанідиній-хлорид. Введення ГОПАР у структуру отриманих ПС мембран також сприяє суттєвій гідрофілізації їхньої поверхні, порівняно з мембраною без олігомера. Про це свідчить істотне зменшення (до 20º) крайових кутів змочування поверхні отриманих мембран водою (рис. 2.).

4.3. Розроблення основ технології отримання бактерицидних флуоровмісних мембран

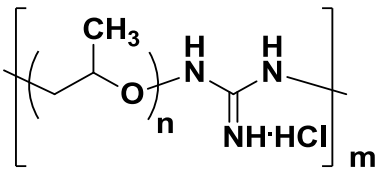
Мембрани сформовані за наявності поліоксипропіленгліколькгуанідинових сполук з різним відношенням гідрофільних і гідрофобних фраґментів і гуанідиновмісних олігомерів, які утворюють комплекси з перехідними металами Cu або Ag. Характеристики модифікуючих сполук та властивості одержаних мембран наведено у табл. 7.

Таблиця 7

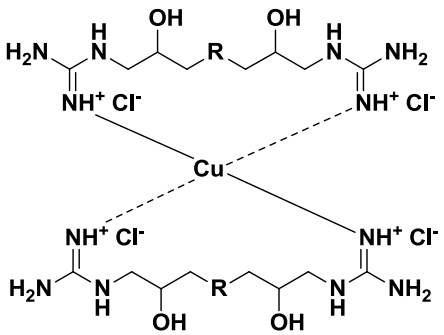
Характеристики гуанідиновмісних олігомерів та властивості одержаних мембран

Сполука	Йоногенна група	n	ММ гідрофобного фраґменту	Вміст йоногенних груп, %	Характеристики мембран		
					$T_{пл}$	$T_{5\%}$	σ, МПа
I		4	230	29,3	141	352	15
II		7	400	13,0	140	445	12
III		34	2000	2,9	138	445	11
IV		0,07	365	32,4	141	440	12
V		0,07	365	28,6	140	442	11
VI		5,2	2000	7,8	139	436	10

Для формування мембран було використано поліоксипропіленгліколькгуанідиній хлорид (гуанідиновмісні олігомери – ГВО), який має як гідрофільну частину, так і гідрофобний фраґмент (поліоксипропілен) різної молекулярної маси (у табл. 7 сполуки *I-III*), а також гуанідинвмісний олігоетер на основі діанового олігоепоксиду, який є лігандом для перехідного металу – водорозчинний олігоетер-гуанідиновий комплекс Cu^{2+} (сполука *IV*) або нерозчинний у воді комплекс Ag^{+} (сполука *V*), нерозчинний у воді комплекс Cu^{2+} (сполука *VI*) (табл.7).

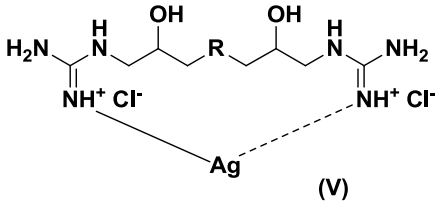


де n = 4 (I);
n = 7 (II);
n = 34 (III).



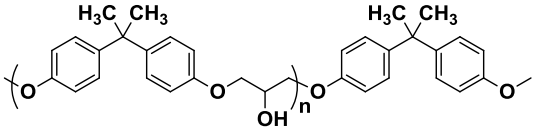
(IV) або (VI)

або



(V)

R =



де IV та V при n = 0,07, а VI при n = 5,2

Використані для досліджень речовини з ГВО відрізняються за відношенням гідрофобних фраґментів і йоногенних груп (табл. 7). Мембрани формували методом

інверсії фаз із розчину з експериментально підібраним складом з вмістом ГВО в діапазоні від 0,1 до 3 мас. % – ФВм : (ДМФА : А-Х) : Х, де Х – концентрація ГВО.

Встановлено що водопроникність мембран зростає зі збільшенням концентрації ГВО, а також залежить від відношення кількості гідрофільно-гідрофобних фраґментів ГВО (рис. 3). Так, у сполуці *І* відсотковий вміст гідрофільних гуанідинієвих фраґментів у елементарному ланцюгу найбільший (29,3 мас %.), то ж і продуктивність найбільше, порівняно зі сполуками *ІІ* та *ІІІ*, гідрофільна частина яких становить, відповідно, 13 та 2,9 мас. %

Наявність комплексів ГВО з металами у формувальному розчині ще помітніше сприяє утворенню мембран з високою водопроникністю. Це, ймовірно, пов'язано з тим, що наявність комплексів, які добре взаємодіють з водою, сприяє швидшій інверсії фаз і формуванню більш пористих мембран. Введення ГВО в структуру отриманих ФВм мембран сприяє суттєвій гідрофілізації їхньої поверхні порівняно з мембраною без олігомеру, про що свідчить істотне зменшення крайових кутів змочування поверхні отриманих мембран водою (табл. 8). Одержані значення ξ-потенціалу поверхні мембран (табл. 8) свідчать, що наявність катіоноактивних ГВО сприяє зміні негативного заряду поверхні ФВм мембран, на позитивний заряд. Встановлено, що наявність йоногенних груп ГВО суттєво змінює селективні властивості сформованих мембран щодо низькомолекулярних електролітів (йонів Ca^{2+}).

Таблиця 8

Крайові кути змочування (φ, º) та заряд поверхні ФВм мембран (ξ, мВ), сформованих за наявності ГВО

Вміст ГВО, мас %	I		II		III		IV		V		VI	
	***φ*,º**	ξ, мВ	***φ*,º**	ξ, мВ	***φ*,º**	ξ, мВ	***φ*,º**	ξ, мВ	***φ*,º**	ξ, мВ	***φ*,º**	ξ, мВ
0,1	81	+4,1±0,4	85	+2,4±0,1	92	-2,7±0,3	80	+3,3±0,3	84	+4,9±0,1	86	+1,6±0,4
1,0	57	+10,8±0,6	62	+8,4±0,3	70	+3,9±0,5	55	+9,6±0,2	59	+11,5±0,5	65	+7,1±0,3
3,0	43	+12,1±0,4	46	+11,0±0,4	53	+6,1±0,4	42	+11,9±0,5	44	+13,0±0,4	49	+10,1±0,5

*вимірювання виконували відносно розчину KCl з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ М

Заряд мембран без ГВО становить - 11,19±0,2 мВ, $\varphi = 105º$

Як показують результати наведені у табл. 9, селективність отриманих позитивно заряджених мембран за електролітами типу 2 : 1 (Ca^{2+}) вища, порівняно з немодифікованою мембраною, за рахунок електрохімічного механізму затримання (на мембранах без ГВО спостерігається незначне затримання йонів Ca^{2+}). Встановлено, чим більша величина позитивного заряду мембрани, тим вищий коефіцієнт затримання мембранами йонів електролітів типу 2 : 1.

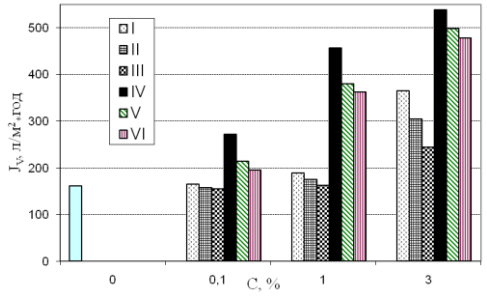


Рис. 3. Залежність водопроникності (J_v) мембран від вмісту ГВО (мас. %) у формувальному розчині.

Таблиця 9

Коефіцієнт затримання (R, %) мембран, сформованих з композиції ФВм:ДМФА:А 14:43:43 за наявності ГВО

Вміст ГВО, мас. %	R ($CaCl_2$), %					
	I	II	III	IV	V	VI
0,1	35,4	29,2	20,2	15,3	32,9	21,6
1	67,8	64,3	48,5	26,7	57,7	50,8
3	58,2	52,4	44,6	22,6	51,2	37,3

* R (Ca^{2+}) мембранами без ГВО R = 0%

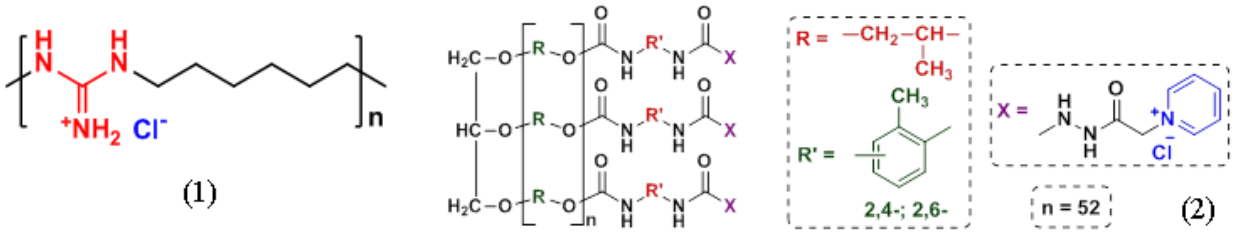
Сформовані мембрани з введеними ГВО містять на поверхні та в об'ємі функціональні амонієві групи. Встановлено, що наявність більше 1 мас. % ГВО у

структурі мембран зумовлює їх 100%-ву антибактеріальну активність щодо грамнегативної бактерії *E. coli* НВ 101 та грампозитивної бактерії *S.aureus* ССМ 209.

Найефективнішу бактерицидну дію мають мембрани, що містять ГВО з великою кількістю йоногенних (гуанідинієвих) груп (сполуки *I, IV, V*). Проте 100%-ва бактерицидна дія мембран, які містять сполуку *I*, триває протягом 15 діб, оскільки розчинна у воді речовина *I* легше десорбує і виводиться зі структури мембрани. Найбільш сильна та тривала бактерицидна дія притаманна мембранам, що містять ГВО з комплексами металів, оскільки йони Ag^+ та Cu^{2+} підсилюють бактерицидну дію. Окрім того нерозчинні у воді сполуки *V* та *VI* добре фіксуються в структурі мембран, що сприяє подовженню тривалості бактерицидної дії з використанням сполук *V* та *VI*, відповідно.

4.4. Розроблення основ технології отримання поліакрилонітрильних мембран введенням йоногенних олігомерів

З метою поліпшення функціональних властивостей ПАН мембран для їх об'ємного модифікування було використано бактерицидні олігомерні сполуки полігексаметиленгуанідиній-хлорид (ПГМГ) – *1* та олігоуретансемикарбазид з катіонними піридинієвими групами (ЗОС) – *2* (сполука 10, табл. 4) з концентрацією введених речовин 0,1-3 мас.%.



Після проведення об'ємного модифікування визначали наступні характеристики ПАН мембран: температуру силування T_c; температуру 5 %-вої втрати маси $T_{5\%}$; міцність на розрив σ (табл. 10).

Таблиця 10

Властивості ПАН мембран

Мембрана	T_c	$T_{5\%}$	σ, МПа
1	87	250	8
2	83	248	7
3	81	141	7

Вплив модифікувальних агентів, введених у структуру мембрани, на хімічну будову поверхні отриманих ПАН мембран було досліджено методом ІЧ-спектроскопії. В ІЧ-спектрах ПАН мембран із введеними йоногенними олігомерами (ПГМГ) з'явилися смуги поглинання: *ν* (N-H) з частотою - 3430 $см^{-1}$, *ν* (C=N-) 1577 $см^{-1}$, та *δ* (N-H) – 1660 $см^{-1}$.

У спектрі ПАН мембрани з введеними йоногенними олігомерами (ЗОС) з'явилися характерні смуги коливань C=O семикарбазидних та уретанових груп з частотою 1680 та 1740 $см^{-1}$, відповідно, а також широка смуга коливань NH уретанової і семикарбазидної груп в діапазоні 3200-3400 $см^{-1}$. Наявність аміногруп на поверхні мембран було підтверджено результатами вимірювання ξ-потенціалу, а саме збільшенням позитивного заряду поверхні: $\xi_{ПАН} = -11$мВ, $\xi_{ПАН+ПГМГ} = +9$мВ, $\xi_{ПАН+ЗОС} = +3$ мВ (рис. 4 (А)).

Заряджені гуанідинієві та піридинієві групи модифікувальних агентів змінюють гідрофобно-гідрофільний баланс поверхні ПАН мембрани у бік її гідрофільності, що підтверджують вимірювання кута змочування: $\theta_{ПАН+ЗОС} = 31°$, $\theta_{ПАН+ПГМГ} = 33°$, порівняно з немодифікованою – $\theta_{ПАН} = 86°$ (рис. 4 (Б)).

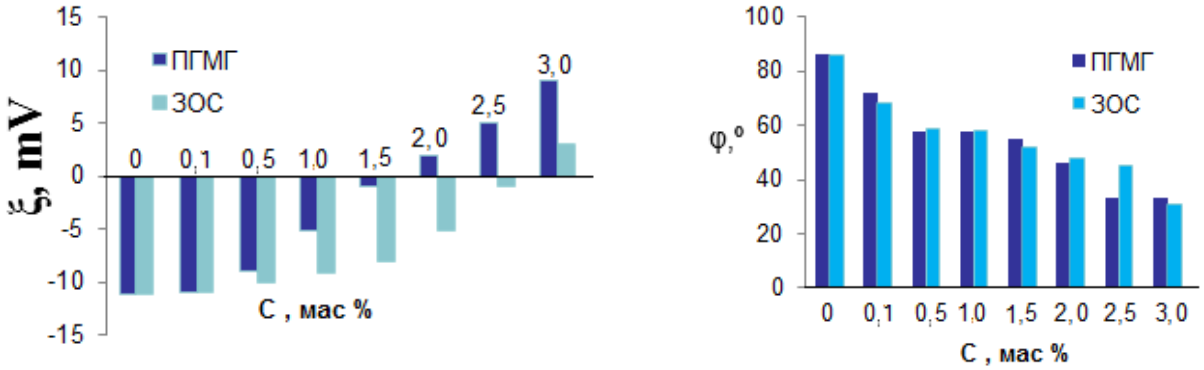


Рис. 4. Залежність ζ-потенціалу поверхні (А), кут змочування (Б) ПАН мембрани від вмісту модифікувального агента (С, %) (ПГМГ, ЗОС).

Отже, введення у формувальний розчин йоногенних модифікувальних агентів ефективно гідрофілізує мембрани та змінює ξ-потенціал їхньої поверхні, що сприяє підвищенню стійкості мембрани до біоколоїдного забруднення.

5. ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХНІ ПОЛІМЕРНИХ МЕМБРАН ЗА ДОПОМОГОЮ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ТА ХІМІЧНИХ МЕТОДІВ

Для надання мембранам функціональних властивостей, зокрема підвищеної стійкості до біоколоїдного забруднення, на поверхні немодифікованої мембрани необхідно створити комплементарний проміжний шар з активними групами, завдяки яким і відбувається іммобілізація модифікаторів антибактеріального призначення. Для створення комплементарного шару були використані як фізико-хімічні (хімічно-ініційоване УФ-опромінення поверхні), так і хімічні (полімераналогічні перетворення, хімічно-ініційована полімеризація з прищепленням) методи. Схема процесу поверхневого модифікування мембран наведена на рис.5:

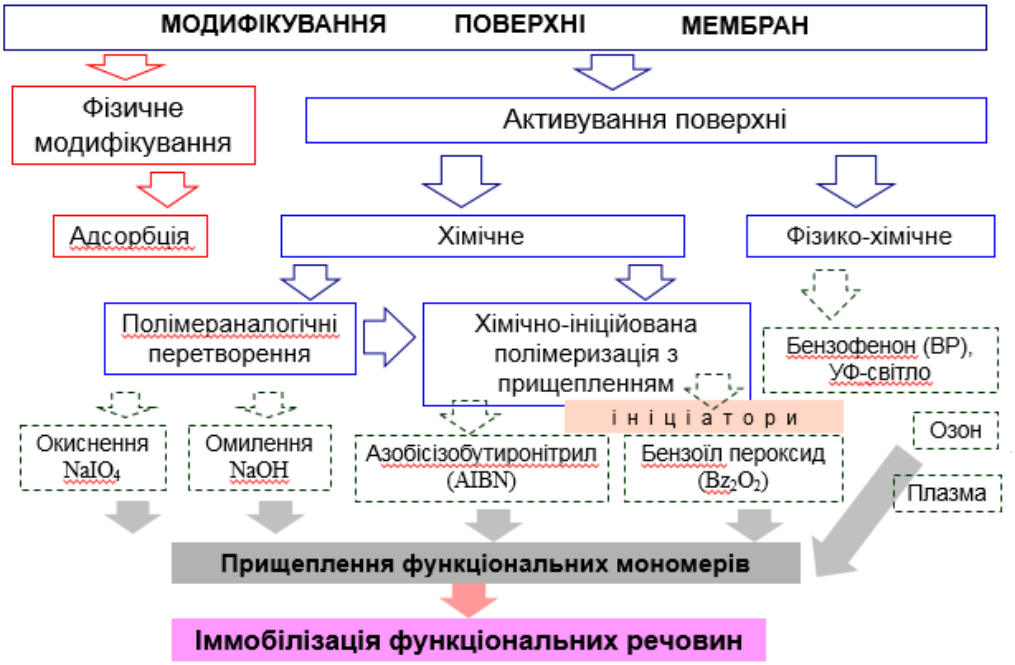
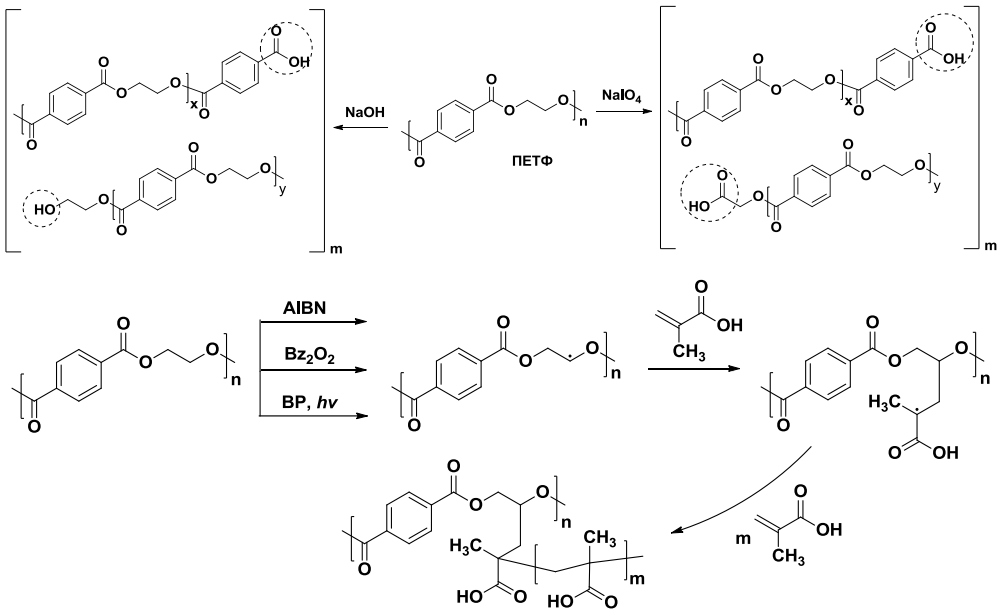


Рис. 5. Схема процесу поверхневого модифікування мембран

З технологічної точки зору модифікування поверхні є найбільш раціональним методом надання необхідного комплексу властивостей полімерним мембран.

5.1. Активування поверхні поліетилентерефталатних мембран та іммобілізація на них антибактеріальних агентів

Для модифікування ПЕТФ мембран використали такі методи: попереднє активування інертної поверхні мембран за допомогою полімераналогічних перетворень у приповерхневому шарі мембран (омилення за допомогою NaOH і окиснення $NaIO_4$), а також хімічно-ініційована за допомогою ініціаторів (азобісізобутиронітрилу та бензоїл пероксиду) або УФ-ініційована полімеризація метакрилової кислоти, відповідно до схеми:



Після активування поверхні ПЕТФ мембран омиленням NaOH та окисненням $NaIO_4$ експериментально встановлено вплив температури і тривалості процесу на водопроникність мембран, а також визначено величини ξ-потенціалу і ступеня гідрофільності їхньої поверхні. Встановлено, що в процесі полімераналогічних перетворень на поверхні мембран збільшується кількість карбоксильних груп, здатних до зв'язування позитивно заряджених полімерних антибактеріальних агентів, що призводить до зменшення ξ-потенціалу поверхні мембран з -9,85 до -12,72 мВ. При цьому підвищується гідрофільність поверхні (крайовий кут змочування водою становить 60º для немодифікованої мембрани та 45º для активованої), і, відповідно, збільшується водопроникність мембран.

Згідно з результатами низки експериментальних досліджень обґрунтовано технологічні параметри для найефективнішого утворення реакційноздатних карбоксильних груп на мембранах, які омилювали протягом 20 хв. за 60ºС в 1 М водних розчинах NaOH, і на мембранах, окиснених протягом 2 год. за 70ºС в 0,1 М розчині $NaIO_4$. Прищеплення метакрилової кислоти ініціювали за допомогою УФ-опромінення та ініціаторів полімеризації бензоїл пероксиду (Bz_2O_2) і азобісізобутиронітрилу (AIBN). Ступінь модифікування поверхні мембран характеризували ступенем прищеплення (СП) поліметакрилової кислоти (ПМАК), який підвищувався зі збільшенням початкової концентрації метакрилової кислоти у водному розчині та з тривалістю процесу модифікування (рис. 6).

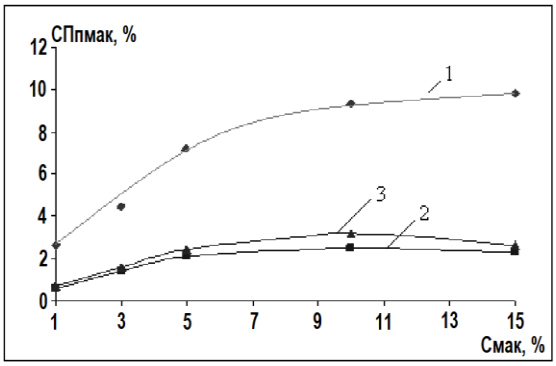


Рис. 6. Залежність концентрації метакрилової кислоти ($С_{МАК}$, %) на ступінь прищеплення (СППМАК, %) поліметакрилової кислоти залежно від способу активування (1 – УФ, 2 – Bz_2O_2, 3 – AIBN).

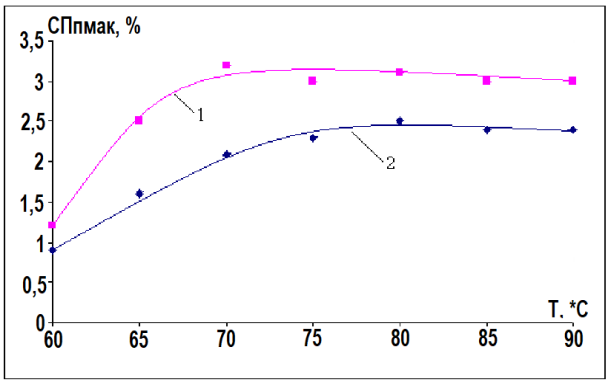
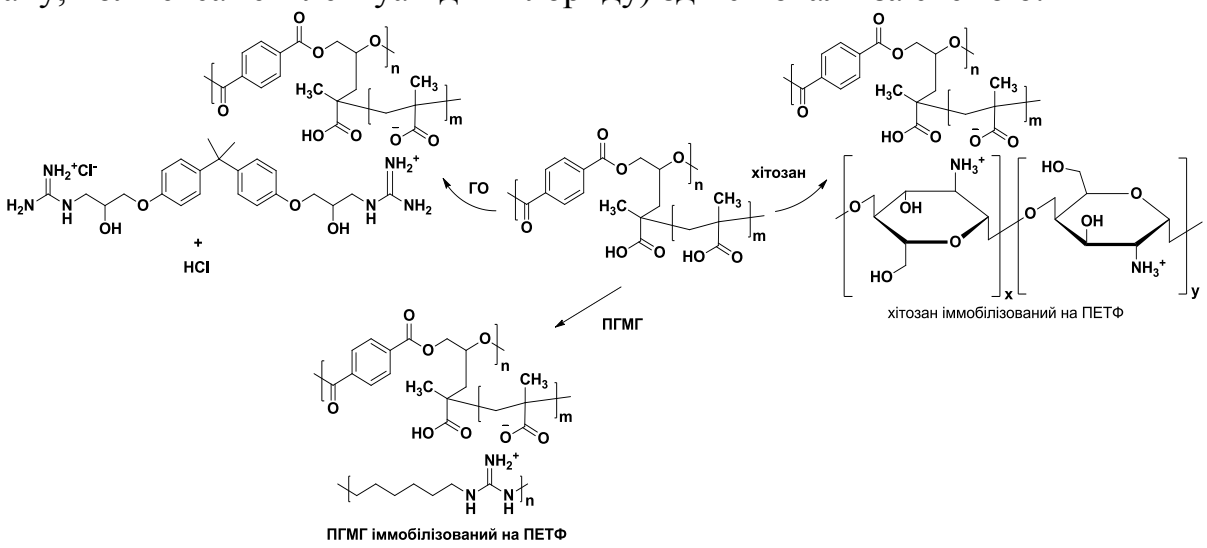


Рис. 7. Залежність температури хімічно-ініційованої прищепленої полімеризації метакрилової кислоти (Т, °С) на ступінь прищеплення ($СП_{ПМАК}$, %) поліметакрилової кислоти (1 – AIBN, 2 – Bz_2O_2).

Криві залежності СП ПМАК від температури представлено на рис. 7. З підвищенням температури зростає швидкість дифузії мономеру до поверхні мембрани, швидкість ініціювання та росту полімерного ланцюга, що сприяє прищепленню ПМАК. Але підвищення температури до 80ºС для Bz_2O_2 та 70ºС для AIBN гальмує процес полімеризації, оскільки збільшується швидкість обриву полімерних ланцюгів, і ступінь прищеплення ПМАК вже не підвищується (рис. 7).

Внаслідок часткового перекривання пор у процесі прищеплення ПМАК до поверхні ПЕТФ мембран відбувається зменшення водопроникності від 188 л/м^2·год. для немодифікованої мембрани до 92 л/м^2·год. для модифікованого зразка (ініціатор Bz_2O_2, температура 80ºС, час прищеплення 2 год.). Однак, таке зменшення водопроникності модифікованих мембран спостерігається за максимального ступеня прищеплення ПМАК. Загалом, змінюючи параметри процесу полімеризації, можна контролювати ступінь прищеплення і транспортні характеристики одержаних мембран. Прищеплення ПМАК сприяє збільшенню негативного заряду поверхні модифікованої мембрани завдяки введенню карбоксильних груп, здатних до дисоціації у водному розчині. Ці мембрани стали основою для подальшого фізико-хімічного модифікування їх зарядженими бактерицидними полімерами і створення мембран з додатковими функціональними властивостями.

На активованій поверхні ПЕТФ мембран іммобілізацію різних за хімічною природою катіонактивних антибактеріальних агентів (гуанідинвмісного олігомеру, хітозану, полігексаметиленгуанідин хлориду) здійснювали за схемою:



Дослідження електрокінетичних явищ, які спостерігаються на межі поділу фаз модифікована мембрана – водний розчин антибактеріального полімерного агенту, показало, що зв'язування антибактеріальних агентів з групами активованого шару на поверхні мембран відбувається завдяки адсорбційним і електростатичним взаємодіям.

Ефективність процесу модифікування мембран антибактеріальними агентами оцінювали за величинами ступеня прищеплення агентів, водопроникності мембран до та після модифікування, гідрофільності і заряду поверхні мембран. Встановлено, що ступінь прищеплення антибактеріальних агентів підвищується, а водопроникність (J_v) зменшується зі збільшенням тривалості процесу модифікування (рис. 8).

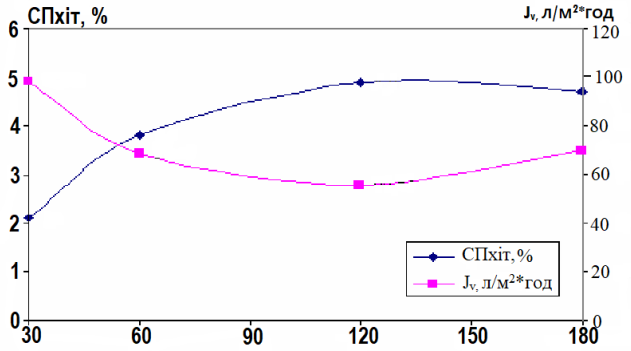


Рис. 8. Залежність СП та водопроникності (J_v) модифікованих мембран від тривалості процесу іммобілізації полімерних антибактеріальних агентів.

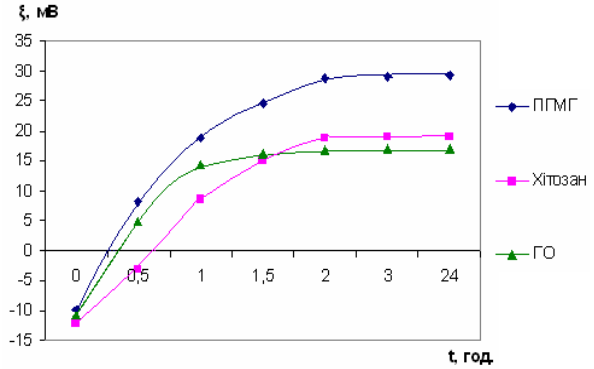


Рис. 9. Залежність ξ-потенціалу поверхні модифікованих мембран від тривалості процесу іммобілізації полімерних антибактеріальних агентів.

Зміна ξ-потенціалу поверхні ПЕТФ мембрани внаслідок іммобілізації на ній антибактеріальних агентів також підтверджує модифікування поверхні мембрани катіонактивними полімерами. В процесі такого модифікування відбувається зміна ξ-потенціалу поверхні мембран з негативного на позитивний (рис. 9). Значення ξ-потенціалу зростає до певної величини зі збільшенням часу іммобілізації, тоді як подальше збільшення тривалості модифікування несуттєво змінює поверхневий заряд. Адсорбційне насичення поверхні мембрани полімерним антибактеріальним агентом завершується після 1 год. обробки розчином ГО і 2 год. обробки поверхні мембран розчинами ПГМГ і хітозану (рис. 9).

Встановлено, що іммобілізація антибактеріальних речовин сприяє також посиленню антибактеріальних властивостей і підвищенню гідрофільності мембран, що, відповідно, полегшує процедуру їх регенерації.

Порівняння основних характеристик ПЕТФ мембран до та після їх модифікування (за технологічно раціональних умов проведення процесу активування (табл. 11) та модифікування (табл. 12)) нітрогеновмісними полімерними антибактеріальними агентами з використанням різних методик активування поверхні мембран представлений на рис. 10.

Результати порівняння засвідчили, що метод та умови процесу модифікування суттєво впливають на характеристики мембран: гідрофільність їхньої поверхні, значення ξ-потенціалу, кількість прищепленого полімеру-модифікатора та, відповідно, продуктивність модифікованих мембран.

Таблиця 11

Технологічні умови активування поверхні ПЕТФ мембран

Способи активування		
Омилення		
Стадії	Параметри технологічного процесу	Показники
Обробка лугом	концентрація NaOH	1 М
	температура	20-70 °С
	тривалість	10-60 хв.
Промивання	промивна рідина	H_2O дист.
	температура	20 ± 2 °С
	тривалість	2 год.
Висушування	температура	40 °С
	тривалість	0,5-2 год.
Окиснення		
Обробка $NaJO_4$	концентрація $NaJO_4$	0,1 М
	температура	60-90 °С
	тривалість	0,5-3 год.
Промивання	Параметри стадій промивання та висушування відповідають таким як наведені вище для способу омилення	
Висушування		
УФ-прищеплена полімеризація МАК		
Фотоініціювання	концентрація бензофенону	2-6 % мас.
	температура	20 ± 2 °С
	тривалість	10-20 хв.
Прищеплення МАК	концентрація МАК	1-10 % мас.
	температура	40 ± 5 °С
	тривалість	5-30 хв.
	атмосфера	аргон
	відстань від джерела УФ випромінювання	30 см
	тип УФ лампи	ртутна УФ лампа з максимальною емісією при довжині хвилі 254 нм
	енергія випромінювання	16 Вт/см^2
Промивання	промивна рідина	H_2O дист.
	температура	70-90 °С
	тривалість	2 год.
Висушування	температура	40 °С
	тривалість	0,5-2 год.
Хімічно ініційована полімеризація МАК з Bz_2O_2		
Хімічне ініціювання + прищеплення	концентрація Bz_2O_2	0,05-0,25 % мас.
	концентрація МАК	1-15 % мас.
	температура	60-90 °С
	тривалість	0,5 - 3 год.
Промивання	Параметри стадій промивання та висушування відповідають таким як наведені вище для способу омилення	
Висушування		
Хімічно ініційована полімеризація МАК з AIBN		
Хімічне ініціювання + прищеплення	концентрація AIBN	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$ М
	концентрація МАК	1-15 % мас.
	температура	60-90 °С
	тривалість	0,5 - 3 год.
Промивання	Параметри стадій промивання та висушування відповідають таким як наведені вище для способу омилення	
Висушування		

Таблиця 12

Технологічні умови іммобілізації функціональних речовин на поверхні ПЕТФ мембран

Способи модифікування		
Іммобілізація хітозану		
Стадії	Параметри технологічного процесу	Показники
Іммобілізація модифікатора	концентрація хітозану	2 % мас.
	розчинник	2 % розчин оцтової кислоти у воді
	температура розчинення	60 °С
	тривалість розчинення	4 год.
	температура процесу модифікування	20 ± 2 °С
	тривалість контакту з мембраною	0,5 – 24 год.
Промивання	промивна рідина	H_2O дист.
	температура	20 ± 2 °С
	тривалість	2 год.
Висушування	температура	40 °С
	тривалість	0,5-2 год.
Іммобілізація ПГМГ		
Іммобілізація модифікатора	концентрація ПГМГ	1-3 % мас.
	розчинник	вода
	температура	20 ± 2 °С
	тривалість контакту з мембраною	0,5 – 24 год.
Промивання	Параметри стадій промивання та висушування відповідають таким як наведені вище для способу іммобілізації хітозану	
Висушування		
Іммобілізація ГО		
Іммобілізація модифікатора	концентрація ГО	1-3 % мас.
	розчинник	вода
	температура	20 ± 2 °С
	тривалість контакту з мембраною	0,5 – 24 год.
Промивання	Параметри стадій промивання та висушування відповідають таким як наведені вище для способу іммобілізації хітозану	
Висушування		

Найбільш ефективною виявилася іммобілізація ПГМГ на шар ПМАК, який прищеплено методом УФ ініційованої полімеризації (СП = 11,2 мас. %), а у випадку інших методів активування поверхні мембран, та фізичної адсорбції полімеру-модифікатора на поверхні неактивованої мембрани кількість прищепленого полімеру коливається у межах 1,2-9,3 мас. %. Таким способом активування поверхні досягнуто значну іммобілізацію і інших катіонактивних полімерів – хітозану та ГО. Після іммобілізації ПГМГ значення крайового кута змочування поверхні мембран водою показали суттєву гідрофілізацію поверхні мембран (60º для немодифікованої мембрани та 40º для модифікованої). Зміна заряду ξ-потенціалу поверхні мембран після їх модифікації зумовлена проникненням полікатіонів полімеру-модифікатора у подвійний електричний шар мембран. Так, після іммобілізації ПГМГ значення ξ-потенціалу становило +20 ± 0,6 мВ, порівняно з для немодифікованою мембраною -12 ± 0,7 мВ.

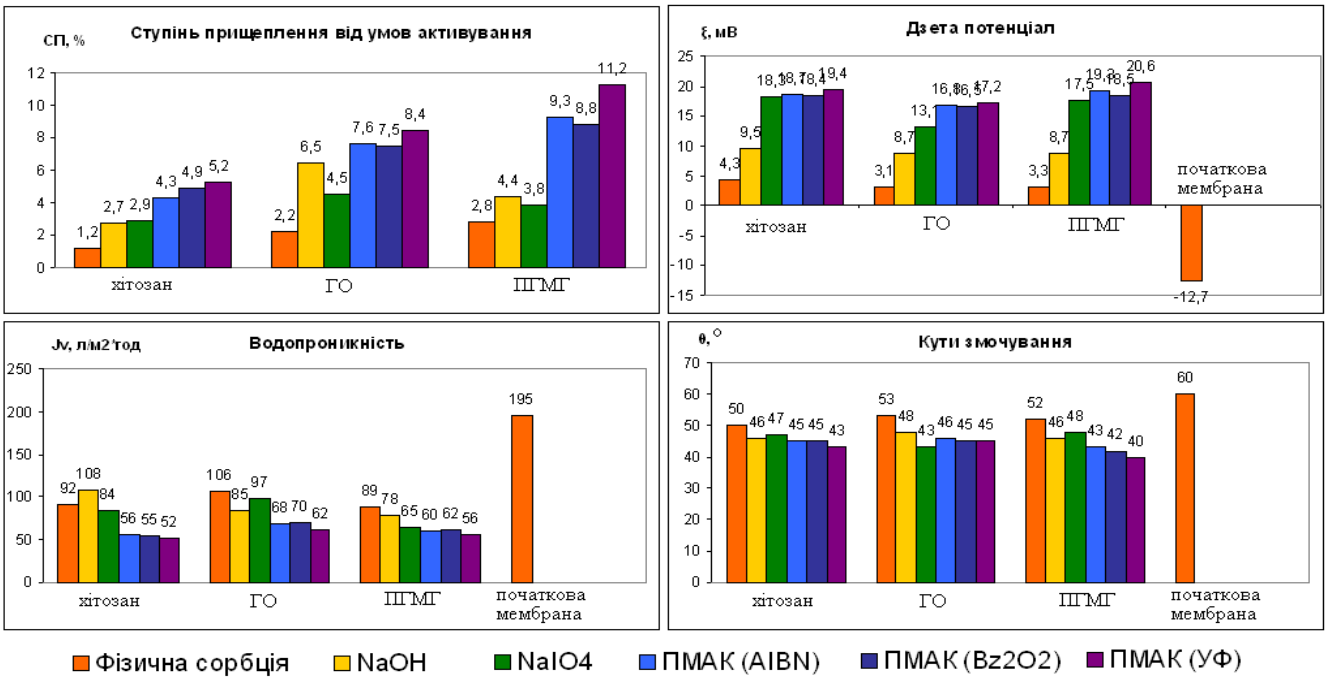


Рис. 10. Характеристики трекових мембран, модифікованих катіонактивними полімерними антибактеріальними агентами залежно від початкових умов активування їх поверхні.

Встановлено, що аміно та гуанідинієві групи, які містяться на поверхні модифікованих мембран зумовлюють їхню антибактеріальну активність. Антибактеріальні властивості модифікованих ПЕТФ мембран визначали щодо грампозитивних (*S. aureus* CCM 209) та грамнегативних (*E. coli* BE) тест культур і порівнювали з властивостями немодифікових мембран (табл. 13).

Таблиця 13

Антибактеріальні властивості трекових мембран, модифікованих ПГМГ, залежно від початкових умов їх активування

Метод модифікування	*E. coli*			*S. aureus*		
	термін зберігання (діб)					
	1	28	56	1	28	56
Контроль (немодифікована мембрана)	++++			++++		
Фізична сорбція ПГМГ	-	++	+++	-	-	+
NaOH + ПГМГ	-	-	++	-	-	-
$NaIO_4$ + ПГМГ	-	-	-	-	-	-
ПМАК + ПГМГ (AIBN)	-	-	-	-	-	-
ПМАК + ПГМГ (Bz_2O_2)	-	-	-	-	-	-
ПМАК + ПГМГ (УФ)	-	-	-	-	-	-

“-” - відсутність росту; “+” – наявність росту

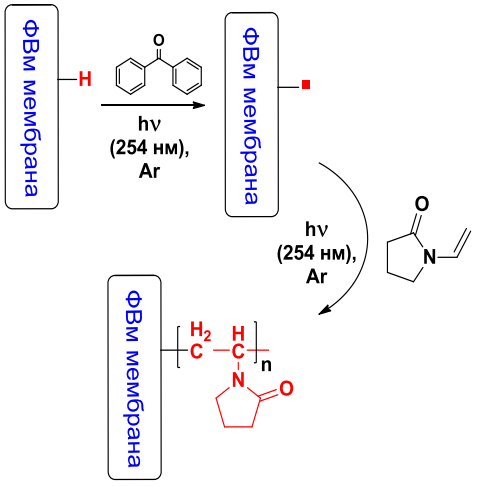
Результати досліджень, наведені у табл. 13, показують, що мембрани модифіковані ПГМГ характеризуються 100 % бактерицидною активністю щодо грампозитивних бактерій (*S. aureus* CCM 209) та високою біоцидною активністю щодо грамнегативних бактерій (*E. coli* BE). Отримані бактерицидні мембрани тестовано протягом 56 діб і вивчено стабільність їхніх бактерицидних властивостей. Встановлено, що бактерицидна активність мембран, модифікованих ПГМГ і попередньо активованих окисненням їхньої поверхні $NaIO_4$, а також прищепленням ПМАК під дією УФ та хімічному активуванні процесу полімеризації, становить 100 %. Аналогічні результати спостерігаються і щодо мембран, модифікованих ГО.

На мембранах з іммобілізованим хітозаном ріст поодиноких колоній спостерігався після двох місяців експлуатації. Це пояснюється відносно меншою антибактеріальною активністю хітозіну, порівняно з ПГМГ та ГО. Полікатіонний хітозан лише пригнічує ріст мікроорганізмів, тому модифіковані хітозаном мембрани виявляють бактеріостатичні, а не бактерицидні властивості. Для надання модифікованим мембранам цього типу бактерицидних властивостей їх додатково обробляли розчинами неорганічних бактерицидних агентів $AgNO_3$ та $CuCl_2$. Хітозан завдяки наявності у складі макромолекул груп $-NH_2$ утворює міцні хелатні комплекси з катіонами металів і бактерицидна дія катіонів внаслідок зв'язування з хітозаном не зникає. Для практичного застосування модифікованих хітозаном мембран з антибактеріальними властивостями важливим є не лише антибактеріальний ефект, а й термін, протягом якого ця властивість зберігається. Для підсилення бактерицидної здатності модифікованих хітозаном мембран було застосовано комплексоутворення з йонами Ag^+ та Cu^{2+}. На поверхні мембран, модифікованих хітозаном без додаткової обробки $AgNO_3$ та $CuCl_2$, через два місяці експлуатації ріст бактерій відновлюється, а, бактерицидні властивості у мембран, оброблених розчинами $AgNO_3$ та $CuCl_2$ суттєво поліпшуються і пролонґовуються. На мембранах, модифікованих хітозаном та оброблених розчином $CuCl_2$, поодинокі колонії *E. coli* виникали після 56 діб роботи мембрани, а колонії грампозитивної *S. aureus* ССМ 209 за цей же період взагалі не були виявлені.

5.2. Активування поверхні флуоровмісних мембран методом УФ-ініційованої полімеризації з прищепленням мономерів та іммобілізацією антибактеріальних речовин

Метою даного підрозділу було розроблення методу модифікування поверхні флуоровмісних мембран за допомогою УФ-ініційованої прищепленої полімеризації N-вінілпіролідону, акрилової кислоти, СПВП, СПАС та дослідження транспортних і функціональних характеристик модифікованих мембран.

Результати досліджень свідчать, що УФ-ініційована полімеризація N-ВП на поверхні ФВм мембран зумовлює утворення на ній прищепленого ПВП, кількість якого залежить від концентрації мономера (рис. 11), концентрації фотоініціатора і тривалості прищепленої полімеризації (табл. 14).



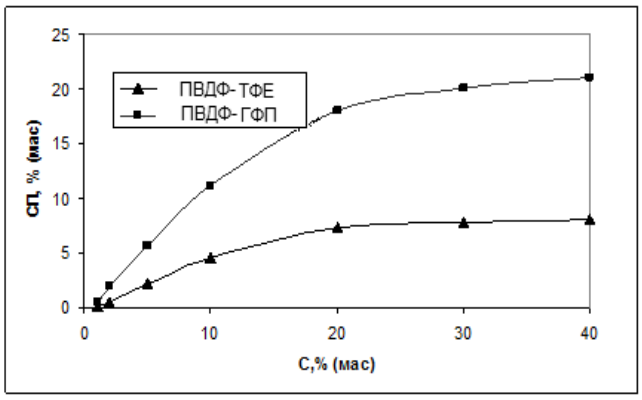


Рис. 11. Залежність ступеня прищеплення ПВП від концентрації мономера (тривалість прищеплення 20 хв.; концентрація ініціатора 4 мас. %

Таблиця 14

Вплив концентрації ($С_{БФ}$,%) та тривалості витримки (τ, хв.) в розчині БФ на ступінь прищеплення ($СП_{ПВП}$, %) ПВП до флуоровмісних мембран

$С_{БФ}$,%	$СП_{ПВП}$, %					
	ПВДФ-ТФЕ			ПВДФ-ГФП		
	10 хв.	20 хв.	30 хв.	10 хв.	20 хв.	30 хв.
0	0,6			1,9		
2,0	2,3	5,7	5,9	6,2	12,1	12,5
4,0	3,5	7,3	7,6	10,1	18,0	18,3
6,0	3,9	8,2	8,4	11,8	20,3	20,5

*Тривалість УФ- ініційованої полімеризації – 20 хв., концентрація розчину N-ВП 10%.

Наявність прищепленого до поверхні мембран ПВП підтверджено результатами ІЧ-спектроскопічного дослідження (смуга поглинання $\upsilon = 1640$ см$^{-1}$ (група =С=О в ПВП)).

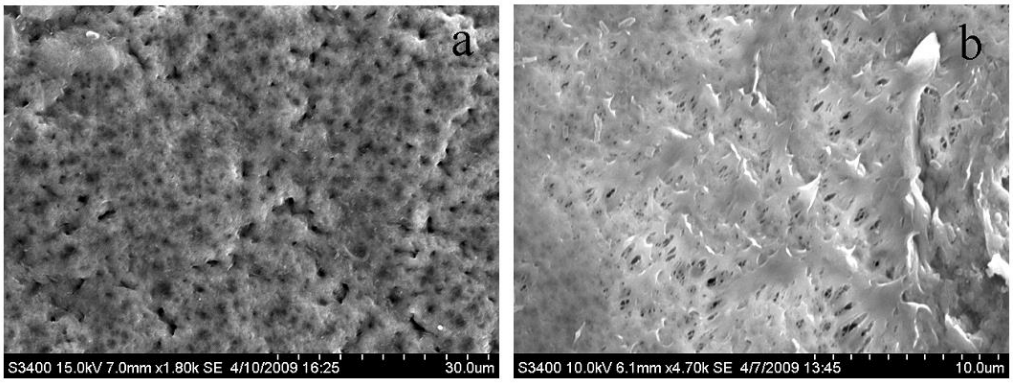


Рис. 12. СЕМ мікрофотографії поверхні ФВм мембран з прищепленим ПВП (СП = 6%) (b) і без нього (a)

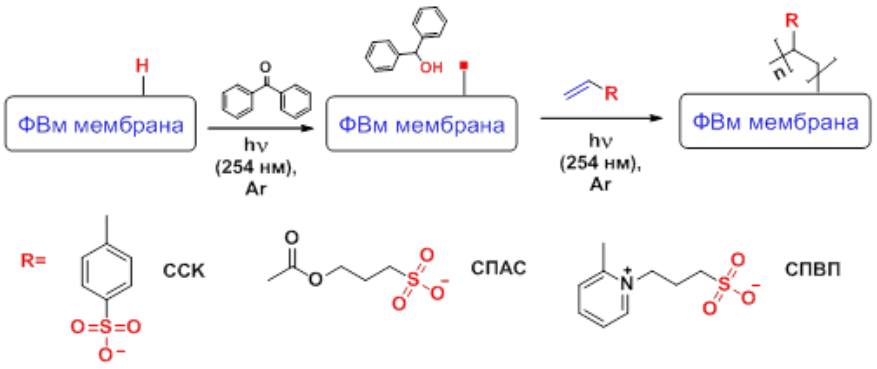
Прищеплення ПВП до поверхні мембран зумовлює часткове перекривання пор (рис. 12), що впливає на продуктивність і коефіцієнт затримання модифікованих мембран (табл. 14). Значення крайових кутів змочування модифікованих мембран водою вказують на істотну гідрофілізацію їх поверхні залежно від кількості прищепленого полімеру.

Таблиця 14

Вплив ступеня прищеплення ПВП (СП,%) на транспортні (J_v) та селективні (R,%) характеристики мембрани, виготовленої з полімеру ПВДФ-ТФЕ

СП,%	J_v, л·м^2/год.	$R_{ПЕГ}$,%			φ, °
		$ПЕГ_{10000}$	$ПЕГ_{20000}$	$ПЕГ_{35000}$	
0	160	0	15	40	105
1,0	158	0	24	49	72
2,0	155	0	32	53	65
3,0	151	5	40	67	54
4,0	149	11	47	81	47
6,0	145	20	58	91	41
8,0	140	26	63	93	39

Аналогічні залежності щодо зміни водопроникності, гідрофільності отримано і для мембран, модифікованих 3-сульфопропілакрилатом натрієвої солі та 1-(3-сульфопропіл)-2-вініл-піридиній гідрохлоридом (табл. 15).



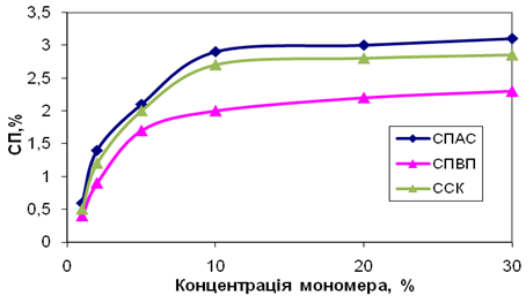


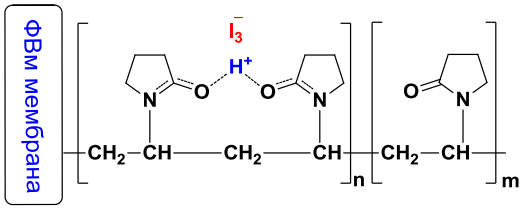
Рис. 16. Вплив концентрації сульфовмісних мономерів на СП полімерів до поверхні ФВм мембран: тривалість прищеплення 40 хв., концентрація БФ 4%

Таблиця 15

Характеристики ФВм мембран, модифікованих сульфовмісними мономерами

Мономер	$C_{мон}$, %	$T_{модиф}$, хв.	СП, %	J_V, л/м^2·год.	φ, °	ξ, мВ
–	0	0	0	280	95	-11±0,4
СПАС	1	40	0,6	258	86	
	5	40	2,1	229	61	
	10	40	2,9	215	48	-12 ±0,4
СПВП	1	40	0,4	264	84	
	5	40	1,7	247	57	
	10	40	2,0	234	43	-10 ±0,2

Модифікування ФВм мембрани з метою утворення комплексу ФВм-ПВП-I_3 представлено на схемі:



Властивості ФВм мембран активованих ПВП з наступним утворенням комплексу ФВм-ПВП-I_3 наведені в таблиці 16.

Таблиця 16

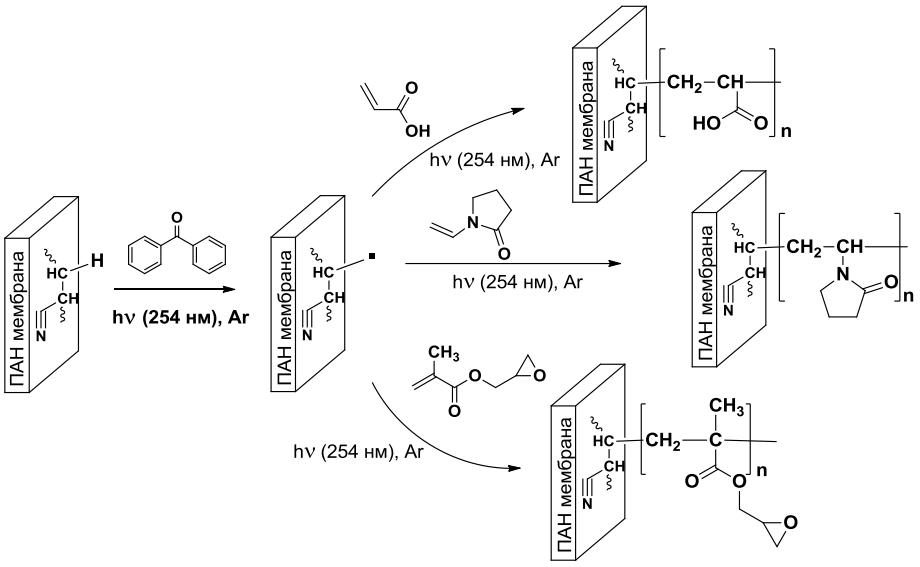
Властивості флуоровмісних мембран

Мембрана	$СП_{ПВП}$, %	БА, %	J_V, л·м^2/год.	R,%			Кут змочування
				ПЕГ 10000	ПЕГ 20000	ПЕГ 35000	
ПВДФ-ТФЕ	0	0	160	0	15	40	105°
ПВДФ-ТФЕ+ПВП	7,3	88	142	24	62	92	40°
ПВДФ-ТФЕ+ПВП+I_3	7,3	100	139	27	66	93	39°
ПВДФ-ГФП	0	0	160	0	0	18	107°
ПВДФ-ГФП+ПВП	18,0	93	137	14	32	69	38°
ПВДФ-ГФП+ПВП+I_3	18,0	100	133	17	33	70	37°

5.3. Активування поверхні поліакрилонітрильних мембран методом УФ-ініційованої полімеризації з прищепленням мономерів та іммобілізація антибактеріальних агентів.

Для активування ПАН-поверхні за наявності ініціатора радикальної полімеризації бензофенону (БФ) було використано вінілпіролідон (ВП), акрилову кислоту (АК) і гліцидилметакрилат (ГМА) та підібрано умови для ефективної функціоналізації поверхні з максимальною величиною СП.

Наявність на поверхні нових груп було підтверджено методом ІЧ-спектроскопії. На спектрах ПАН-ПАК мембран спостерігали появу смуг поглинання: валентні коливання ν (-O-H) з частотою 3535 см$^{-1}$, ν (C=O) з частотою 1727 см$^{-1}$, ν (C-O) з частотою 1178 см$^{-1}$ та деформаційні коливання δ (O-H зв'язку карбоксильної групи) з частотою 1358 см$^{-1}$.



На спектрах мембрани ПАН-ПВП є смуга поглинання 1655 см$^{-1}$, яка відповідає коливанням амід-карбонільної -N-C=O групи в кільці ПВП (смуга «Амід І»). У ПАН-ПГМА спектрах з'явилася смуга за 983 см$^{-1}$, яка відповідає валентним коливанням епоксидного циклу ГМА.

Показано, що гідрофільність поверхнево-модифікованих мембран зростає, що підтверджується зменшенням кутів змочування: від 86º (ПАН), до 32° (ПАН-ПАК), 52° (ПАН-ПВП), 55° (ПАН-ПГМА). Велика кількість карбоксильних груп у прищепленій ПАК змінюють показники ξ-потенціалу поверхні мембрани від $\xi_{ПАН}$ = -11мВ до $\xi_{ПАН\text{-}ПАК}$ = -19мВ. Значення ξ-потенціалу ПАН-ПВП і ПАН-ПГМА мембрани не змінюється.

Внаслідок прищеплення ланцюгів кополімерів на поверхні ПАН мембрани утворюються щіткоподібні структури, які здатні частково перекривати пори, що супроводжується зменшенням показника J_v на 10-20% та зростання R до 20-30% (табл. 17).

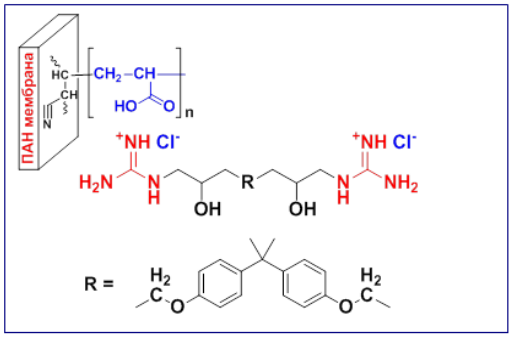
Встановлено, що прищеплення до поверхні ПАН мембран ПАК, ПВП і ПГМА сприяє появі на ній функціональних груп, які здатні до утворення водневих або ковалентних зв'язків з бактерицидними полімерами у процесі створення мембран з додатковими функціональними властивостями.

Таблиця 17

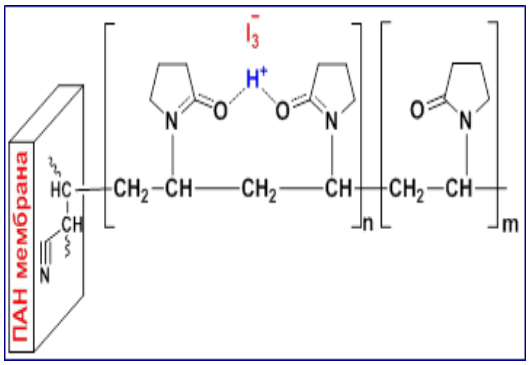
Технологічні умови одержання та транспортні характеристики модифікованих ПАН-мембран

Показник	ПАН мембрана	мономер		
		АК	ВП	ГМА
Концентрація мономера, %	0	1,0	10,0	1,0
Тривалість прищеплення, хв.	0	15	15	20
Концентрація БФ, %	0	1	1	1
Ступінь прищеплення, % мас.	0	8	6	4
ζ-потенціал поверхні, мВ	-11	-19	-9	-11
Кут змочування водою θ, °	86	32	52	55
Продуктивність J_v, л/(м^2·год.)	177	159	141	156
Коефіцієнт затримання ПЕГ R, %	11	30	25	20

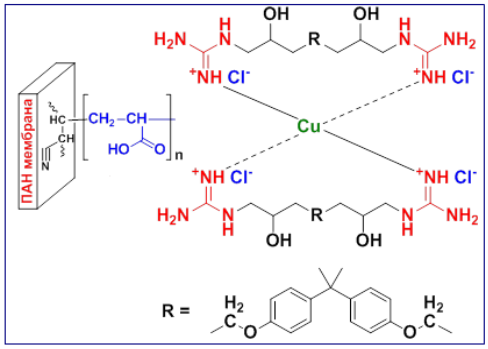
На поверхню попередньо активованих ПАН-ПАК мембран було іммобілізовано ГВО та комплекс ГВО-Cu^{2+} внаслідок утворення зв'язків з карбоксильними групами ПАК і аміногрупами гуанідинію; на ПАН-ПВП іммобілізовано йод завдяки утворенню міцного комплексу йодофору; на ПАН-ПГМА іммобілізовано налідиксову кислоту ковалентним приєднанням НК через оксиранову групу ПГМА.



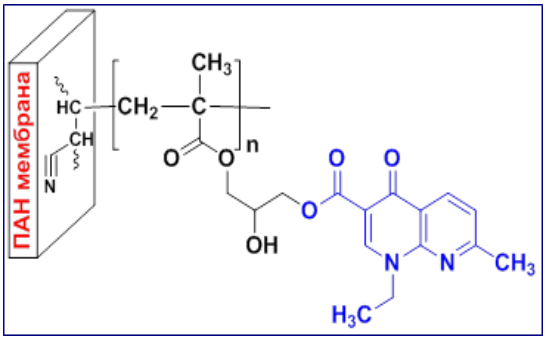
ПАН-ПАК- ГВО



ПАН-ПВП-I_3



ПАН-ГВО-Cu^{2+}



ПАН-ПГМА-НК

Показано, що у ІЧ-спектрах ПАН-ПАК-ГВО мембран є пік поглинання 3450 см$^{-1}$, який відповідає валентним коливанням N-H зв'язку в гуанідинієвій групі, та смуга 1180 см$^{-1}$, що відповідає валентним коливанням C-N зв'язку в ГВО.

Встановлено, що зі збільшенням кількості іммобілізованих сполук об'ємний потік води зменшується від 177л·м$^{-2}$·год.$^{-1}$до 108 л·м$^{-2}$·год.$^{-1}$ для ГВО, а коефіцієнт затримання зростає до 85 %, відповідно. Такий результат може бути пов'язаний з частковим перекриванням пор мембрани молекулами ГВО. Для мембран ПАН-

ПГМА-НК та ПАН-ПВП-I_3 значення об'ємного потоку води не змінюються і становлять, відповідно, 141 л·м$^{-2}$·год.$^{-1}$ і 156 л·м$^{-2}$·год.$^{-1}$. Для посилення антимікробних властивостей на поверхню ПАН-ПАК мембран іммобілізували комплекси ГВО з йонами Cu^{2+}.

Як прищеплення гідрофільних груп на поверхні, так і введення гідрофільних олігомерів в об'єм мембрани, суттєво зменшується кут змочування модифікованих мембран водою (рис. 18). Про появу на поверхні мембран нових функціональних груп свідчить зміна ξ-потенціалу від -11 мВ немодифікованої мембрани, до +9 мВ і +2 мВ мембран модифікованих ПГМГ та ГВО, відповідно (рис. 17). Для ПАН-ПАК мембрани характерне посилення негативного заряду поверхні до -19 мВ, що підтверджує наявність на ній карбоксильних груп ПАК. ξ-потенціал поверхні не змінюється мембран, модифікованих ПВП, ГМА, йодом, НК.

Внаслідок іммобілізації на поверхні та в порах мембрани модифікуючих молекул з високою молекулярною масою зменшується ефективний радіус пор мембрани. Зокрема продуктивність немодифікованої ПАН мембрани становить 177 л/(м^2·год), а продуктивність ПАН-ЗОС і ПАН-ПАК-ГВО мембран - 81 та 90 л/(м^2·год), відповідно (рис. 19). Одночасно ступінь затримування $R_{ПЕГ35000}$ зростає від 0% немодифікованої ПАН до 46 та 85% ПАН-ЗОС та ПАН-ПАК-ГВО мембран (рис. 20). Селективні властивості мембран, модифікованих іншими полімерами: ПВП (J_v = 140 л/(м^2·год.), R = 25%), ПВП-I_3 (J_v = 136 л/(м^2·год.), R = 26%), ПГМА (J_v = 156 л/(м^2·год.), R = 20%) та ПГМА-НК (J_v = 140 л/(м^2·год.), R = 25%) змінилися несуттєво.

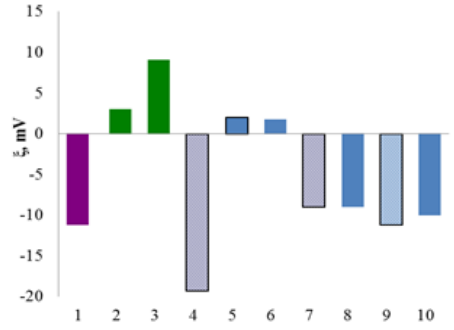


Рис. 17. ξ-потенціал поверхні

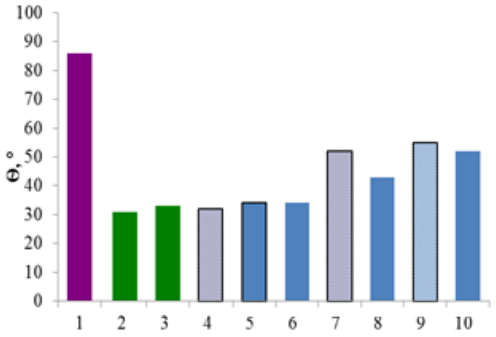


Рис. 18. Кут змочування

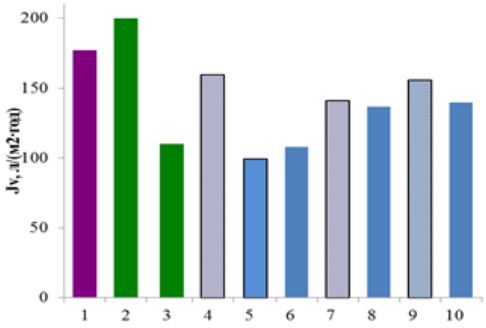


Рис. 19. Об'ємний потік води

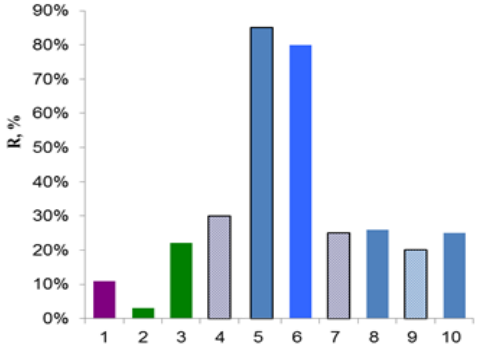


Рис. 20. Коефіцієнт затримання ПЕГ 35 000

1-ПАН, 2-ПАН-ЗОС, 3-ПАН-ПГМГ, 4-ПАН+ПАК, 5-ПАН+ПАК+ГВО, 6-ПАН+ПАК+ГВО+Cu^{2+}, 7-ПАН+ПВП, 8-ПАН+ПВП+I_3, 9-ПАН+ПГМА, 10-ПАН+ПГМА+НК

Встановлено, що іммобілізація досліджуваних у роботі бактерицидних агентів природного та синтетичного походження впливає на антибактеріальну активність мембран, яка зберігається протягом тривалого періоду (табл. 18).

Таблиця 18

Залежність бактерицидної активності ПАН мембран, отриманих різними методами, від тривалості витримування їх у воді

Антибактеріальний агент	Ріст бактерій *E. coli* НВ 101 / *S. aureus* ССМ 209						
	$\tau_{витримування}$, днів						
	0	10	20	30	40	50	60
ПАН	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++
Об'ємне модифікування							
ПАН-ЗОС	++/++	++/++	+++/+++	+++/+++	+++/+++	+++/+++	+++/+++
ПАН-ПГМГ	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	++/++
Поверхневе модифікування							
ПАН+ПАК+ГВО	-/-	-/-	-/+	-/+	+/+	+/+	+++/+++
ПАН+ПАК+ГВО+Cu^{2+}	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	+/+
ПАН+ПВП-I_3	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	++/+
ПАН+ПГМА-НК	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	+/++

Примітка: "-" - ріст мікроорганізмів відсутній, "+" – поодинокі колонії, "++++" – суцільний ріст; на немодифікованій ПАН мембрані спостерігався суцільний ріст.

Доведено, що бактерицидні властивості ПАН мембран з іммобілізованими антибактеріальними реагентами НК та йодом, комплексом ГВО-Cu^{2+}, ПГМГ, залишаються стабільними протягом тривалого часу, впродовж якого ріст культури *Escherichia coli* НВ 101 та *Staphylococcus aureus* ССМ 209 не спостерігали (табл. 19). Водночас полікатіонний характер ГВО, ЗОС тільки пригнічує ріст мікроорганізмів, тому модифіковані ЗОС мембрани виявляють бактеріостатичні, а не бактерицидні властивості.

Таблиця 19

Адгезія тест-культур бактерій до поверхні модифікованих ПАН мембран

	Адгезія тест-культур бактерій, %			
	P.fluorescens 8573	*S.aureus* АТСС25923	*E.coli* АТСС 25922	*C.stationis* Укм Ас 719
ПАН	98	71	84	81
Об'ємне модифікування				
ПАН-ЗОС	79	56	66	55
ПАН-ПГМГ	64	42	47	43
Поверхневе модифікування				
ПАН-ПВП-I_3	34	16	23	21
ПАН-ПГМА-НК	29	9	21	18
ПАН-ПАК-ГВО	41	19	29	20
ПАН-ПАК-ГВО-Cu^{2+}	38	17	27	18

Також було досліджено адгезійні властивості модифікованих мембран щодо 4 бактеріальних культур (табл. 19). Було встановлено, що адгезія до поверхні модифікованих мембран усіх культур мікроорганізмів значно нижча, порівняно зі зразками немодифікованих мембран, що дає підставу стверджувати – ріст і розвиток біоплівки суттєво пригнічується.

5.4. Аналіз властивостей отриманих полімерних мембран з підвищеною стійкістю до біоколоїдного забруднення

Результати порівняльного аналізу функціональних властивостей отриманих полімерних мембран представлено у вигляді діаграм на рис. 21 – 24. Гідрофобно-гідрофільний баланс поверхні (кут змочування), заряд поверхні (ξ-потенціал), адгезія тест-культур до поверхні, а також антибактеріальні властивості модифікованих мембран з попередньо активованою поверхнею (3, 6, 9, 12) і мембран з лише активованою поверхнею (2, 5, 8, 11), було порівняно з початковими немодифікованими мембранами на основі поліакрилонітрилу, поліетилентерефталату, полісульфону та полівініліденфториду з тетрафторетиленом (1, 4, 7, 10). Активували поверхню усіх мембран для створення міжфазового шару методом УФ-ініційованої полімеризації з прищепленням акрилової кислоти, а модифікували активовану поверхню мембран іммобілізацією гуанідиновмісного олігомеру на шар поліакрилової кислоти.

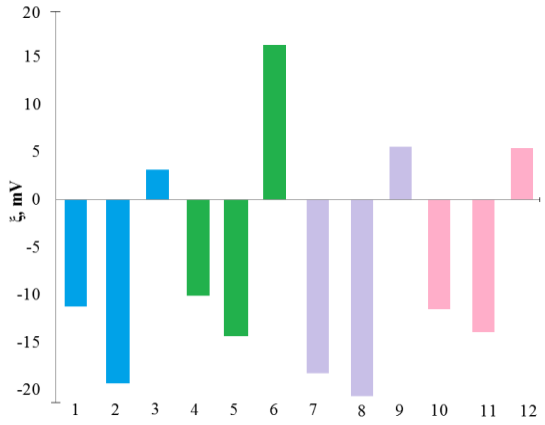


Рис. 21. ξ-потенціал поверхні

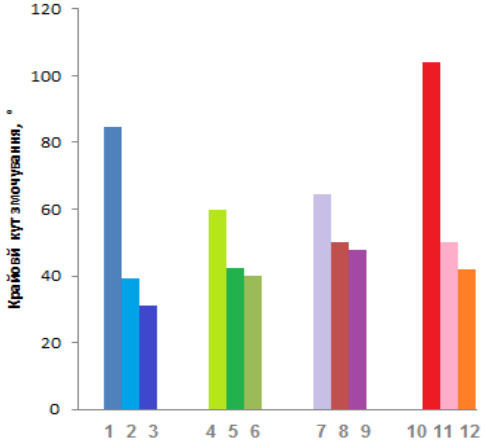


Рис. 22. Кут змочування

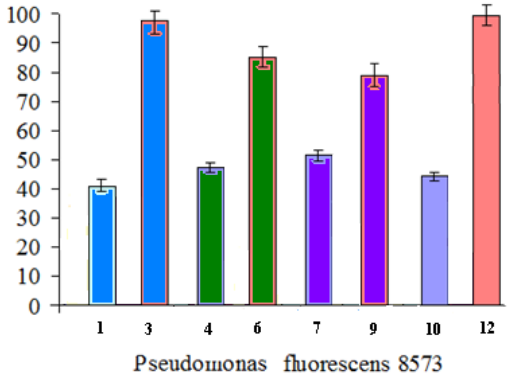


Рис. 23. Адгезія тест-культури до поверхні

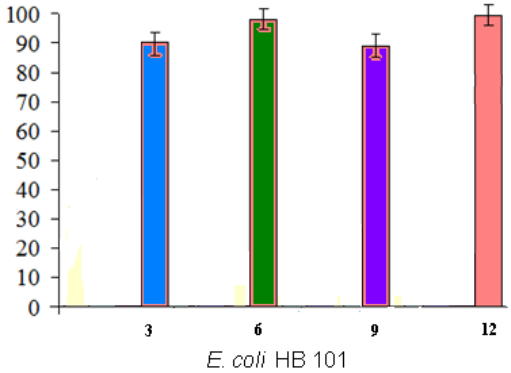


Рис. 24. Антибактеріальні властивості мембран

1-ПАН, 2-ПАН+ПАК, 3-ПАН+ПАК+ГВО, 4-ПЕТФ, 5-ПЕТФ+ПАК, 6-ПЕТФ+ПАК+ГВО, 7-ПС, 8-ПС+ПАК, 9-ПС+ПАК+ГВО, 10-ПВДФ-ТФЕ, 11-ПВДФ-ТФЕ+ПАК, 12-ПВДФ-ТФЕ+ПАК+ГВО.

Отримані результати свідчать, що не залежно від типу полімеру основи мембрани тенденція зміни показників залишається однаковою. Але активування та модифікування поверхні мембран з більш гідрофобних полімерів на основі поліакрилонітрилу та полівініліденфториду з тетрафторетиленом зменшує величину крайового кута змочування і, відповідно, адгезію тест-культур до поверхні приблизно на 50-60 %, а для полісульфонових та поліетилентерефталатних мембран з менш гідрофобними властивостями – на 20-25 %.

6. Практичне використання розроблених мембран з антибактеріальними властивостями

Завдяки введенню модифікувальних агентів у склад формувальних розчинів а також за допомогою цілеспрямованого модифікування поверхні, сформовано мембрани, функціональні властивості яких можна повторно відновити після їх часткової втрати під час тривалої експлуатації. Окрім того, залежно від технологічного завдання є можливість радикально змінити властивості поверхневого шару після такого відновлення, зокрема з використанням інших модифікувальних агентів. Наприклад, після очищення природних вод від гумінових речовин за допомогою мембрани з негативно зарядженим поверхневим шаром (наявність груп аніонного типу) і відповідної регенерації (промивки) поверхню мембрани можна модифікувати групами катіонного типу і використати для концентрування барвника. В такий спосіб використання створених мембран дозволяє подовжити їх загальний термін експлуатації, збільшити міжреґенераційний цикл, а також зменшити об'єм регенерувальних розчинів і кількість відходів після реґенерації (рис. 25, 26).

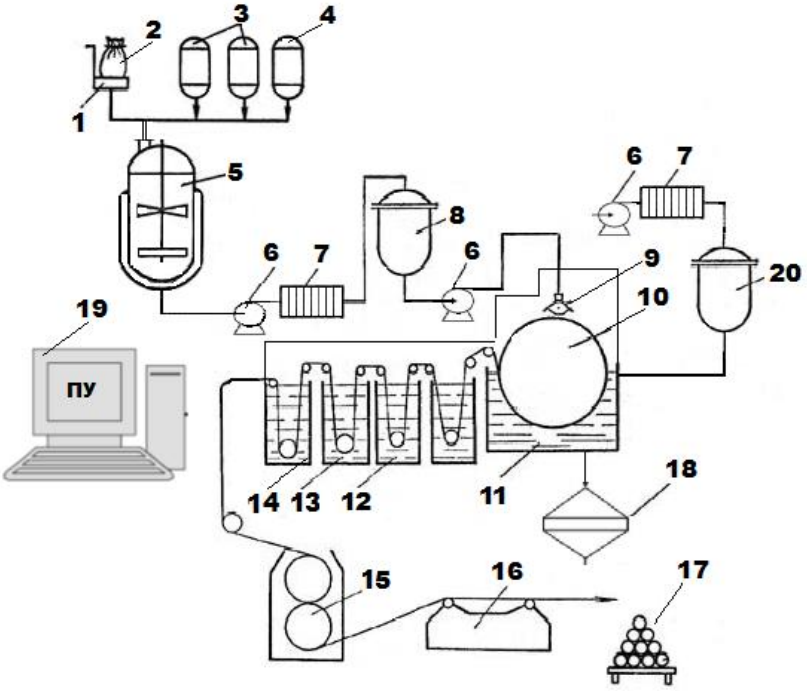


Рис. 25. Принципова технологічна схема процесу формування мембран-основ та модифікованих полімерних мембран: 1 – ваги; 2 – тверді компоненти; 3 – мірники-дозатори рідких компонентів; 4 – модифікувальний агент (за необхідності); 5 – змішувач формувального розчину; 6 – насос; 7 – фільтри; 8 – бак для формувального розчину; 9 – формувальний ніж (фільєра); 10 – формувальний барабан; 11 – осаджувальна ванна; 12 – промивні ванни; 13 – гідротермічна обробка мембранного полотнища (за необхідності); 14 – обробка полотнища імпреґнуючим агентом; 15 – сушарка; 16 – дефектоскоп для перевірки якості мембран; 17 – намотувальний і пакувальний пристрій; 18 – блок рекуперації розчинників; 19 – пульт управління процесом; 20 – блок водопідготовки.

Технологічна схема установки для модифікування мембран методом УФ-ініційованої полімеризації з прищепленням функціональних мономерів з подальшою іммобілізацією модифікувальних агентів для полімерних мембран, отриманих методом інверсії фаз, а у схемі для модифікування промислових мембран відсутні стадії 1-3.

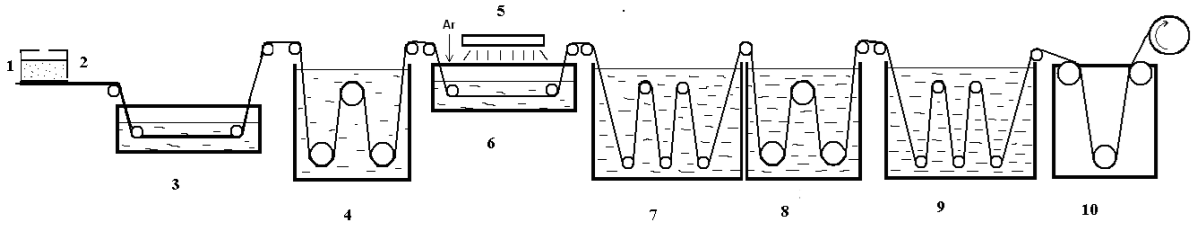


Рис. 26. Технологічна схема установки для модифікування мембран методом УФ-ініційованої полімеризації: 1, 2 - формувальний розчин з формувальним ножем (фільєрою); 3 – осаджувальна ванна; 4 – ванна для обробки фотоініціатором; 5 – УФ-лампа; 6 – резервуар з розчином мономеру; 7, 9 – промивні ванни; 8 – резервуар з модифікувальним агентом; 10 – сушарка.

Застосування розроблених модифікованих мембран дозволило збільшити в реальних умовах термін їх експлуатації, порівняно з не модифікованими мембранами, в 3,5-4 рази, оскільки спостерігалося значне зниження біоколоїдного забруднення поверхні мембрани. Такий ефект сприяє значному зниженню собівартості процесів очищення та розділення.

ВИСНОВКИ

Загалом, у роботі на підставі системних теоретичних і практичних досліджень вирішена важлива науково-технічна проблема, зокрема, розроблено технології одержання модифікованих полімерних мембран із заданими функціональними та покращеними селективними і антибактеріальними властивостями з використанням цілого комплексу нових технологічно обґрунтованих модифікувальних речовин-додатків в формувальних розчинах, а також поверхневого модифікування полімерних мембран за допомогою прищеплення функціональних мономерів, полімераналогічних перетворень та іммобілізації біоцидних речовин.

1. Встановлено технологічно раціональні параметри фазо-інверсійного формування та одержані ультра- і мікрофільтраційні мембрани із заданими характеристиками з полісульфонових, поліакрилонітрильних, флуоровмісних полімерів, які використані як основи для створення нових мембран методами об’ємного та поверхневого модифікування.

2. Синтезовано нові йоногенні і комплексні сполуки з олігомерами лінійної та розгалуженої будови з функціональними гуанідинієвими, піридинієвими, сульфатними групами, олігоетер-гуанідинієвими комплексами з йонами металів, для об’ємного модифікування полімерних мембран у процесі їх формування. За допомогою синтезованих сполук вперше одержані нові ПС, ФВм і ПАН мембрани з покращеними властивостями. Встановлено, що йоногенні і комплексні сполуки завдяки специфічній орієнтації в пористому тілі та на поверхні пор мембран здатні цілеспрямовано змінювати їх фізико-хімічні властивості: гідрофільність, знак і величину заряду поверхні, резистентність до забруднення.

3. Встановлено закономірності формування нових полімерних мембран при введенні функціональних та антибактеріальних речовин у формувальні розчини мембранотвірних полімерів та показано практичну можливість регулювати селективні та антибактеріальні властивості одержаних мембран за допомогою введення відповідних компонентів у формувальний розчин. Встановлено залежності зміни величин гідрофільності, ξ-потенціалу та бактерицидних властивостей сформованих мембран від типу та кількості введених в полімерну структуру йоногенних речовин і полімерів.

4. Встановлено, що застосування олігомерних ПАР, а також синтезованих гуанідиновмісних олігомерів, під час формування мембран дало можливість

одержати ультрафільтраційні мембрани із зарядженою (як позитивно, так і негативно) та гідрофілізованою поверхнею, що забезпечило: підвищення водопроникності та коефіцієнту затримання мембран щодо йоногенних і нейоногенних речовин (гумінових кислот, білків), низькомолекулярних електролітів та барвників; а також збільшення терміну експлуатації мембран завдяки зменшенню їх забруднення речовинами різного походження, зокрема і біоколоїдному в процесах розділення.

5. Розроблено основи технології модифікування поверхні одержаних ультрафільтраційних мембран-основ за допомогою прищеплення функціональних мономерів, полімераналогічних перетворень та іммобілізації відповідних функціональних та біоцидних сполук. Вивчено вплив типу модифікування на хімічну природу поверхні і структуру отриманих мембран, їхні функціональні та експлуатаційні характеристики.

6. Розроблено методи модифікування полімерних мембран йоногенними олігомерами з функціональними гуанідинієвими, піридинієвими, сульфатними групами, що дозволяють цілеспрямовано регулювати величину і знак заряду поверхні мембран. Встановлено, що величина кута змочування модифікованих мембран залежить від розгалуженості олігомерного модифікувального агента, а на величину ξ-потенціалу поверхні мембрани окрім структури ланцюга впливає ще й заряд груп модифікувального агента. Показано, що модифікування мембран олігомерами розгалуженої будови сприяє зменшенню крайового кута змочування ПС і ФВм мембран на 12-20^{o} та 64^{o}, відповідно.

7. Встановлено, що модифікування поверхні ПС мембран ЗОС суттєво змінює їх селективні характеристики (коефіцієнт затримування та проникність) щодо гумінових кислот (ГК), БСА, та неорганічних солей, що пов’язано зі зміною характеру процесів взаємодії: розчинена речовина – мембрана. Показано що залежно від кількості ЗОС, адсорбованої на поверхні мембрани, суттєво підвищується коефіцієнт затримання йонів Ca^{2}(до 82%) та йонів SO_4^{2} (до 56%) з $0{,}1 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ М водних розчинів $CaCl_2$ і Na_2SO_4, порівняно з немодифікованими мембранами (затримування йонів - 0%).

8. Вперше поєднано активування поверхні полімерних (ПАН, ПС, ПЕТФ і ФВм) мембран за допомогою полімераналогічних перетворень прищепленої полімеризації функціональних мономерів з наступною іммобілізацією йоногенних полімерних антибактеріальних агентів (хітозану, полігексаметиленгуанідин хлориду, гуанідиновмісних олігомерів; комплексу полівінілпіролідону з йодом і антибіотика хінолонового ряду – налідиксовнової кислоти). Показано, що внаслідок хімічної взаємодії функціональних груп активованої поверхні мембран з функціональними групами іммобілізованих агентів відбувається зміна заряду полімерних мембран, а також гідрофілізація їхньої поверхні, яка дозволяє регулювати селективність і продуктивність одержаних мембран. Встановлено залежності ξ-потенціалу одержаних мембран від кількості іммобілізованих на поверхні мембран йоногенних функціональних речовин і полімерів.

9. Встановлено, що отримані ПС та ПАН мембрани, які містять на поверхні та в об'ємі функціональні гуанідинієві групи мають високу антибактеріальну активність щодо грамнегативної бактерії *Escherichia coli* НВ 101 та грампозитивної бактерії *Staphylococcus aureus* ССМ 209. Ця активність залежить від сольової форми ГОПАР і знижується у ряду: гуанідиній-хлорид, гуанідиній-фосфат, гуанідиній-форміат. Показано, що ФВм мембрани, модифіковані гуанідиновмісними олігомерами (ГВО) з

великою кількістю йоногенних (гуанідинієвих) груп зберігають 100%-ву бактерицидну дію протягом 90 діб експлуатації. Показано, що введені в мембрани низькомолекулярні антибактеріальні агенти (НК і йод), а також сполуки олігомерної будови (ПГМГ та ГВО) протягом тривалого часу виявляють 100% антибактеріальну дію. Встановлено, що значне послаблення (в 4 рази) адгезії мікроорганізмів до поверхні модифікованих ПАН мембран, запобігає утворенню біоплівки. а в умовах *in vivo* модифіковані ПАН мембрани є біосумісними.

10. Розроблено методики модифікування поверхні ПЕТФ мембран хітозаном, гуанідинвмісним олігомером, полігексаметиленгуанідином з попереднім активуванням поверхні мембран за допомогою окиснення, омилення та прищепленням метакрилової кислоти.

11. Розроблено методику поверхневого модифікування ПАН мембран полімерними (хітозан і його комплекси з Ag^{+} і Cu^{2+}) та олігомерними (ГВО, комплекс ГВО-Cu^{2+}) сполуками, низькомолекулярними НК і КІ·I_2 після активування ПАН поверхні полімеризацією з прищепленням мономерів із функціональними групами. Показано, що іммобілізація цих сполук сприяє гідрофілізації поверхні у 1,9-2,3 рази а також зміною поверхневого заряду мембрани залежно від модифікувальних агентів у діапазоні -19 < -11мВ < +3мВ.

12. На підставі отриманих результатів обґрунтовано технологічні стадії та технологічні параметри, а також розроблено технологічний регламент на виготовлення експериментальної партії модифікованих полімерних ультра- і мікрофільтраційних мембран, які відзначаються гідрофілізованою і зарядженою поверхнею, що дає можливість подовжити тривалість їхньої експлуатації завдяки зменшенню їхнього біоколоїдного забруднення і впроваджено відповідну дослідно-експериментальну установку та виконано дослідно-промислові випробування технології доочищення стічних і оборотних вод з використанням модифікованих поліакрилонітрильних мембран на підприємстві ТОВ «НВП «Укроргсинтез» (м. Київ). Для виготовленої експериментальної партії модифікованих полімерних ультра- і мікрофільтраційних мембран було розроблено технічні умови на дослідно-промислову партію високоефективних рулонних мембранних елементів і результати пілотних випробувань з використанням модифікованих мембран процесу очищення поверхневої води показали доцільність очищення і знезараження води за допомогою запропонованої технології на підприємстві ТОВ «НВО «Екософт» (м. Київ).

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації
Статті у наукових фахових виданнях України:

1. Гіперрозгалужені поліетеруретансечовини як модифікатори трекових поліетилентерефталатних мембран / П.В. Вакулюк, А.Ф. Бурбан, Н.С. Клименко, М.Я. Вортман, О.В. Шевчук, В.В. Шевченко // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – № 2. – С. 75-78. *(Особистий внесок здобувача: в обґрунтуванні мети і завдань досліджень, виконанні експериментальної роботи, аналізі та обговоренні результатів, формулюванні висновків, написанні статті).*

2. Отримання заряджених полісульфонових ультрафільтраційних мембран та вивчення їх властивостей / В.З. Босак, П.В. Вакулюк, А.Ф. Бурбан, Н.Г. Антонюк, С.Д. Ісаєв, В.І. Лаврик // Доповіді НАН України. – 2007. – № 8. – С. 127-132. *(Особистий внесок здобувача: в обґрунтуванні мети і завдань досліджень, аналізі та обговоренні результатів, формулюванні висновків, участі у написанні статті).*

3. Заряджені полісульфонові ультрафільтраційні мембрани, сформовані в присутності іоногенних поверхнево-активних олігомерів / В.З. Босак, П.В. Вакулюк, А.Ф. Бурбан, С.Д. Ісаєв, М.Я. Вортман, Н.С. Клименко, В.В. Шевченко // Доповіді НАН України. – 2007. – № 11. – С. 130-134. *(Особистий внесок здобувача: в обґрунтуванні мети і завдань досліджень, виконанні частини експериментальної роботи, аналізі та обговоренні результатів, формулюванні висновків, участі у написанні статті).*

4. Іммобілізація хітозану на поверхні трекових поліетилентерефталатних мембран / Т.В. Мурланова, П.В. Вакулюк, А.Ф. Бурбан // Наукові записки НаУКМА. Хімічні науки і технології. – 2007. – Т. 66. – С. 27-32. *(Особистий внесок здобувача: в обґрунтуванні мети і завдань досліджень, аналізі та обговоренні результатів, формулюванні висновків, участі у написанні статті).*

5. Модифікування поверхні трекових мембран УФ-ініційованою прищепленою полімеризацією N-вініл піролідону / П.В. Вакулюк // Наукові записки НаУКМА. Хімічні науки і технології. – 2008. –Т. 79. – С. 24-29.

6. Бактерицидні полісульфонові ультрафільтраційні мембрани, сформовані в присутності гуанідиновмісних олігомерів / В.З. Босак, П.В. Вакулюк, А.Ф. Бурбан, В.І. Лаврик, М.Я. Вортман, Н.С. Клименко, В.В. Шевченко // Доповіді НАН України. – 2008. – № 1. – С. 127-131. *(Особистий внесок здобувача: в обґрунтуванні мети і завдань досліджень, аналізі та обговоренні результатів, формулюванні висновків, участі у написанні статті).*

7. Іммобілізація хітозану на поверхні трекових мембран / Т.В. Мурланова, П.В. Вакулюк, В.В. Нижник // Доповіді НАН України. – 2008. – № 12. – С. 126-129. *(Особистий внесок здобувача: в обґрунтуванні мети і завдань досліджень, аналізі та обговоренні результатів, формулюванні висновків, участі у написанні статті).*

8. Модифікування поверхні флуоровмісних мембран поліоксипропіленгліколь-гуанідинієвими сполуками / А.В. Горобець, П.В. Вакулюк, М.Я. Вортман, А.Ф. Бурбан, Н.С. Клименко, В.В. Шевченко // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 3. – С. 47-49. *(Особистий внесок здобувача: в обґрунтуванні мети і завдань досліджень, аналізі та обговоренні результатів, формулюванні висновків, участі у написанні статті).*

9. Флуоровмісні мембрани з антибактеріальними властивостями / А.В. Горобець, П.В. Вакулюк, А.Ф. Бурбан // Доповіді НАН України. – 2009. – № 12. – С. 147-151. *(Особистий внесок здобувача: в обґрунтуванні мети і завдань досліджень, аналізі та обговоренні результатів, формулюванні висновків, участі у написанні статті).*

10. Трекові мембрани з антибактеріальними властивостями / П.В. Вакулюк // Наукові записки НаУКМА. Хімічні науки і технології. – 2009. – Т. 92. – С. 32-36.

11. pH-чутливі мембрани на основі поліетилентерефталату / Т.В. Мурланова, П.В. Вакулюк, В.В. Нижник, Н.В. Бучек, І.В. Гринюк // Наукові записки НаУКМА. Хімічні науки і технології. – 2010. – Т. 105. – С. 10-15. *(Особистий внесок здобувача: в обґрунтуванні мети і завдань досліджень, аналізі та обговоренні результатів, формулюванні висновків, участі у написанні статті).*

12. Композитні мембрани на основі флуоровмісних полімерів для мембранної дистиляції / В.В. Петрук, П.В. Вакулюк, Н.О. Манжос, М.Я. Вортман, С.І. Лобок, А.Ф. Бурбан // Наукові записки НаУКМА. Хімічні науки і технології. – 2012. – Т. 131. – С. 33-39. *(Особистий внесок здобувача: в обґрунтуванні мети і завдань досліджень, аналізі та обговоренні результатів, формулюванні висновків, у написанні статті).*

13. Іммобілізація йоду на поверхні модифікованих N-вінілпіролідоном поліакрилонітрильних мембранах / Н.В. Потворова, П.В. Вакулюк, І.М. Фуртат, А.Ф. Бурбан // Магістеріум. Хімічні науки. – 2013. – Т. 51. – С. 22-27. *(Особистий внесок здобувача: участь в обґрунтуванні мети і завдань досліджень, виконання частини експериментальної роботи, аналіз та обговорення результатів, формулювання висновків, участь у написанні статті).*

14. Модифікування поверхні поліакрилонітрильних мембран УФ-ініційованою прищепленою полімеризацією функціональних мономерів / Н.В. Потворова, П.В. Вакулюк, Н.М. Юхименко, А.Ф. Бурбан // Наукові записки НаУКМА. Хімічні науки та технології. –2014 – Т. 157. – С. 25-30. *(Особистий внесок здобувача: в обґрунтуванні мети і завдань досліджень, аналізі та обговоренні результатів, формулюванні висновків, написанні статті).*

15. Методи отримання високогідрофобних та супергідрофобних полімерних мембран для процесу мембранної дистиляції / О.С. Паршин, А.Ф. Бурбан, П.В. Вакулюк // Наукові записки НаУКМА. Хімічні науки та технології. – 2015. – Т. 170. – С. 16-24. *(Особистий внесок здобувача: в обґрунтуванні мети і завдань досліджень, аналізі та обговоренні результатів, формулюванні висновків, написанні статті).*

Статті у фахових виданнях України, які входять до міжнародних наукометричних баз:

16. Surface polymerization of monomers on the polyethylene terephthalate membrane in low temperature plasma for water treatment / V. Trachevskyi, P. Vakuliuk, N Kartel, W. Bo // Chemistry & Chemical Technology. – 2018. – Vol. 12, № 1. – P. 64-68. (Scopus) *(Особистий внесок здобувача: участь в обґрунтуванні мети і завдань досліджень, виконанні частини експериментальної роботи, аналізі та обговоренні результатів,*

формулюванні висновків, участі у написанні статті).

- Статті у закордонних виданнях, які входять до міжнародних наукометричних баз даних:

17. Modified track membranes with antibacterial properties / P. Vakuliuk, A. Burban, V. Konovalova, M. Bryk, M. Vortman, N. Klymenko, V. Shevchenko // Desalination. – 2009. – Vol. 235, № 1-3. – P. 160-169. (Scopus) *(Особистий внесок здобувача: участь в обґрунтуванні мети і завдань досліджень, виконанні експериментальної роботи, аналізі та обговоренні результатів, формулюванні висновків, участі у написанні статті).*

18. Композиционные полиакрилонитрильные мембраны с антибактериальными свойствами / Н.В. Потворова, П.В. Вакулюк, И.М. Фуртат, А.Ф. Бурбан // Мембраны и мембранные технологии. – 2013. – Т. 3, № 2. – С. 104-111. (РИНЦ) *(Особистий внесок здобувача: участь в обґрунтуванні мети і завдань досліджень, аналізі та обговоренні результатів, формулюванні висновків, участі у написанні статті).*

19. Composite polyacrylonitrile membranes with antibacterial properties / N.V. Potvorova , P.V. Vakuliuk, I.M. Furtat, A.F. Burban // Petroleum Chemistry. – 2013. – Vol. 53, № 7. – P. 514–520. (Scopus) *(Особистий внесок здобувача: участь в обґрунтуванні мети і завдань досліджень, виконанні частини експериментальної роботи, аналізі та обговоренні результатів, формулюванні висновків, участі у написанні статті).*

20. Synthesis, gas transport and dielectric properties of fluorinated poly(arylene ether)s based on decafluorobiphenyl / I.M. Tkachenko, N.A. Belov, Yu.V. Yakovlev, P.V. Vakuliuk, O.V. Shekera, Y.P. Yampolskii, V.V. Shevchenko // Materials Chemistry and Physics. – 2016. – Vol. 183. – P. 279-287. (Scopus) *(Особистий внесок здобувача: участь в обґрунтуванні мети і завдань досліджень, аналізі та обговоренні результатів, формулюванні висновків, участі у написанні статті).*

- Патент на винахід:

1. Патент України на винахід № 84470. Спосіб отримання полісульфонової мембрани (Варіанти) / Босак В.З., Вакулюк П.В., Вортман М.Я., Бурбан А.Ф., Клименко Н.С., Шевченко В.В. – № a200612935, заяв. 07.12.2006, опубл. 27.10.2008, Бюл. № 20, 2008 р. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдань, аналізі результатів експерименту, формулюванні новизни, написанні патенту).*

- Публікації у виданнях інших держав та інших наукових виданнях:

1. Polyacrylonitrile membranes with antibacterial properties / N. Potvorova, P. Vakuliuk, I. Furtat, A. Burban // Procedia Engineering. – 2012. – Vol. 44: Euromembrane Conference 2012, London, United Kingdom 23-27 September 2012, P. 1594-1595. (Scopus, Іноземне періодичне видання ISSN: 1877-7058 Country: United Kingdom) *(Особистий внесок здобувача: участь в обґрунтуванні мети і завдань досліджень, аналізі та обговоренні результатів, формулюванні висновків, участі у написанні статті).*

2. Poly(Methacrylamidoaryl Methacrylate)'s surface / L. Vretik, V. Zagniy, O. Nikolaeva, V. Syromyatnikov, P. Vakuliuk, // Springer Proceedings in Physics, 2015. Vol. 156, - P. 95-101: Nanocomposites, Nanophotonics, Nanobiotechnology, and Applications, 2015 Selected Proceedings of the Second FP7 Conference and International Summer School Nanotechnology: From Fundamental Research to Innovations, August 25-September 1, 2013, Bukovel, Ukraine (Scopus, Іноземне серійне видання ISSN:0930-8989 Country: Germany) *(Особистий внесок здобувача: участь в обґрунтуванні мети і завдань досліджень, виконанні частини експериментальної роботи, аналізі та обговоренні результатів, формулюванні висновків, участі у написанні статті).*

3. Формування ультрафільтраційних полісульфонових мембран та дослідження їх властивостей / В.З. Босак, П.В. Вакулюк, А.Ф. Бурбан, І.А. Стадний, О.В. Сіжук // Магістеріум НаУКМА. Серія хімічні науки і технології. – 2006. – Т. 24. – С. 9–13. *(Особистий внесок здобувача: в обґрунтуванні мети і завдань досліджень, аналізі та обговоренні результатів, формулюванні висновків, участі у написанні статті).*

4. Поверхневе модифікування полісульфонових ультрафільтраційних мембран катіонними біанкерними сполуками / В.З. Босак, П.В. Вакулюк, А.Ф. Бурбан, М.Т. Брик, М.Я. Вортман, Н.С. Клименко, Н.В. Протасова, В.В. Шевченко // Наукові записки. Хімічні науки і технології. – 2006. – Т. 55. – С. 8-11. *(Особистий внесок здобувача: в обґрунтуванні мети і завдань досліджень, аналізі та обговоренні результатів, формулюванні висновків, участі у написанні статті).*

5. Формування ультрафільтраційних поліакрилонітрильних мембран та дослідження їх властивостей / Н.В. Потворова , П.В. Вакулюк, І.А. Стадний, А.Ф. Бурбан // Магістеріум НаУКМА. Хімічні науки і технології. – 2008, – Т. 33. – С. 6-9. *(Особистий внесок здобувача: в обґрунтуванні мети і завдань*

досліджень, аналізі та обговоренні результатів, формулюванні висновків, участі у написанні статті).
6. Застосування математичного моделювання до вивчення динаміки антибактеріальних характеристик поліетилентерефталатних мембран / Т.В. Мурланова, П.В. Вакулюк, В.І. Лаврик, В.В. Нижник // Магістеріум. Хімічні науки і технології. – 2010. – Т. 40. – С. 26-27. *(Особистий внесок здобувача: в обґрунтуванні мети і завдань досліджень, аналізі та обговоренні результатів, формулюванні висновків, участі у написанні статті).*
7. Трекові поліетилентерефталатні мембрани з антибактеріальними властивостями / П.В. Вакулюк, М.Я. Вортман, І.М. Фуртат, А.Ф. Бурбан, Н.С. Клименко, В.В. Шевченко // Полімерний журнал. – 2008. – Т. 30, № 1. – С. 46-51. *(Особистий внесок здобувача: в обґрунтуванні мети і завдань досліджень, виконанні частини експериментальної роботи, аналізі та обговоренні результатів, формулюванні висновків, написанні статті).*
8. Модифікування поверхні флуоровмісних мембран УФ-ініційованою прищепленою полімеризацією N-вінілпіролідону / А.В. Горобець, П.В. Вакулюк, А.Ф. Бурбан // Полімерний журнал. – 2008. – Т. 30, № 2. – С. 158-162. *(Особистий внесок здобувача: участь в обґрунтуванні мети і завдань досліджень, аналізі та обговоренні результатів, формулюванні висновків, участі у написанні статті).*
9. Полиэдральные олигомерные силсесквиоксаны, содержащие олигомерный блок с концевыми ионогенными группами в органической оболочке / А.В. Шевчук, Н.С. Клименко, П.В. Вакулюк, М.А. Гуменная, В.В. Шевченко // Полімерний журнал. – 2013. – Т. 35, № 1. – С. 95-100. *(Особистий внесок здобувача: участь в обґрунтуванні мети і завдань досліджень, виконанні частини експериментальної роботи, аналізі та обговоренні результатів, формулювання висновків, участь у написанні статті).*

- Патенти на корисну модель:

1. Патент України на корисну модель № 22648, Формувальна композиція для напівпроникних мембран / Босак В.З., Вакулюк П.В., Бурбан А.Ф., Вортман М.Я., Клименко Н.С., Шевченко В.В. – № u200612934, заяв. 07.12.2006, опубл. 25.04.2007, Бюл. № 5, 2007 р. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдань, аналізі результатів експерименту, формулюванні новизни, написанні патенту).*
2. Патент України на корисну модель № 22871, Спосіб отримання напівпроникної мембрани / Босак В.З., Вакулюк П.В., Бурбан А.Ф., Коновалова В.В., Вортман М.Я., Клименко Н.С., Шевченко В.В. – № u200613983, заяв. 28.12.2006, опубл. 25.04.2007, Бюл. № 5, 2007 р. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдань, аналізі результатів експерименту, формулюванні новизни, написанні патенту).*
3. Патент України на корисну модель № 31950. Спосіб отримання флуоровмісних напівпроникних мембран / Горобець А.В., Вакулюк П.В., Вортман М.Я., Фуртат І.М., Лемешко В.М., Клименко Н.С., Бурбан А.Ф., Шевченко В.В. – № u200714685, заяв. 25.12.2007, опубл. 25.04.2008, Бюл. № 5, 2008 р. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдань, аналізі результатів експерименту, формулюванні новизни, написанні патенту).*
4. Патент України на корисну модель № 31948. Спосіб отримання напівпроникних флуоровмісних мембран / Горобець А.В., Вакулюк П.В., Вортман М.Я., Фуртат І.М., Лемешко В.М., Клименко Н.С., Бурбан А.Ф., Шевченко В.В. – № u200714683, заяв. 25.12.2007, опубл. 25.04.2008, Бюл. № 8, 2008 р. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдань, аналізі результатів експерименту, формулюванні новизни, написанні патенту).*
5. Патент України на корисну модель № 31949. Формувальна композиція для напівпроникних флуоровмісних мембран / Горобець А.В., Вакулюк П.В., Вортман М.Я., Фуртат І.М., Лемешко В.М., Клименко Н.С., Бурбан А.Ф., Шевченко В.В. – № u200714684, заяв. 25.12.2007, опубл. 25.04.2008, Бюл. № 8, 2008 р. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдань, аналізі результатів експерименту, формулюванні новизни, написанні патенту).*
6. Патент України на корисну модель № 29307. Спосіб отримання бактерицидних поліетилентерефталатних мембран / Вакулюк П.В., Коновалова В.В., Бурбан А.Ф. – № u200709944, заяв. 05.09.2007, опубл. 10.01.2008. *(Особистий внесок здобувача: участі у формулюванні завдань, аналізі результатів експерименту, формулюванні новизни, написанні патенту).*
7. Патент України на корисну модель № 29308. Спосіб отримання флуорвмісних мембран / Горобець А.Ф., Вакулюк П.В., Коновалова В.В., Бурбан А.Ф. – № u200709945, заяв. 05.09.2007, опубл. 10.01.2008. *((Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдань, аналізі результатів експерименту, формулюванні новизни, написанні патенту).*
8. Патент України на корисну модель № 38089. Спосіб отримання бактерицидних флуоровмісних

мембран / Горобець А.В., Вакулюк П.В., Вортман М.Я., Фуртат І.М., Лемешко В.М., Клименко Н.С., Бурбан А.Ф., Шевченко В.В. – № u200808013, заяв. 12.06.2008, опубл. 25.12.2008, Бюл. № 24, 2008 р. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдань, аналізі результатів експерименту, формулюванні новизни, написанні патенту).*

9. Патент України на корисну модель № 38829. Спосіб отримання бактерицидних полісульфонових мембран / Босак В.З., Вакулюк П.В., Вортман М.Я., Фуртат І.М., Лемешко В.М., Бурбан А.Ф., Клименко Н.С., Шевченко В.В. – № u200808017, заявл. 12.06.2008, опубл. 26.01.2009, Бюл. № 2, 2009 р. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдань, аналізі результатів експерименту, формулюванні новизни, написанні патенту).*

10. Патент України на корисну модель № 46581. Спосіб отримання бактерицидних поліетилентерефталатних мембран / Мурланова Т.В., Вакулюк П.В., Вортман М.Я., Фуртат І.М., Лемешко В.М., Нижник В.В., Шевченко В.В. – № u200907697, заяв. 21.07.2009, опубл. 25.12.2009, Бюл. № 24, 2009 р. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдань, аналізі результатів експерименту, формулюванні новизни, написанні патенту).*

11. Патент України на корисну модель № 46942. Спосіб отримання бактерицидних поліетилентерефталатних мембран / Мурланова Т.В., Вакулюк П.В., Фуртат І.М., Нижник Т.Ю., Нижник В.В. – № u200907699, заяв. 21.07.2009, опубл. 11.01.2010, Бюл. № 1, 2010 р. *(Особистий внесок здобувача: участь у формулюванні завдань, аналізі результатів експерименту, формулюванні новизни, написанні патенту).*

- Публікації у збірниках матеріалів та тез міжнародних і вітчизняних наукових конференцій:

1. The development of methods of receiving functional membranes from fluorine-containing polymers / A.V. Gorobets, P.V. Vakuliuk, A.P. Ranskiy, A.F. Burban // Abstracts VII Polish-Ukrainian conference polymers of special applications, Radom-Swiata Katarzyna, September 24-27, 2012, Poland. – P. 30.

2. Biocompatible polyethyleneterephthalate membranes with antibacterial properties / P. Vakuliuk, I. Furtat, T. Murlanova, O. Trompak, N. Buchek, A. Burban // Abstracts International Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM 2011), 23-29 July 2011, Amsterdam, The Netherlands. - 2A: Membranes for biomedical applications. - P 1873.

3. Polyacrylonitrile membranes with antibacterial properties / P. Vakuliuk, N. Potvorova, I. Furtat, A. Burban // Abstracts Evromembranes – 2012, Queen Elizabeth II Conference Centre, London, September 23-27, 2012, UK, - P2 171.

4. Полиакрилонитрильные мембраны с антибактериальными свойствами / Н.В. Потворова, П.В. Вакулюк, И.М. Фуртат, А.О. Калашник, А.Ф. Бурбан // „Мембраны − 2013”: XII Всероссийская научная конференція 1-4 октября 2013 г.: сборник статей. – Владимир, Россия., 2013. − С. 138-139.

5. Polyacrylonitrile membranes with antibacterial properties, preparation and their application in water treatment / Н.В. Потворова, П.В. Вакулюк // «Технології очищення води. Технічні, біологічні та екологічні аспекти»: Міжнародна науково-практична конференція 3-5 грудня, 2013р.: збірка тез. – Київ, Україна., 2013. − С. 33-34.

6. Inhibition of the formation of biofilm on the surface of polymer membranes / P. Vakuliuk, I. Furtat, A. Kalashnyk, A. Burban. // (Invited Lecturer) Book of abstracts XIII Ogólnopolska Szkoła Membranowa 18 - 21 October 2015, Torun, Poland., P. 138-144.

7. Surface Modification of Polyacrylonitrile Membranes with Antibacterial, Anti-Biofouling and Easy-Cleaning Properties for Water Treatment / N.V. Potvorova, P.V. Vakuliuk, I.M. Furtat, A.O. Kalashnyk, K.V. Bondarenko, A.F. Burban // «EAST Meets WEST»: IWA 6-th Eastern European Young Water Professionals Conference 28-30 May 2014.: proceedings. – Istanbul, Turkey., 2014. – P. 524.

8. Inhibition of the biofilm formation process on the surface of modified polyacrylonitrile membranes for water treatment / N. Potvorova, P. Vakuliuk, I. Furtat, A. Kalashnyk, A. Burban // ICOM – 2014: The 10-th International Congress on Membranes and Membrane Processes July 20-25, 2014: Book of Abstracts. – Suzhou, China., 2014. – P. 1309.

9. Inhibition of the formation of biofilm on the polyacrylonitrile membranes for water treatment efficiency / P.V. Vakuliuk, N.V. Potvorova, I.M. Furtat, A.O. Kalashnyk, A.F. Burban // Материалы III Международного водно-химического форума, 21-23 октября 2014 / Институт физико-органической химии НАН Беларуси. – Минск, Республика Беларусь., 2014. − С. 92-95.

10. Obtaining composite polyacrylonitrile membranes by bulk modification / P.V. Vakuliuk, N.V. Potvorova, I.M. Furtat, A.F. Burban // Book of abstracts Ukrainian-Polish scientific conference „Membrane and sorption processes and technologies”, December 1-3, 2014, Kyiv, Ukraine., 2014. – P.116.

11. Surface modification of membranes for biofouling reduction / P.V. Vakuliuk // Book of abstracts II Ukrainian-Polish scientific conference „Membrane and sorption processes and technologies", December 2-4, 2015, Kyiv, Ukraine., – P. 228.
12. P. Vakuliuk, I. Tkachenko, N. Belov, V. Shevchenko. Gas Transport Properties of Fluorinated Poly(Arylene Ether)s Based on Decafluorobiphenyl. 5th International Scientific Conference on Pervaporation, Vapor Permeation and Membrane Distillation. Abstract book of participants of conference, 20-23 June 2017. – Torun, Poland, 2017. – P.97.
13. П.В. Вакулюк, «Композитні полімерні мембрани з підвищеною стійкістю до біоколоїдного забруднення» ІІ-га Міжнародна науково-практична конференція «Водопостачання та водовідведення: проектування, будова, експлуатація, моніторинг», Львів, 18-20 жовтня 2017 року. – С. 64-66.
14. P. Vakuliuk, Inhibition of the formation of biofilm on the surface of polymer membranes III Ukrainian-Polish Scientific Conference "Membrane and Sorption Processes and Technologies". Abstract book of participants of the conference, 12-14 December 2017, Kyiv, Ukraine – P.32-36.

АНОТАЦІЯ

Вакулюк П.В. Модифіковані полімерні мембрани із заданими функціональними властивостями. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.06 – технологія полімерних і композиційних матеріалів. – Національний університет «Києво-Могилянська академія» МОН України; Національний університет «Львівська політехніка» МОН України, Львів, 2019.

Дисертація присвячена розробленню наукових основ технології одержання модифікованих полімерних мембран із заданими функціональними та покращеними селективними і антибактеріальними властивостями з використанням комплексу нових технологічно обґрунтованих модифікувальних речовин-додатків у формувальних розчинах, а також поверхневого модифікування полімерних мембран за допомогою прищеплення функціональних мономерів, полімераналогічних перетворень та іммобілізації біоцидних речовин. Виконані дослідження дозволили створити низку нових функціалізованих мембран з широким діапазоном властивостей та удосконалити технологічні процеси одержання гідрофільних, заряджених і бактерицидних полімерних мембран для підвищення ефективності їх використання у процесах водопідготовки, концентрування та розділення речовин різної природи.

Ключові слова: полімерні мембрани, формування мембран, об'ємне та поверхневе модифікування, заряджені олігомерні сполуки, функціональні властивості, антибактеріальні властивості, біоколоїдне забруднення.

АННОТАЦИЯ

Вакулюк П.В. Модифицированные полимерные мембраны с заданными функциональными свойствами. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.06 – технология полимерных и композиционных материалов. – Национальный университет «Киево-Могилянская академия» МОН Украины; Национальный университет "Львовская политехника" МОН Украины, Львов, - 2019.

Диссертация посвящена разработке научных основ технологии получения модифицированных полимерных мембран с заданными функциональными и улучшенными селективными и антибактериальными свойствами с использованием комплекса новых технологически обоснованных модифицирующих веществ-наполнителей в формовочных растворах, а также поверхностного модифицирования полимерных мембран с помощью прививания функциональных мономеров, полимераналогичных преобразований и иммобилизации биоцидных веществ. Выполненные исследования позволили создать ряд новых функционализированных

мембран с широким диапазоном свойств и усовершенствовать технологические процессы получения гидрофильных, заряженных и бактерицидных полимерных мембран для повышения эффективности их использования в процессах водоподготовки, концентрирования и разделения веществ разной природы.

Ключевые слова: полимерные мембраны, формирование мембран, объемное и поверхностное модифицирование, заряженные олигомерные соединения, функциональные свойства, антибактериальные свойства, биоколлоидное загрязнение.

SUMMARY

Vakuliuk P.V. Modified polymer membranes with desired functional properties. – On the rights of manuscript.

Dissertation for the Doctor of Technical Sciences degree in specialty 05.17.06 "Technology of Polymer and Composite Materials". – National University of Kyiv-Mohyla Academy, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv National Polytechnic University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2019.

The dissertation is devoted to the development of the scientific basis of the preparation technology of modified polymeric membranes with pre-designed functional and improved selective and antibacterial properties using new technologically substantiated modifying compounds in forming solutions, as well as surface modification of polymeric membranes by the grafting of functional monomers, chemical surface transformations and immobilization of biocidal substances.

The technological parameters of the formation of initial polysulfone, polyvinylidene fluoride and its copolymers, polyacrylonitrile membranes with the best functional characteristics for further modification, were substantiated. The results concerning to the technology of the preparation of polymer membranes with pre-designed functional properties by the bulk modification, as well as the results of the study of the structure and properties of the obtained membranes, were described. New ionogenic and complex compounds with oligomers of linear and branched structure with functional guanidinium, pyridinium, sulfate groups, oligoether-guanidine complexes with metal ions were synthesized for the bulk modification of initial PS, FVM and PAN membranes to improve their properties.

The dissertation describes the results of investigations of the surface selective layers formation on the membranes due to the combination of the membranes' surface pre-activation by chemical, physic-chemical and physical methods and subsequent surface modification by immobilization of oligomers and polymers with functional groups. Also, the effects of the aforementioned modification on the properties of the obtained polymeric membranes are shown.

Methods of surface modifying of the initial polymeric membrane by functional monomers' grafting, chemical surface transformations and immobilization of the functional and bactericidal compounds have been developed. The influence of modification's type on the chemical structure of the received membranes, their functional and operational characteristics was studied. Methods of modifying the surface of polymeric PS membranes by linear and branched structure ionogenic oligomers with functional guanidinium, pyridinium, sulfate groups, which allow to regulate the value and the charge sign in a purposeful manner, have been developed. The proposed technological solutions will significantly increase the lifetime of the received membranes, compared with the traditional ones, which contributes to a significant economic effect from their use.

Keywords: polymer membranes, membrane formation, bulk and surface modification, charged oligomeric compounds, functional properties, antibacterial properties, biocolloidal fouling.