

**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «КИЄВО-МОГИЛЯНСЬКА АКАДЕМІЯ»
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**

**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**

*Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису*

ВАКУЛЮК ПОЛІНА ВАСИЛІВНА

УДК 542.816:66.081

**ДИСЕРТАЦІЯ
МОДИФІКОВАНІ ПОЛІМЕРНІ МЕМБРАНИ ІЗ ЗАДАНИМИ
ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ**

**05.17.06 -технологія полімерних і композиційних матеріалів
технічні науки**

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

 П.В. Вакулюк

**Ідентичність всіх примірників дисертації
ЗАСВІДЧУЮ:**

Вчений секретар спеціалізованої
Вченої ради Д 35.052.07 д.т.н., проф.

 Б.О. Дзіняк



Львів – 2019

АНОТАЦІЯ

Вакулюк П.В. Модифіковані полімерні мембрани із заданими функціональними властивостями. - Кваліфікаційна наукова праця 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»; Національний університет «Львівська політехніка»; 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.

У першому розділі «Аналіз сучасного стану щодо технологічних особливостей отримання та модифікування полімерних мембран» 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 заданих 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 «Об'єкти і методики експериментів» описано властивості й наведено характеристики використаних реагентів, а також наведено опис методик експериментальних досліджень.

У третьому розділі «Закономірності технології одержання полімерних мембран методом інверсії фаз як основ для подальшого модифікування» на підставі

комплексу експериментальних досліджень обґрунтовано технологічні параметри формування мембран-основ на основі полісульфону, полівініліденфлуориду і його кополімерів, поліакрилонітрилу для подальшого модифікування, що визначають їхні раціональні експлуатаційні характеристики.

У четвертому розділі «Технологічні особливості одержання за допомогою об'ємного модифікування полімерних мембран із заданими функціональними властивостями» описано результати щодо розроблення технології отримання полімерних мембран із заданими функціональними властивостями за допомогою об'ємного модифікування, а також результати дослідження структури і властивостей отриманих мембран. Для об'ємного модифікування полімерних мембран у процесі їх формування синтезовано нові йоногенні і комплексні сполуки з олігомерами лінійної та розгалуженої будови з функціональними гуанідинієвими, піридинієвими, сульфатними групами, олігоетер-гуанідинієвими комплексами з йонами металів. 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.

У п'ятому розділі «Технологічні особливості одержання за допомогою поверхневого модифікування полімерних мембран» 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.

Розроблено способи модифікування поверхні одержаних полімерних 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. 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. Встановлено, що модифікування поверхні ПС мембран ЗОС суттєво змінює їх селективні характеристики щодо гумінових кислот (ГК), БСА, та неорганічних солей. 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 – налідиксової 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. Розроблено методики модифікування поверхні ПЕТФ мембран хітозаном, гуанідинвмісним олігомером, полігексаметиленгуанідином з попереднім активуванням поверхні мембран за допомогою окиснення, омилення та прищеплення метакрилової кислоти.

У шостому розділі «Практичне використання розроблених полімерних мембран із заданими функціональними властивостями» сформульовано рекомендації щодо використання розроблених модифікованих полімерних мембран

в харчовій, хімічній промисловості, фармації, а також у технологіях очищення природних та бактеріально- й технічно забруднених вод.

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, а також 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 вискоєфективних рулонних мембранних елементів і результати пілотних випробувань з використанням модифікованих мембран процесу очищення поверхневої води показали доцільність очищення та знезараження води за допомогою запропонованої технології на підприємстві ТОВ «НВО «ЕКОСОФТ» (м. Київ).

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

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.
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.
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.
4. Імобілізація 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.
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.
7. Імобілізація хітозану на поверхні трекових мембран / Т.В. Мурланова, П.В. Вакулюк, В.В. Нижник // Доповіді НАН України. – 2008. – № 12. – С. 126-129.
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.

9. Флуоровмісні мембрани з антибактеріальними властивостями / А.В. Горобець, П.В. Вакулюк, А.Ф. Бурбан // Доповіді НАН України. – 2009. – № 12. – С. 147-151.

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

11. рН-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.

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.

13. Імобілізація йоду на поверхні модифікованих N-вінілпіролідом поліакрилонітрильних мембранах / Н.В. Потворова, П.В. Вакулюк, І.М. Фуртат, А.Ф. Бурбан // Магістеріум. Хімічні науки. – 2013. – Т. 51. – С. 22-27.

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.

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.

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).

- 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).
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).
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).
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).

- 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. – № а200612935, заяв. 07.12.2006, опубл. 27.10.2008, Бюл. № 20, 2008 р.

- 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).
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).

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.
4. Поверхнєве 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.
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.
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.
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.
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.
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.

- 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.
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.

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.

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.

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.

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.

7. Патент України на корисну модель № 29308. Спосіб отримання флуоровмісних мембран / Горобець А.Ф., Вакулюк П.В., Коновалова В.В., Бурбан А.Ф. – № u200709945, заяв. 05.09.2007, опубл. 10.01.2008.

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.

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.

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.

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.

- 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 конференция 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» II-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.

SUMMARY

Vakuliuk P.V. Modified polymer membranes with desired functional properties. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Dissertation for obtaining a scientific degree of Doctor of Technical Sciences in the specialty 05.17.06 "Technology of Polymer and Composite Materials". – National University of "Kyiv-Mohyla Academy"; "Lviv Polytechnic" National University; Lviv, 2019.

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

In the first section "Analysis of the current state of the technological features of producing and modifying polymer membranes" a thorough analysis of the literature on polymer membranes on the basis of polysulfone, fluorine-containing polymers, polyethylene terephthalate and polyacrylonitrile has been provided. The formation and modification techniques of polymer membranes have been described in details in order to provide them with the desired functional properties and the advantages and disadvantages of these methods are analyzed. The choice of objects and methods of research that give the opportunity to produce polymer membranes with pre-designed functional properties for prevention of biocolloid pollution has been substantiated. The purpose and tasks of the research have been also substantiated.

In the second section "Objects and methods of experiments" the properties and characteristics of the used reagents as well as the methods of experimental research have been described.

In the third section "Patterns of technology for the producing polymer membranes by the method of phase inversion as the base for further modification" on the basis of the complex of experimental studies, the technological parameters of membrane-base formation on the basis of polysulfone, polyvinylidene fluoride and copolymers thereof,

polyacrylonitrile for further modification, which determine their rational performance characteristics, have been substantiated.

In the fourth section "Technological peculiarities for producing membranes with desired functional properties by means of bulk modification of polymer membranes" the results concerning the development of the technology for producing polymer membranes with desired functional properties by means of bulk modification, as well as the results of the study of the structure and properties of the produced membranes have been described. For the bulk modification of polymer membranes in the process of their formation, 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. By using of synthesized compounds, novel PS, fluorine containing and PAN membranes with improved properties have been obtained for the first time. It has been established that ionogenic and complex compounds due to their specific orientation in the porous body and on the surface of the membrane pores can purposefully change their physical and chemical properties: hydrophilicity, sign and magnitude of the surface charge, resistance to the contamination.

In the fifth section "Technological peculiarities for producing membranes by means of surface modification of polymer membranes" the results of investigations of the formation mechanism of selective surface layers of membranes as a result of the complex combination of the surface modification of their surface by immobilization of oligomers and polymers with functional groups simultaneously with the previous activation of the surface by chemical, physico-chemical and physical methods, as well as the properties of the produced polymer membranes have been described.

Methods for modifying the surface of the produced polymer membrane-bases by means of the grafting of functional monomers, chemical surface transformations and immobilization of the corresponding functional and biocidal compounds have been developed. The influence of modification type on the chemical nature of the surface and the structure of the received membranes, their functional and operational characteristics have been studied. Methods for modifying the surface of polymer PS membranes by

ionogenic oligomers of linear and branched structure with functional guanidinium, pyridinium, sulfate groups, allowing to regulate purposefully the magnitude and sign of the membrane surface charge. It has been established that the magnitude of the contact angle of the modified membranes depends on the branching of the oligomeric modifying agent, and on the magnitude of ξ -potential of the membrane surface, in addition to the structure of the chain, also influences the charge of the modifying agent groups. It has been established that the modification of the surface of the PS membranes of AOS substantially changes their selective characteristics (retention coefficient and permeability) relatively to humic acids, BSA and inorganic salts, which is related to the change in the nature of the processes of interaction: dissolved substance - membrane. For the first time the surface activation of the polymer (PAN, PS, PETF and fluorine containing) membranes has been combined using chemical surface transformations, graft polymerization of functional monomers with subsequent immobilization of ionogenic polymer antimicrobial agents (chitosan, polyhexamethylene guanidine chloride, guanidine-containing oligomer, complex polyvinylpyrrolidone with iodine and antibiotic of quinolone series – nalidixic acid).

It is shown that due to the chemical interaction of functional groups of the activated membrane surface with functional groups of immobilized agents a change in the charge of polymer membranes takes place, as well as hydrophilization of their surface, which allows to control the selectivity and productivity of the obtained membranes. The dependences of the ξ -potential of the received membranes on the number of ionogenic functional substances and polymers immobilized on the surface of membranes were established. Methods of modifying the surface of track polyethylene terephthalate membranes by cationic nitrogen-containing polymers with antibacterial properties (chitosan, polyhexamethylene guanidine, guanidine-containing oligomer) with prior activation of the membrane surface by saponification, oxidation and grafting of methacrylic acid have been developed.

In the sixth section "Practical use of the developed polymer membranes with desired functional properties" recommendations for the use of developed modified polymer membranes in the food, chemical industry, pharmacy, as well as in the

processes of purification and fractionation of biologically active substances and medical preparations, in the technologies of purification bacterial and technically polluted waters have been formulated.

On the basis of the obtained results, the technological stages and technological parameters were substantiated, as well as technological regulations for the production of an experimental batch of modified polymer ultra- and microfiltration membranes that are characterized with a hydrophilized and charged surface were developed, which allows to prolong their operation due to the reduction of their biocolloidal pollution, as well as an appropriate pilot plant was installed and experimental and industrial testing was carried out for the technology of wastewater and recycling waters treatment using modified polyacrylonitrile membranes at the enterprise ““Ukrorgsyntez Ltd” scientific and production enterprise” (Kyiv). For the manufactured experimental batch of modified polymer ultra- and microfiltration membranes, the technical conditions for the pilot batch of high-performance roll membrane elements were developed and the results of pilot tests using modified membranes for the process of surface water purification showed the expediency of water purifying and disinfecting using the proposed technology at the LLC ““Ecosoft” research and production association” (Kyiv).

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

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ ТА ТЕРМІНІВ.....	23
ВСТУП.....	25
РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ ЩОДО ТЕХНОЛОГІЧНИХ ОСОБЛИВОСТЕЙ ОТРИМАННЯ ТА МОДИФІКУВАННЯ ПОЛІМЕРНИХ МЕМБРАН.....	34
1.1. Технологічні особливості формування полімерних мембран.....	36
1.2. Одержання мембран з розчинів полімерів методом інверсії фаз.....	38
1.3. Модифікування полімерних мембран.....	42
1.3.1. Об'ємне модифікування.....	42
1.3.2. Модифікування поверхні.....	44
1.4. Властивості поверхні мембрани, що впливають на схильність до біоколоїдного забруднення.....	68
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ.....	81
2.1. Характеристика вихідних матеріалів	81
2.2. Методи формування та модифікування полімерних мембран.....	87
2.2.1. Формування полімерних мембран методом інверсії фаз.....	87
2.2.2. Методики об'ємного модифікування мембран.....	88
2.2.3. Методики поверхневого модифікування мембран.....	90
2.2.3.1. Методики активування поверхні мембран.....	90
2.2.3.2. Методики іммобілізації функціональних речовин на поверхні мембран.....	92
2.3. Методики дослідження полімерних мембран.....	95
РОЗДІЛ 3. ЗАКОНОМІРНОСТІ ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ ПОЛІМЕРНИХ МЕМБРАН МЕТОДОМ ІНВЕРСІЇ ФАЗ ЯК ОСНОВ ДЛЯ ПОДАЛЬШОГО МОДИФІКУВАННЯ.....	101

3.1.	Розроблення основ технології формування полісульфонових мембран	103
3.2.	Обґрунтування технології формування мембран на основі флуоровмісних полімерів.....	111
3.3.	Розроблення технології формування мембран на основі поліакрилонітрилу.....	120
3.4.	Вибір сформованих мембран-основ для модифікування.....	129
РОЗДІЛ 4. ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ОДЕРЖАННЯ ЗА ДОПОМОГОЮ ОБ'ЄМНОГО МОДИФІКУВАННЯ ПОЛІМЕРНИХ МЕМБРАН ІЗ ЗАДАНИМИ ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ		130
4.1.	Основи технології одержання полісульфонових мембран за допомогою об'ємного модифікування	131
4.1.1.	Розроблення основ технології одержання полісульфонових мембран, сформованих за наявності заряджених олігомерних сполук у формувальному розчині.....	131
4.1.2.	Отримання бактерицидних полісульфонових мембран сформованих за наявності гуанідиновмісних олігомерів.....	136
4.1.3	Отримання бактерицидних полісульфонових мембран сформованих за наявності олігоетергуанідинових комплексів з металами.....	140
4.2.	Отримання полімерних флуоровмісних мембран за допомогою об'ємного модифікування.....	142
4.2.1.	Отримання флуоровмісних мембран, наповнених гуанідиновмісними олігомерами.....	142
4.2.2.	Узагальнення характеристик функціоналізованих флуоровмісних мембран отриманих методом інверсії фаз.....	148
4.3.	Основи технології одержання поліакрилонітрильних мембран за допомогою об'ємного модифікування.....	150
4.3.1.	Отримання поліакрилонітрильних мембран введенням	

йоногенних олігомерів.....	150
4.3.2. Узагальнення характеристик функціональних ПАН мембран отриманих методом інверсії фаз.....	161
РОЗДІЛ 5. ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХНІ ПОЛІМЕРНИХ МЕМБРАН ЗА ДОПОМОГОЮ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ТА ХІМІЧНИХ МЕТОДІВ	166
5.1. Активування поверхні поліетилентерефталатних мембран та іммобілізація на них антибактеріальних агентів	166
5.1.1. Активування поверхні поліетилентерефталатних мембран.....	166
5.1.1.1. Омилення поверхні поліетилентерефталатних мембран.....	168
5.1.1.2. Окислення поверхні поліетилентерефталатних мембран.....	170
5.1.1.3. Прищеплена полімеризація метакрилової кислоти на поверхню ПЕТФ мембран за різних ініціюючих систем.....	173
5.1.2. Іммобілізація антибактеріальних агентів на поверхню активованих поліетилентерефталатних мембран.....	188
5.1.2.1. Іммобілізація хітозану на активовану поверхню поліетилентерефталатних мембран.....	191
5.1.2.2. Іммобілізація ПГМГ на активовану поверхню поліетилентерефталатних мембран.....	202
5.1.2.3. Іммобілізація гуанідинвмісного олігомеру на активовану поверхню поліетилентерефталатних мембран.....	205
5.1.2.4. Комплексоутворення модифікованих хітозаном поліетилентерефталатних мембран з іонами Ag^+ та Cu^{2+}	208
5.1.3. Порівняння ефективності модифікування поверхні поліетилентерефталатних мембран антибактеріальними агентами для різних методик активування їх поверхні.....	210
5.2. Дослідження процесу адсорбції заряджених олігомерних сполук на поверхні полісульфонових мембран.....	217
5.3. Розроблення методів отримання функціональних флуоровмісних мембран модифікуванням поверхні та дослідження їх	

	властивостей.....	222
5.3.1	Активування поверхні флуоровмісних мембран.....	223
5.3.1.1.	Активування поверхні флуоровмісних мембран озonom.....	223
5.3.1.2.	УФ-ініціювання поверхні флуоровмісних мембран.....	224
5.3.2.	Прищеплення вінілових мономерів до поверхні активованих флуоровмісних мембран.....	225
5.3.2.1.	Прищеплена полімеризація вінілових мономерів до поверхні озонованих флуоровмісних мембран.....	225
5.3.2.2.	Прищеплена полімеризація вінілових мономерів до поверхні флуоровмісних мембран за допомогою УФ-ініційованої полімеризацією.....	228
3.2.3.	Утворення комплексу ПВП-І на поверхні флуоровмісних мембран.....	239
5.4.	Активування поверхні поліакрилонітрильних мембран методом УФ-ініційованої полімеризації з прищепленням мономерів та іммобілізація антибактеріальних агентів.....	243
5.4.1.	Активування поверхні ПАН-мембран за допомогою УФ-ініційованої полімеризації вінілових мономерів.....	243
5.4.1.1.	Прищеплена полімеризація акрилової кислоти на поверхню ПАН-мембран.....	245
5.4.1.2.	Прищеплена полімеризація вінілпіролідону на поверхню ПАН-мембран.....	249
5.4.1.3.	Прищеплена полімеризація гліцидилметакрилату на поверхні поліакрилонітрильних мембран.....	253
5.4.2.	Іммобілізація антибактеріальних агентів на поверхню активованих поліакрилонітрильних мембран.....	257
5.4.2.1.	Іммобілізація гуанідиновмісного олігомера на поверхню активованих поліакрилонітрильних мембран.....	258
5.4.2.2.	Іммобілізація комплексу гуанідиновмісного олігомера з Cu^{2+} на поверхню активованих поліакрилонітрильних мембран.....	262

5.4.2.3.	Імобілізація йоду на поверхню активованих прищепленням полівінілпіролідом поліакрилонітрильних мембран.....	263
5.4.2.4.	Імобілізація налідиксової кислоти на поверхню активованих прищепленим полігліцидилметакрилатом поліакрилонітрильних мембран.....	267
5.4.3.	Порівняння ефективності іммобілізації антибактеріальних агентів за допомогою поверхневого та об'ємного модифікування для поліакрилонітрильних мембран.....	269
5.5.	Інгібування росту біоплівки на модифікованих полімерних мембран залежно від технологічних умов модифікування.....	272

РОЗДІЛ 6. ПРАКТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ РОЗРОБЛЕНИХ ПОЛІМЕРНИХ МЕМБРАН ІЗ ЗАДАНИМИ ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ.....

6.1.	Опис технології одержання мембрани-основи для поверхневого модифікування та об'ємно-модифікованих мембран.....	277
6.2.	Розробка ефективної технології глибокого очищення стічних та оборотних вод.....	282
6.3.	Опис технології одержання ПАН мембран з антимікробними властивостями.....	283
	ВИСНОВКИ.....	287
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	291
	ДОДАТКИ.....	323

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ,
СКОРОЧЕНЬ ТА ТЕРМІНІВ**

- ПС – полісульфон
- ФВм – полівініліденфлуорид і його кополімери
- ПАН – поліакрилонітрил
- ПЕТФ – поліетилентерефталат
- ПАР – поверхнево-активні речовини
- ПЕС – поліетерсульфони
- МФ – мікрофільтрація
- УФ – ультрафільтрація
- ПВДФ – полівініліденфлуорид
- ПВДФ-ГФП – кополімер вініліденфлуориду з гексафлуорпропіленом
- ПВДФ-ТФЕ – кополімер вініліденфлуориду та тетрафлуороетилену
- ДМАА – диметилацетамід
- ДМФА – диметилформамід
- А – ацетон
- ДМСО – диметилсульфоксид
- ПЕГ – поліетиленгліколь
- ЗОС – заряджені (йоногенні) олігомерні сполуки
- ГОПАР – гуанідиновмісні олігомерні поверхнево-активні речовини
- ГВО – гуанідиновмісні олігомери
- ПГМГ – полігексаметиленгуанідиній-хлорид
- БСА – бичачий сиворотковий альбумін
- ГК – гумінові кислоти
- ПМАК – поліметакрилової кислоти
- СПАС – 3-сульфопропілакрилат натрієвої соль
- СПВП – 1-(3-сульфопропіл)-2-вініл-піридиній гідрохлорид
- Vz_2O_2 – бензоїл пероксид
- AIBN – азобісізобутиронітрил
- ВП – вінілпіролідон

АК – акрилова кислота

ГМА – гліцидилметакрилат

J_v – продуктивність, $\text{л} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$

R – коефіцієнт затримання речовин, %

ξ – заряд поверхні мембрани, мВ

φ – кут змочування поверхні мембрани, °

СП – ступенем прищеплення, %

ВСТУП

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 біологічними речовинами: білками, гуміновими речовинами та полісахаридами, а також бактеріями, грибами та іншими еукаріотичними організмами, які незворотно 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 біологічного, адже формування біологічного 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 “Киево-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 ζ -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 та 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, рН-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 вплив 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 функціоналізованих 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 біологічного 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 вискоефективних 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», «Нанокompозитні 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 удосконалених способів отримання модифікованих мембран і їх застосування у баромембранних процесах. Частина експериментального матеріалу була отримана здобувачем разом з 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 проведено 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.

Структура та обсяг 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.

РОЗДІЛ 1

АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ ЩОДО ТЕХНОЛОГІЧНИХ ОСОБЛИВОСТЕЙ ОТРИМАННЯ ТА МОДИФІКУВАННЯ ПОЛІМЕРНИХ МЕМБРАН

Вибір матеріалів для формування полімерних мембран обмежений вже тому, що вони повинні відповідати певним вимогам, таким як, наприклад, здатність до плівкоутворення, розчинність, доступність сировини, тощо [1, 2]. Якщо додати до них вимоги до самих мембран, то стає очевидним, що як універсальних матеріалів для створення мембран, так і мембран, що можуть бути використані в різноманітних процесах не існує. Саме тому мембрани підбирають для кожного окремого мембранного процесу, враховуючи його особливості, використовуючи такі властивості мембран, які необхідні для даного процесу [3, 4].

Важливим типом добре відомим в області полімерних мембран є полісульфони (ПС) і полі(етерсульфони) (ПЕС) [5]. Ці полімери широко використовуються як базові матеріали для ультрафільтраційних мембран і як підкладки для композиційних мембран. Високі плівкоутворюючі властивості, хімічна та термічна стійкість, аморфний склоподібний стан, стабільність при низьких та високих значеннях рН забезпечують перспективність використання ароматичного полісульфону для одержання функціональних полімерів та мембран на їх основі [6, 7].

Полісульфон широко використовується у різних типах мембран від площинно-пористих до волоконно-порожнинних, більшість з яких придатна для мікро- та ультрафільтраційних методів розділення [8, 9, 10]. Плоскі мембрани використовуються в плоскорамних і рулонних (спіральних) системах, тоді як трубчасті мембрани використовуються в порожнистих волокнах, капілярних і трубчастих системах. Водночас для полісульфонів (за винятком сульфонованих полісульфонів) властива низька гідрофільність, що зумовлює значно нижчу

проникність мембран на їх основі, ніж ацетатцелюлозних. Однак полісульфонові мембрани мають високу стійкість до дії окисників.

Важливим типом серед полімерних мембран є мембрани на основі флуоровмісних полімерів до бічних ланцюгів макромолекул яких входять атоми флуору. Перспективним є використання флуорвмісних полімерів завдяки їхній фізичній стійкості та хімічній інертності [11, 12]. Мембрани із флуорованих полімерів та кополімерів стабільніші у більшості хімічних агентів та середовищ, ніж мембрани інших типів. Крім того, вони гідрофобні та стійкі при підвищених температурах. Проте висока собівартість флуорполімерів обмежує їх використання. Їх застосовують лише в тих процесах, у яких мембрани з інших, менш дорогих матеріалів не задовольнятимуть вимогам експлуатації [13]. За рахунок високої гідрофобності, хімічній та термічній стійкості тефлонові мембрани використовують в мікро-, ультрафільтрації та мембранній дистиляції в агресивних робочих середовищах за підвищених температур. Проте незмочуваність цих мембран водою дещо перешкоджає їх експлуатації [14].

Одним із поширених і перспективних мембранних полімерів є поліакрилонітрил (ПАН) тому, що він має високу стійкість до температури та розчинників, стійкий до дії водно-масляних емульсій, колоїдного заліза, інертний до біологічних середовищ та атмосфери, стійкий до радіації, здатний легко активуватися при опроміненні, середньо гідрофільний, має хороші характеристики для ультрафільтрації [15], нанофільтрації [16], мікрофільтрації водних розчинів, а також навіть первапорації [17]. Висока термічна та радіаційна стійкість ПАН, його легкість модифікування передбачають можливість використання ПАН-мембран для створення заряджених мембран та мембран із протон-провідними властивостями [18]. Широко використовуються ПАН-мембрани в медичній сфері для фільтрації білків і фіксації біокаталізаторів [19].

Проте, мембрани з ПАН менш стійкі до дії сильних кислот та лугів, що вимагає від технології підтримування значення рН в діапазоні 6-8 [20]. Ще однією вадою ПАН поверхні є ламкість при висиханні, оскільки волога виконує роль пластифікатора. Недостатня гідрофільність викликає швидке забруднення мембран

біологічними об'єктами та бактеріями, низька гемосумісність та висока спорідненість до поверхні клітин крові та тканин, що може викликати імунореакції, обмежують використання ПАН мембран для процесів фільтрації біологічних об'єктів, зокрема гемодіалізі [21].

Важливим типом є трекові мембрани – це тонкі полімерні плівки (завтовшки 10-20 мкм). Найпоширеніші на основі: полікарбонату і поліетилентерефталату, які доволі близькі за своїми фізико-хімічними властивостями. Використання трекових мембран має ряд обмежень через малу продуктивність, що зумовлено невисокою пористістю (близько 5-10 %). При більшій пористості через перекривання пор втрачаються основні переваги трекових мембран – висока селективність і вузький розподіл пор за розміром. До того ж, циліндричні пори трекові мембрани мають високий гідродинамічний опір. Пори ПЕТФ мембран через особливості процесу травлення мають заряд, що спричиняє додатковий електров'язкісний опір і підвищену адсорбційну ємність для органічних сполук, зокрема, білків [22].

Проте, завдяки визначеності своєї структури, трекові мембрани є найзручнішими модельними об'єктами для дослідження процесів модифікування поверхні мембран, оскільки отримані різними методами пористі полімерні мембрани мають складну морфологію пор з широким розподілом їх за розмірами, що значно ускладнює аналіз будь-яких отриманих даних.

Отже, зважаючи на всі переваги цих полімерів, для виготовлених із них мембран, слід вирішити завдання підвищення стійкості при одночасному збереженні, транспортних, біологічносумісних, селективних характеристик та надання якісно нових властивостей полімерній поверхні, а саме стійкості до біоколоїдного забруднення.

1.1. Технологічні особливості формування полімерних мембран

Загальними методами отримання полімерних мембран є спікання, розтягнення в адсорбційно-активних середовищах, травлення ядерних треків, вилуговування та інверсія фаз [23, 24]. Трекові мембрани, методом травлення

ядерних треків, отримують опроміненням «на простріл» потоком високоенергетичних важких іонів (аргоном, криптоном, ксеноном) на прискорювачах або в спеціальній установці на ядерному реакторі. Кожний іон уздовж своєї траєкторії пошкоджує полімерні макромолекули, залишаючи прихований слід – трек. Оброблену плівку опромінюють ультрафіолетовим світлом і піддають травленню лугом при заданій температурі, в результаті чого в ній вздовж кожного треку утворюється наскрізний отвір – пора циліндричної форми, діаметр якої прямо пропорційний часу травлення і може змінюватись від сотих часток мікрона до декількох мікронів [25]. З усіх цих методів лише метод інверсія фаз дозволяє отримати полімерні мембрани практично будь-якої макропористої структури. Метод інверсії фаз [26] включає широке коло різноманітних методик, таких, як випаровування розчинника, осадження з контрольованим випаровуванням, термічне, та осадження під дією пари, осадження за допомогою занурення [27]. Останній використовується для отримання асиметричних мембран з різних полімерів, які розчинні в органічних розчинниках (диметилформаїд, диметилацетамід, N-метил-2-піролідон, диметилсульфоксид, і т.д.). Інверсія фаз - це процес, в якому розчин полімеру у вигляді плівки на підкладці в контрольованих умовах переходить у стан полімерної твердої плівки із розмірами пор в інтервалі від мікрофільтрації до ультрафільтрації. Фазовий перехід відбувається під час випаровування розчинника, або зануренням в осаджувач або осадженням в парі. Серед них, занурення в осаджувач є найбільш широко використовуваним методом для одержання МФ і УФ мембран. Спосіб передбачає підбирання концентрації формувального розчину, високо- чи низькомолекулярних пороутворювачів. Потім розчин полімеру у вигляді плівки товщиною 100-300мкм на носії (склі або нетканому матеріалі) занурюють у ванну із нерозчинником, як правило, водою [28]. Це призводить до полімерного осадження і фазового розділення в твердій полімерній плівці з пористою структурою, яка містить мережу більш-менш однорідних пор. Змінюючи тип полімеру, концентрації полімеру і добавки, тип розчинника, осаджувальне середовище (ванна) і температуру осадження тощо,

можна отримати мембрани, що мають контрольовані розміри пор і, отже, різні розділювальні властивості [29].

В даному огляді літератури буде більш детально розглянуто формування мембран з розчинів полімерів методом інверсії фаз, який є найпоширенішим методом отримання мембран як у лабораторних, так і промислових масштабах.

1.2. Одержання мембран з розчинів полімерів методом інверсії фаз

Мембрани з розчинів полімерів найчастіше отримують одним з відомих способів методу інверсії фаз: сухим, сухо-мокрим чи термічно-ініційованим осадженням [30], мокрим [31]. При сухому методі розчинник з розчину полімеру видаляють за допомогою випаровування. Мокрий спосіб передбачає використання осаджувача, який, не взаємодіючи (або погано взаємодіючи) з молекулами полімеру, добре змішується з розчинником, що в подальшому призводить до виділення (осадження) полімеру з системи. Якщо перед осадженням полімеру, який утворює матрицю мембрани, з поверхні розчину у вигляді плівки або порожнистого волокна частково випаровують розчинник, тоді такий метод називають методом сухо-мокрого формування мембран.

На практиці найбільш широко використовують формування мембран мокрим і сухо-мокрим способами [32]. Технологічний процес формування мембран мокрим способом складається з таких стадій: розчинення полімеру, підготовка розчину полімеру до формування, формування мембрани необхідної форми з розчину, осадження полімеру відповідними коагулянтами та термічна обробка.

Остаточна структура мембрани та її властивості залежать від таких експериментальних параметрів [33]: концентрації і складу полімерного розчину (співвідношення та природа полімеру, розчинника та добавок); підкладки (скло, метал, полімерний чи нетканий матеріал,); товщини шару поливального розчину полімеру на підкладці; природи та складу осаджувача (чи суміші осаджувач-розчинник); температури навколишнього середовища та полімерного розчину; коагуляційної та термообробної ванн; тривалості стадії випаровування перед

зануренням в коагуляційну ванну; вологості повітря та швидкості паро(газо)обміну над поверхнею розчину.

При формуванні мембран початковий (так званий формувальний) розчин за звичай складається з трьох компонентів: полімеру, розчинника та нерозчинника. Продуктивність пористих (ультрафільтраційних та мікрофільтраційних) мембран визначається головним чином розміром їх пор. Вибір матеріалу мембрани важливий з точки зору відкладення забруднень на поверхні мембрани в процесі її експлуатації, а також адсорбційних ефектів, гідрофільно-гідрофобного балансу, його термічної та хімічної стійкості. Для непористих мембран, навпаки, вибір полімеру прямо впливає на продуктивність мембрани, оскільки функціональні характеристики мембрани (селективність і проникність) залежать від хімічної структури полімеру.

Розчин полімеру для мокрого чи сухо-мокрого методу формування повинен бути відносно в'язким ($\geq 100 \text{ мПа}\cdot\text{с}$) в момент занурення в осаджувач, для того щоб він зберігав свою цілісність протягом утворення гелю. Якщо розчин дуже плинний, то первинний гель буде руйнуватися під впливом маси осаджувача та сил, викликаних різними потоками, які виявляються під час занурення сформованої рідкої плівки в осаджувач.

Процес формування плоскої мембрани складається з чотирьох основних етапів: 1) нанесення розчину полімеру на рівну плоску поверхню (наприклад, на нетканий поліефірний матеріал чи на скляну пластину), причому товщина шару контролюється розміром щільної філь'єри і може змінюватися від 50 до 500 мкм; 2) випаровування розчинника з поверхні полімерного розчину – етап передформування мембрани; 3) занурення плівки в коагуляційну ванну (етап коагуляції), в якій відбувається гелеутворення (як осаджувач зазвичай використовують воду чи водні розчини органічних розчинників); 4) гідротермальна обробка. Під час попереднього випаровування розчинника з розчину полімеру нанесеного на поверхню підкладки, формується активний шар мембрани. Його затримувальна здатність залежить від тривалості випаровування (кількості випарованого розчинника), температури, швидкості випаровування та

вологості навколишнього середовища. Встановлено [34], що збільшення температури випаровування призводить до формування мембран з більш щільним поверхневим шаром. Цього ж ефекту можна досягти зменшенням товщини формувального розчину [35]. Також встановлено [36], що товщина поливального розчину впливає на формування макропустот в мембрані. Так, при формуванні мембран з розчину складу ацетат целюлози/ацетон/вода макропустоти формуються лише при товщині шару полімерного розчину 500 мкм.

При зануренні рідкої полімерної плівки в осаджувальну ванну утворюється широкопориста основа мембрани [37]. Розчинник, який залишився в плівці після випаровування, заміщується осаджувачем, внаслідок чого полімер коагулює та осаджується в вигляді гелю. Температура імерсійного середовища визначає швидкість заміщення і, таким чином, впливає на структуру широкопористої основи мембрани. При повільному осадженні проходить деякий час між моментом занурення полімерного розчину в осаджувальну ванну і фазовим розділенням. В цей час проходить сильний витік розчинника із розчину, а надходження нерозчинника відносно мале. Різниця швидкостей дифузії визначається термодинамічними параметрами і коефіцієнтами дифузії і тертя. Утворена мембрана, як правило, має високу селективність, яку визначає якість щільного поверхневого шару, і низьку проникність, оскільки опір підкладки масопереносу великий. При миттєвому осадженні розшарування полімерного розчину відбувається відразу ж після контакту розчину з осаджувальною ванною. Різниця швидкостей виділення розчинника і надходження осаджувача в полімерний розчин надзвичайно мала. При цьому можливе формування лише дуже тонкого шару з підвищеною концентрацією полімеру. Однак навіть при використанні розчинів з високою концентрацією полімеру отримують високопористий поверхневий шар.

В роботі [38] вивчено можливість регулювання фільтраційних характеристик композиційних мембран поліакрилонітрил/поліетилен за допомогою зміни температури коагуляційної ванни. Показано, що зниження температури коагуляційної ванни на 10°C призводить до зниження проникності

приблизно в 2,5 рази, але при цьому затримання бичачого сироваткового альбуміну збільшується майже на порядок. Визначено умови формування за допомогою варіювання концентрації хлориду натрію в коагуляційній ванні. Показано, що зміни пористої структури внутрішнього шару мембран відбуваються за рахунок уповільнення процесів дифузії води з сольового розчину в розчин полімеру.

При підвищенні температури [39] середовища отримують більш широкопористу структуру, а отже, більш продуктивну мембрану. Для створення тонкопористої структури мембрани формувальний розчин необхідно осаджувати в холодній воді (273К).

Додавання розчинника [40] в осаджувальну ванну також суттєво впливає на структуру сформованої мембрани, оскільки він призводить до сповільнення швидкості осадження полімеру. Так, при наявності розчинника в осаджувальній ванні можлива навіть зміна структури мембрани від пористої до непористої.

Важливим етапом формування мембрани є її термічна обробка [41] (особливо така, що містить нерозчинник, здатний діяти в певній мірі як пластифікатор), яка призводить до зменшення об'єму порожнин та проникності і, оскільки розмір пор звичайно також зменшується, - до зростання селективності. Це пояснюється тим, що теплова енергія викликає поступальний рух макромолекул, в результаті чого полярні групи на тих самих та (або) сусідніх молекулах можуть зблизитись настільки, що утворюють фізичні зшивки за рахунок диполь-дипольних взаємодій і водневих зв'язків. Ці зшивки зменшують рухливість ланцюгів макромолекул; в середовищі нерозчинника їх утворення є незворотним через нездатність нерозчинника сольватувати макромолекули, в тому числі проникати між полярними групами.

Ще одним методом отримання пористої структури мембран є термічне формування плівок з суміші несумісних полімерів [42]. При цьому полімери підбирають таким чином, щоб при оптимальному ступеню неоднорідності сформувати мембрани з певною мікропористою структурою. Термодинамічна несумісність полімерів призводить до утворення сумішей з

мікронеоднорідностями, які можна розглядати як пори мембрани. Наприклад, використовуючи розплави сумішей лінійного поліетилетилену та полістиролу, можна отримати пористі структури, утворення яких спричинене фазовою інверсією суміші в процесі орієнтації.

1.3. Модифікування полімерних мембран

Властивості поверхні полімерної мембрани визначають її продуктивність, здатність до забруднення та регенерації. У випадку, коли властивості початкової мембрани не повністю відповідають вимогам конкретного процесу розділення, їх можна змінити за допомогою фізичного, об'ємного, хімічного [43] модифікування. Модифікування поверхні за допомогою фізичних методів в основному базується на утворенні іонних, водневих зв'язків і гідрофобних взаємодіях [44] (адсорбція із розчину високомолекулярних речовин [45], олігомерів [46, 47], ПАР [48, 49]). Об'ємне модифікування полягає у зміні складу формувального розчину полімеру чи їх суміші, додавання в цей розчин високо- чи низькомолекулярних сполук. Хімічне модифікування полягає у іммобілізації на поверхні нових ковалентно зв'язаних молекул із реакційноздатними функціональними групами, які можуть поліпшити мембранні властивості, такі як гідрофільність, схильність до біологічного обростання, а також можливість іммобілізувати на ці групи інших молекул.

1.3.1. Об'ємне модифікування

Створення композицій із полімерів означає, що два чи більше видів полімерних матеріалів розчинили в розчиннику і змішали, щоб створити новий вид матеріалу, який має комплексні характеристики оригінальних початкових матеріалів, а також набуває нові якісні властивості, які нівелюють певні початкові негативні якості. Зміна складу полімерного розчину змішуванням компонентів має наступні переваги: поліпшує гідрофільність, плівкоутворювальні властивості, сприяє появі протимікробної та протиобростаючої активності, покращення фізико-хімічної стабільності. Додавання гідрофільних речовин, головним чином, сприяло

покращенню продуктивності. В роботі [50] в розчин ароматичного поліаміду додавали гідрофільний полівінілпіролідон, для створення нової мембрани із підвищеною гідрофільністю та стійкістю до біообростання.

В роботі [51] були отримані композиційні мембрани фазоінверсійним методом нанесенням тонкого (5-20 мкм) шару поліакрилонітрила із аналогічними транспортними та фільтраційними властивостями товстих мембран (100-150 мкм) з чистого поліакрилонітрила, але відрізняються істотно більш високою деформаційною міцністю, яку забезпечує пориста поліетиленова підкладка. Висока адгезійна міцність мембран здійснюється за рахунок фізичної зчеплення шару поліакрилонітрила з підкладкою і зростає при зменшенні товщини його шару.

В патенті [52] описано спосіб отримання термічно стійких (до 400°C) мембран, а саме в розчин полі-(4,4'-оксидифенілен) піромеллітамідокислоти в амідному розчиннику вносять розраховану кількість сухого модифікованого поліакрилонітрила. Потім додають гліцерин як пороутворювач. Модифікований поліакрилонітрил готують частковою хімічною циклізацією лінійного поліакрилонітрила. Сформовану мембрану витримують в розчині висококиплячого технічного масла в органічному розчиннику, висушують і прогрівають до 250-300°C для досягнення повної імідизації поліамідокислоти. Таким чином формують УФ полімерні мембрани, які характеризуються відсутністю розчинності і набрякання у всіх звичайних органічних розчинниках, включаючи амідні, хімічною стійкістю у водних кислих середовищах, високою температурою довготривалої експлуатації мембран, яка становить 200-300°C.

У дослідженні [53], електропрядінням гідрофільних нановолокон, виготовлених з сумішшю поліакрилонітрилу і ацетилцелюлози, було отримано зворотноосмотичну мембрану з високою селективною та проникністю. Отримана мембрана має продуктивність по воді в два-три рази кращу та видалення 90% солей порівняно зі стандартним комерційним ЗО мембрани. Гідрофільні нановолокна на тонкій мембрані мають набагато більший потенціал розділення для осмосу, ніж наявні мембрани.

Карбоксильований полі(ефір-імід) (ПЕІ) використовується як гідрофільний модифікуючий агент для поліакрилонітрильних (ПАН) мембран [54]. Мембрани отримували з різних сумішей композицій ПАН і ПЕІ інверсією фаз. Полімерні мембрани характеризувались високою розділювальною здатністю в гемодіалізі та біосумісністю (зниження адсорбції білка плазми, адгезії тромбоцитів і тромбоутворення на модифікованій поверхні мембрани), що дає можливість використовувати їх для гемодіалізу.

1.3.2. Модифікування поверхні

Для виготовлення полімерних мембран найчастіше використовують такі матеріали, як целюлоза, полісульфон, поліакрилонітрил, полівініліденфторид, поліефіркетон, поліімід, які є гідрофобними [55]. Ключовим кроком модифікування мембран є введення гідрофільних груп на/до поверхні мембрани. Таке можливо завдяки фізико-хімічним методам модифікуванням поверхні мембран, зокрема: плазмове модифікування, радіаційне прищеплення, модифікування нанесенням покриттів.

Методи хімічного ініціювання прищепленої полімеризації можуть бути поділені на дві великі групи: ініціювання додаванням прямо до реакційної системи стабільних вільних радикалів; ініціювання додаванням до реакційної системи вільнорадикальних ініціаторів. Останній тип ініціювання дозволяє значно зменшити кількість утвореного гомополімеру. Методи цієї групи ґрунтуються на статистичному введенні гідропероксидних груп на поверхню мембрани. Прищеплена полімеризація при цьому обумовлюється окисно-відновною активацією гідропероксидних груп в присутності мономеру. Гідропероксидні або пероксидні групи можуть бути введені в макромолекули за допомогою її озонування, прямого окиснення киснем повітря, і обробки окисно-відновними системами або їх поєднанням.

Автори модифікували поліпропіленові МФ мембрани з утворенням пероксидних груп на їхній поверхні в результаті її обробки озоном з наступною прищеплювальною полімеризацією гідроксиетилметакрилату [56]. Прищеплення

ініціювалося при невисоких температурах окисно-відновним розщепленням пероксиду. Час обробки озоном змінювали в межах 3-5 хв. з метою регулювання ступеня прищеплення, а також механічної міцності. Прищеплення гідроксиетилметакрилату робить поверхню поліпропіленової мембрани гідрофільною та менш схильною до адсорбції БСА, хоча його ефект залежить від часу обробки. Мембрана, яку обробляли озоном протягом 5 хв, дає відновлення швидкості потоку до 95% наприкінці МФ розчинів БСА, що дозволяє припустити, що утворення шару забруднення було оборотним, оскільки модифіковані мембрани мали гідрофільну природу.

Активація озоном є достатньо ефективною і швидкість накопичення пероксидних і гідропероксидних груп при цьому є високою, однак недоліком такого ініціювання є можливе погіршення властивостей матриці через деструкцію полімеру. З цієї точки зору більш доцільно використовувати термоактивацію поверхні полімерної мембрани нагрітим повітрям, проте вона призводить до утворення незначних кількостей гомополімеру.

Ефективним методом для утворення вільних радикалів в м'яких умовах є окисно-відновне ініціювання. Цей метод широко використовується для ініціювання процесу полімеризації. Головна перевага окисно-відновних ініціюючих систем перед іншими ініціаторами – мала енергія активації утворення радикалів, яка становить близько 40 кДж/моль порівняно з 125-170 кДж/моль для органічних пероксидів. Найбільш поширені реакції – між окисником та відновником, в яких утворюється лише один радикал. Саме за такою схемою генеруються гідроксильні радикали при взаємодії компонентів реактиву Фентона. Прищеплена полімеризація акриламідів на ПАН мембранах ініційована цим реактивом та механізм за яким відбувається процес описано в роботі [57]. Зі збільшенням ступеня прищеплення синтетичного полімеру на ПАН мембранах їх продуктивність щодо води монотонно зменшується, що пов'язано з утворенням шару прищепленого полімеру на поверхні пор, який зменшує їх розмір. Продуктивність мембран з прищепленими на їх поверхні полімерами залежить від конформаційного стану прищеплених

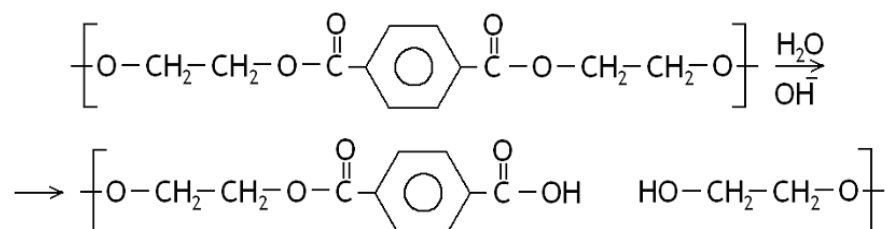
ланцюгів, оскільки їхні розміри і, відповідно, ступінь перекриття пор змінюється залежно від їх конформації.

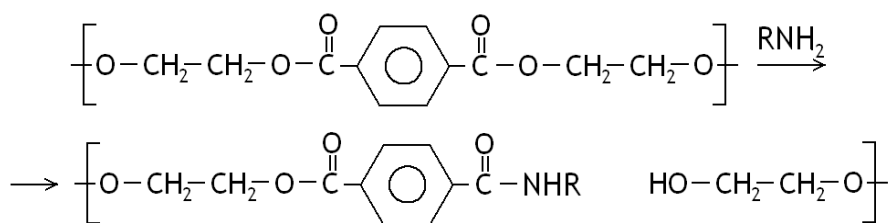
В огляді [58], окрім класичних прикладів окисно-відновних пар, розглянуто найбільш сучасні окисно-відновні системи (йон металу – органічна сполука), а також електрохімічне регенерування відновлених йонів металів, окисно-відновне ініціювання в неводному середовищі.

Хімічно-ініційована прищеплена полімеризація переважно використовується для гідрофілізації поверхні мембран. Так, в роботі описується модифікування зворотноосмотичних мембран методом прищепленої полімеризації з використанням окисно-відновного генерування мономерних радикалів [59]. В результаті модифікування значно зменшились кути змочування мембран водою, що вказує на гідрофілізацію їхньої поверхні. Модифіковані мембрани менше адсорбували органічних речовин та більш легко регенерувалися порівняно із немодифікованими мембранами.

Також було встановлено [60], що модифікування мембран методом хімічно-ініційованої прищепленої полімеризації не веде до помітного погіршення транспортних властивостей мембран. Ще однією галуззю застосування методу хімічно-ініційованої прищепленої полімеризації є одержання мембран для біомедичного використання.

Серед хімічних методів гідрофілізації і активування поверхні ПЕТФ найбільшого розповсюдження зазнали методи лужного гідролізу [61] і амінолізу [62]. Обидві реакції проходять по естеровому зв'язку з утворенням спиртового і кислотного або амідного залишків.





В кристалічному ПЕТФ аморфні ділянки легше піддаються модифікуванню через те, що макроланцюги поблизу місць розриву естерового зв'язку мають сегментальну рухливість і краще впорядковуються, отже хімічне модифікування сприяє зростанню рівня кристалічності. Незважаючи на це, міцність на розрив модифікованого ПЕТФ падає. В роботі [63] запропоновано гідроліз і аміноліз як методи активування поверхні ПЕТФ волокон для подальшого прищеплення бактерицидних і дезодоруючих агентів. Визначено, що використання карбаміду як каталізатора для досягнення цієї мети найефективніше, порівняно з дією гідроксиду натрію і аміаку. Модифіковані в такий спосіб волокна мали вищу розривну міцність, ніж оброблені плазмою, яка теж змінює хімічний склад поверхні.

Багато робіт присвячено модифікуванню ПЕТФ ферментативним травленням [64]. Цей метод дозволяє екологічно і ефективно (до значення крайового кута змочування поверхні водою (θ), який становить близько 15°) гідрофілізувати поверхню ПЕТФ матеріалів. Для цього застосовують різноманітні ензими класів естераз [65], ліпаз [66], і кутиназ [67]. Показано, що ферментативний гідроліз проходить ефективніше, ніж лужний, але м'якше, ніж аміноліз. Задіяний лише тонкий поверхневий шар і тому, як наслідок, механічна міцність у ПЕТФ, обробленого ферментативним травленням, падає менше, ніж при амінолізі етиламіном та етилендіаміном [68]. Показано, що гідрофілізація мембран краще відбувається на їх поверхні, ніж у порах. Це пов'язано з великим розміром молекул ферментів які утруднено дифундують в пори [69].

Одним з ефективних методів модифікування поверхні мембран є метод з застосуванням плазми тліючого розряду [70]. Плазменна обробка створює на поверхні полімерних матеріалів кисневмісні функціональні групи, що супроводжується підвищенням гідрофільності поверхні полімеру та його

адгезійних властивостей. Як плазмотвірний газ найчастіше використовується кисень або повітря. В роботі [71] трекові ПЕТФ мембрани обробляли плазмою повітря. Модифіковані в різних умовах мембрани мали кути змочування їх поверхні водою від 17° до 35° , немодифіковані – близько 65° . Але є дані [72], що застосування азоткисневих сумішей дозволяє одержувати полімерні матеріали більшою концентрацією кисневмісних функціональних груп, і, відповідно, кращою гідрофільністю, ніж у плазмі кисню. Причому вміст цих груп на поверхні ПЕТФ зростає зі збільшенням концентрації азоту до 90 %. В цій роботі [73] також показано, що дія плазми кисню супроводжується суттєвою зміною хімічної структури поверхні. Модифікування поверхні полімеру при застосуванні плазми залежить і від тиску плазмоутворюючого газу. У плазмі азот-кисневої суміші при вмісті азоту від 10 до 90 % відбувається накопичення кисневмісних функціональних груп, отже ступінь окиснення, а також і гідрофільність поверхні зростають [74].

У роботі досліджено вплив високочастотної плазми аміаку на поверхневі властивості трекових ПЕТФ мембран. З'ясовано, що крайовий кут змочування модифікованих мембран залежить від тривалості травлення і від потужності розряду, причому, для обох значень потужностей (20 і 60 ватт), залежність θ від часу обробки має екстремальний характер. Для малих значень потужності розряду і часу крайовий кут змочування зменшується до 50° через 5 хвилин (порівняно з 66° для немодифікованої мембрани). З продовженням травлення кут θ починає зростати до 90° і при застосуванні розряду 60 ватт ця залежність має майже екстремальний характер – кут θ зростає при невеликій тривалості плазмової обробки, а надалі – спадає, значення θ в максимумі становить 100° . Це пояснюється тим, що при різній потужності плазми, в різний час переважає один з двох різних процесів: власне травлення поверхні, що супроводжується утворенням на ній полярних кисневмісних груп, або осадження на поверхні мембрани низькомолекулярних продуктів травлення, які викликають падіння гідрофільності [75].

В роботах [76-77] вважається, що суттєвим недоліком методу гідрофілізації мембран обробкою плазмою є короткий час життя гідрофільного стану їх поверхні: при взаємодії з оточуючим середовищем поверхня модифікованої мембран забруднюється і відновлює свої гідрофобні властивості вже за 1-2 доби [78]. Автори роботи [79] вважають, що причиною такої гідрофобізації є релаксаційні процеси, що пов'язані з рухливістю сегментів макромолекул – приповерхневі макроланцюги після обробки плазмою набувають кращої сегментальної рухливості і поступово перегруповуються неполярними групами назовні. Це підтверджують експериментальні дані – кут змочування θ деяких з оброблених мембран вже за дві години зростає більше ніж за 100° , тобто перевищував значення θ для немодифікованої мембрани [80]. Тому обробку плазмою часто застосовують лише як першу стадію модифікування мембран – для активування поверхні, а в подальшому прищеплюють або імпрегнують функціональні сполуки-модифікатори [81].

Застосовується також метод модифікування мембран активуванням поверхні у плазмі з подальшою прищепленою полімеризацією [82]. Цей метод дає можливість для надавання ПЕТФ матеріалам нових властивостей та гідрофілізації поверхні [83]. Часто ці процеси апаратурно суміщають, проводячи обробку полімеру в плазмі газів і парів, які полімеризуються і осідають тонким шаром на активовану плазмою поверхню мембрани.

В роботі [84] для гідрофілізації поверхні на трекові ПЕТФ мембрани наносили тонкі плівки оксиду силіцію. Останній випаровували у вакуумній камері. Одночасно на попередньо очищений плазмою повітря зразок трекових мембран подавали негативне поле, яке виступало рушійною силою іонного осадження модифікатора. Крайовий кут змочування модифікованих мембран водою не перевищував 23° (початкове значення θ – $70-76^\circ$) [85]. За схожим принципом на трекові ПЕТФ мембрани наносили полімеризований в плазмі N,N-диметиланілін з його парів [86]. Крайовий кут змочування мембран водою не перевищував 45° , за рахунок гідрофілізації мембрани також зростає об'ємний потік рідини через неї, не зважаючи на деяке звуження пор через шар осадженого

полімеру [87]. Для модифікування ПЕТФ у якості речовини, здатної до полімеризації у плазмі запропоновано також вінілпіролідон [88].

Були розглянуті також спроби поєднати методи обробки поверхні ПЕТФ в плазмі з лужним гідролізом [89]: ПЕТФ волокна пропускали через зону діафрагментного розряду, згенерованого у водному розчині гідроксиду натрію. Такий метод гідрофілізації і активування поверхні призводить до утворення переважно карбоксильних і кетогруп, порівняно зі звичайним гідролізом, після якого гідроксильних груп більше.

Для гідрофілізації та активування поверхні також застосовують обробку лазером [90] і УФ-опомінення [91]. В роботі [92] поверхню ПЕТФ піддавали лазерному опроміненню в атмосфері аміаку. Крайовий кут змочування водою зменшувався до значення 20° .

Ще один фізичний метод модифікування поверхні трекових ПЕТФ мембран – іонно-променеви́й – розглянуто в публікації [93]. Було показано, що в залежності від енергії і природи розсіюваних електронів можна змінювати гідрофільно-гідрофобний баланс поверхні ПЕТФ в широких межах, крайовий кут змочування водою для гідрофілізованих мембран становив $10-20^\circ$, а гідрофобізованих – $90-100^\circ$.

Дослідження показують, що виготовлені за стандартною методикою ПЕТФ мембрани мають негативнозаряджені пори, густина заряду – близько 30 нКл/см^2 . Такого типу пори виникають під час обробки ПЕТФ плівки високоенергетичними іонами, коли відбувається не лише розрив хімічних зв'язків вздовж треку, але і його іонізація. Подальше хімічне травлення, що супроводжується утворенням деякої кількості карбоксильних груп, призводить до утворення заряджених пор [94]. Наявність заряду на поверхні пор дає можливість модифікувати трекові ПЕТФ мембрани адсорбцією заряджених функціональних сполук [95]. Було проведено модифікування мембран адсорбцією поліетиленгліколю, полівінілового спирту, полівінілпіролідону та гепарину [96]. Але виявилось, що для міцного зв'язування водорозчинних полімерів у якості біфункціонального зв'язуючого агенту більш ефективним є поліетиленмін – поліелектроліт,

позитивно заряджені аміногрупи якого здатні до взаємодії з негативно зарядженими йоногенними групами поверхні мембрани і полімерів модифікаторів [97]. Після такого модифікування адсорбція різних білків суттєво знижувалася (від 2 до 50 разів). Здатність до регенерації зростала від 40 % до значень 60-80 %, характерних для гідрофільних мембран [98]. Це підтверджується даними [99, 100], в яких внаслідок послідовного модифікування трекових ПЕТФ мембран поліетиленіміном і полівінілпіролідом адсорбція основних білків і барвників падає до нуля, нейтральних – значно зменшується, кислотних – несуттєво зростає, але як і для немодифікованих мембран залишається невисокою.

Модифікування мембран за допомогою прищепленої полімеризації – надзвичайно перспективний напрямок досліджень. Такий метод дозволяє максимально контролювано змінювати властивості модифікованих поверхонь в залежності від властивостей обраних полімерів-модифікаторів. Окрім плазма-ініційованої обробки для модифікування ПЕТФ мембран застосовують радіаційну [101], термохімічну [102], фотохімічну [103], лазер-ініційовану [104] прищеплену полімеризацію [105]. Як правило, модифіковані в такий спосіб мембрани окрім набування їх поверхнею гідрофільності мають також інші корисні властивості – бактерицидність, чутливість до різних факторів, біосумісність, тощо.

Модифікування полімерних мембран методом хімічно-ініційованої прищепленої полімеризації набуло широкого розповсюдження завдяки доступності та простоті апаратного оформлення.

Останнім часом для гідрофілізації поверхні мембран широко використовуються фізико-хімічні методи модифікування: радіаційно-, плазма- та УФ-ініційована прищеплена полімеризація. Вони мають наступні переваги перед методом хімічно-ініційованої полімеризації:

- 1) якісніший контроль за перебігом процесу прищепленої полімеризації (регулюючи дози (радіаційно-ініційована), інтенсивності (УФ-ініційована) та потужності (плазма-ініційована) опромінення);
- 2) більш часте розташування прищеплених полімерів на мембранній поверхні, контрольоване розташування прищеплених ланцюгів;

3) можливість проведення прищепленої полімеризації при низьких температурах.

Однак, широкому застосуванню цих методів заважають такі їх недоліки: складне апаратне оформлення; можливість проходження побічних процесів деструкції.

Радіаційно-ініційована полімеризація є одним з ефективних методів модифікування полімерів та полімерних мембран. Радіаційне опромінення полімерів призводить до активації полімеру за рахунок відриву електрона з утворенням катіон-радикала. Таким чином, під впливом радіації виникають одночасно всі три можливі стани тривалентного вуглецю: радикали, карбокатиони та карбаніони. Кожен з цих трьох типів частинок може стати активним центром ланцюгових процесів полімеризації: радикальної, катіонної та аніонної, які відбуваються одночасно, що неможливо при інших способах ініціювання. Катіонна полімеризація завдяки найбільшій константі росту буде мати перевагу над іншими ланцюговими процесами. Однак йонні реакції росту легко обриваються різними домішками і саме це є головною причиною того, що основним механізмом радіаційної полімеризації є радикальний, хоч він відбувається зі значно меншою швидкістю.

У випадку радіаційно-ініційованої полімеризації прищеплення полімерів до полімерних плівок відбувається, як при безпосередньому опроміненні реакційної суміші (прямий метод), так і при пост-полімеризації (непрямий метод). Полімеризація може здійснюватися в розчині, в середовищі мономера, але частіше в шарі мономера, адсорбованого на поверхні з парової фази. Дослідження прямої і непрямой радіаційно-ініційованої прищепленої полімеризації показало, що прищеплення при безпосередньому опроміненні системи мономер-полімерна плівка прищеплена полімеризація супроводжується утворенням значних кількостей неприщепленого гомополімера [106]. Було відмічено суттєвий вплив процесів адсорбції-десорбції на формування полімерної фази в таких системах, причому швидкість прищепленої полімеризації і молекулярно-масовий розподіл прищепленого полімеру змінюються залежно від кількості адсорбованого мономера. Також було показано, що розділення процесів активації полімерної

плівки і полімеризації при пост-радіаційній полімеризації дозволяє уникнути активних центрів поза поверхнею твердої фази. Однак слід вказати, що ефективність прищеплення при пост-полімеризації в більшості випадків є нижчою, ніж при безпосередньому опроміненні системи мономер-полімерна плівка.

Радіаційно-ініційована прищеплена полімеризація дозволяє отримати мембрани із необхідними властивостями. Так, за допомогою радіаційно-ініційованої прищепленої полімеризації гідрофільних мономерів досягають значної гідрофілізації поверхні гідрофобних мембран та зменшення їх забруднення гідрофобними речовинами. Як мономери використовують гідроксиетилметакрилат [107], вінілацетат, гліцидилметакрилату [108], акрилову кислоту [109], тощо.

Із викладеного вище видно, що радіаційна активація полімерів та полімерних мембран і радіаційно-ініційована полімеризація є дуже ефективними та потужними методами модифікування будь-яких полімерів. За її допомогою можна змінювати хімічну природу будь-яких полімерів, навіть найменш реакційноздатних (політетрафторетилен, поліакрилонітрил тощо). Однак цей метод вимагає складного та дорогого обладнання, дотримання спеціальних засобів техніки безпеки, висококваліфікованого персоналу. У зв'язку з цим він не може широко використовуватися для модифікування мембранних та полімерних матеріалів у значних обсягах.

Ініційована плазмою прищеплена полімеризація широко використовується для модифікування мембран з метою надання їм необхідних властивостей за проникністю, змочуванням тощо. Властивості поверхні матеріалу, що обробляється, змінюються в результаті фізико-хімічних процесів, що відбуваються на межі поділу фаз газ/тверде тіло за рахунок: розриву старих та утворення нових зв'язків початкового матеріалу; за рахунок нанесення та прищеплення до поверхні матеріалів інших речовин.

За участю плазми можна виділити такі типи модифікування: прищеплена полімеризація в плазмі (плазма є одночасно середовищем проведення, джерелом

частинок, що беруть участь в процесі, та стимулятором (активатором) процесу); ініційована плазмою прищеплена полімеризація (плазма є лише активатором процесу).

У випадку ініційованої плазмою прищепленої полімеризації полімери одержують за рахунок звичайних хімічних перетворень без участі плазми. Такий тип полімеризації відрізняється від полімеризації в плазмі [110] для якої характерна наявність контактної поверхні, на яку осаджується полімер під дією плазми тліючого розряду. На відміну від полімеризації в плазмі полімеризація, ініційована плазмою, може відбуватися за участі мономерів в рідкій або твердій фазі. Ініційована плазмою прищеплена полімеризація має перевагу над полімеризацією в плазмі, оскільки прищеплений полімер хімічно не змінюється плазмою.

На ступінь прищеплення полімеру, окрім умов полімеризації (тривалість, концентрація мономера тощо), впливають також умови обробки полімерної поверхні плазмою. Головними параметрами в даному випадку є: склад газової суміші, потужність джерела плазми, тривалість обробки та тиск в системі. Детально вплив цих умов розглядається в роботі [111]. Загалом, збільшення тривалості обробки та потужності джерела плазми веде до збільшення гідрофільності полімерного матеріалу та посилення деструкційних процесів і утворення просторових структур на його поверхні [112]. Тому збільшення цих параметрів є раціональним лише до певного значення, коли підвищення гідрофільності вже не компенсує вищезгаданих негативних ефектів.

Метод ініційованої плазмою прищепленої полімеризації широко використовується для гідрофілізації поверхні мембран та полімерних плівок, в результаті чого зменшується їх забруднення білками. Поверхню також можна гідрофілізувати обробкою плазмою без проведення наступного прищеплення гідрофільних мономерів, однак набута гідрофільність буде нестабільною і з часом зменшуватиметься [113]. Окрім того, при великих ступенях прищеплення спостерігається незначне зменшення розміру пор.

Автори [114] модифікували поліакрилонітрилові мембрани за допомогою обробки низькотемпературною плазмою He/H₂O та He і наступним прищепленням акрилової, метакрилової кислот та гідроксиетилметакрилату з метою гідрофілізації їх поверхні.

В інших роботах як мономер використовують поліетиленгліколевий ефір метакрилату та акрилову кислоту [115].

Метод ініційованої плазмою полімеризації також використовується для надання мембранам необхідних селективних властивостей [116].

Ще однією сферою застосування методу ініційованої плазмою прищепленої полімеризації є виготовлення чутливих до температури мембран, проникність та інші властивості яких змінюються залежно від температури [117].

Отже, можна зробити висновок, що ініційована плазмою полімеризація є досить ефективним методом модифікування поверхні полімерів та полімерних мембран. Цей метод дозволяє проводити досить точне та цілеспрямоване модифікування як за рахунок обробки полімерів в плазмі, так і за рахунок ініційованої плазмою полімеризації. Суттєвим є те, що за допомогою цього методу можна проводити модифікування практично будь-якого полімерного матеріалу. Однак значною перешкодою для широкого застосування даного методу модифікування є складність технологічного обладнання та його вартість.

УФ-ініційована прищеплена полімеризація є також ефективним методом ініційованої прищепленої полімеризації мономерів на поверхні полімерних плівок та мембран. Вона ініціюється УФ-опроміненням: (а) полімерної плівки з наступним її зануренням в розчин мономеру (непряма, послідовна полімеризація) [118], (б) полімерної плівки, зануреної в розчин мономеру (пряма, одночасна полімеризація), введених в кварцевий резервуар в атмосфері азоту [119].

УФ-ініційована прищеплена полімеризація може відбуватися з розчину або з парової фази мономерів. Однак через обмежену леткість багатьох мономерів або макромономерів, які використовуються для прищеплення, особливий інтерес викликає проведення прищепленої полімеризації з розчинів мономерів [120].

Фотохімічне ініціювання може відбуватися без ініціатора та в його присутності [121]. Попереднє покриття мембрани фотоініціатором (бензофеноном) [122] та насичення ним розчинів мономерів сприяє перебігу одночасної прищепленої полімеризації на поверхні мембрани. Одночасне прищеплення на мембранній поверхні з мономерних розчинів відбувається селективно, коли кількість фотоініціатора на мембрані є достатньо високою, однак важко повністю запобігти паралельній гомополімеризації, що відбувається у розчині. На противагу цьому під час послідовного прищеплення реакціям переносу ланцюга у розчині можна запобігти за допомогою використання води як розчинника і відносно низьких концентрацій мономеру.

УФ-випромінювання проникає на малу глибину (до $1-2\text{\AA}$), це в свою чергу стимулює модифікування та прищеплення мономерів лише до поверхневих ланцюгів, в той же час полімер в блоці залишається немодифікованим і зберігає властивості, якими перед модифікуванням володів початковий полімер, полімерна мембрана або волокно. Полімеризація фотоприщепленням є гетерогенною поверхневою реакцією. Ініціатор активується при його опроміненні світлом УФ із частотою 254 нм; однак, воно не проникає в глибину мембрани через сильну абсорбцію полімеру. Більше того, самоекранування реакційного розчину сприяє виникненню малого кута між UV світлом і стінкою пори, що також зменшує інтенсивність падаючого світла на стінку пори. Отже, це підтверджує, що полімеризація відбувається тільки на поверхні мембрани, а всередині пор не відбувається жодних змін. Як наслідок, прищеплені мембрани мають асиметричну структуру.

УФ-ініційована прищеплена полімеризація вигідно відрізняється від радіаційно-ініційованої полімеризації тим, що опромінення ультрафіолетом дозволяє обмежити небажані деструктивні процеси на прищепленому полімері. Однак при проведенні послідовного модифікування існує небезпека виникнення змін в прищепленій полімерній фазі в результаті дії УФ-опромінення [123].

Дуже часто УФ-ініційована прищеплена полімеризація проводиться задля гідрофілізації поверхні мембран і, таким чином, зменшення адсорбції

гідрофобних речовин. Так, в роботі [124] проводили модифікування поліетерсульфонових ультрафільтраційних мембран методом УФ-ініційованої прищепленої полімеризації з метою зменшення забруднення органічними речовинами природного походження. Авторами було оцінено шість різних гідрофільних мономерів щодо їхньої здатності зменшувати забруднення: два нейтральні мономері (*N*-вініл-2-піролідіон та 2-гідроксиетилметакрилат; два слабкокіслі (карбоксильні) мономері (акрилова кислота та 2-акриламідогліколева кислота); і два сильнокіслі (сульфонові) мономері (3-сульфопропілметакрилат та 2-акриламід-2-метил-1-пропансульфонова кислота). В результаті модифікування зросла змочуваність мембранної поверхні водою і відбулося зміщення кривої молекулярно-масового розподілу пор за розмірами у бік менших розмірів, внаслідок чого збільшилась затримка органічних речовин природного походження (за винятком мембран, модифікованих *N*-вініл-2-піролідіном). Модифікування мембран акриловою кислотою викликало зменшення необоротного забруднення до нульового значення, тоді як модифікування іншими сильногідрофільними мономерами (2-гідроксиетилметакрилат і 2-акриламідогліколева кислота) призводило до збільшення необоротного забруднення порівняно із немодифікованими мембранами. Автори прийшли до висновку, що змочуваність (гідрофільність) не є тим параметром, на основі якого варто оцінювати зменшення потенціалу забруднення органічними речовинами природного походження, як це робиться для білкових розчинів. Автори зробили припущення, що це є наслідком структурної та хімічної гетерогенності органічних речовин природного походження. Іншою сферою застосування УФ-ініційованої прищепленої полімеризації є отримання мембран зі специфічними сорбційними властивостями.

Для модифікування УФ-ініційованою полімеризацією найчастіше використовують вінілові мономері, які проявляють різну реакційну здатність під час прищепленої кополімеризації. У наведеному переліку активність вінілових мономерів спадає в ряду акрилова кислота, акрилати (наприклад гідроксиетилакрилат), акриламіді (наприклад *N,N*-диметилакриламід),

вінілпіридини, вінілпіролідон. Найбільш активним мономером, який використовується для радикального прищиплення та кополімеризації є акрилова кислота та її складні ефіри (акрилати). Акрилову кислоту екстенсивно використовують, щоб модифікувати поверхню зазвичай гідрофобних полімерів для поліпшення таких властивостей, як, наприклад, еластичність, змочуваність [125]. Акрилатні мономери особливо часто використовують для одержання на поверхні функціональних груп: гідрокси-, епоксидних-, аміно-, аніоно- і катіонних груп, та ін.

Поверхню ПАН мембран під дією УФ-випромінювання проводили Ульбріхт і його співробітники [126], за допомогою УФ-ініційованої полімеризації вдалося прищипити акрилову кислоту в газовій фазі для отримання гетерогенної поверхні ПАН-мембран. Полімеризація мономера була зовнішньо-специфічною і мала місце у верхньому шарі мембрани, коли фотоініціатор, БФ, був заздалегідь введений на поверхню мембрани. В порівнянні з іншими мембранними матеріалами (наприклад, ПС), ПАН характеризувався стабільністю структури під дією УФ у присутності БФ, і при реакціях прищиплення. Завдяки деякому об'єму прищиплених ланцюгів полімерів, розміри пор і пористості мембрани загалом зменшувалась, що у свою чергу зменшило мембранну проникність по воді і збільшило затримання розчиненої речовини. Гідрофільними мономери, які використовуються для модифікування, були акрилова кислота, 2-гідроксиетилметакрилат, поліетиленглікольметакрилати. У всіх випадках було реалізовано збільшення гідрофільності а також зменшення сорбції БСА.

Хімічна інертність перешкоджає хімічному модифікуванню ПЕТФ, тому перспективним методом модифікування його є прищиплена полімеризація до поверхні мембран [127].

Прищиплена полімеризація до поверхні ПЕТФ мембран вінілових кислот – зокрема, акрилової та метакрилової – та їх похідних дає широкі можливості для подальшого модифікування. Полівінілові кислоти – слабкі електроліти і широко використовуються для утворення солей, інтерполімерних та інших комплексів з

основними сполуками, добре піддаються полімераналогічним перетворенням – на аміди, ангідриди, естери, альдегіди, спирти.

Прищеплена полімеризація акрилової (АК) та метакрилової (МАК) кислот – ефективний метод гідрофілізації та активування поверхні ПЕТФ мембран [128]. В роботі [129] з метою гідрофілізації поверхні ПЕТФ проводили фотоініційовану прищеплену полімеризацію АК та гідроксиетилметакрилату в присутності бісфенолу. Ступінь гідрофільності вимірювали методом змочування. Максимальний ступінь прищеплення ПАК та полігідроксиетилметакрилату становив 4,7 та 6,7 % відповідно. При цьому вимірний ζ -потенціал модифікованої поверхні у нейтральному середовищі дорівнював -45 та -52 мВ відповідно. Це свідчить про можливість подальшої іммобілізації позитивно заряджених модифікаторів. Дійсно, в статті [130] показано, що адсорбційна ємність модифікованих ПАК і ПМАК поліетилентерефталатних трекових мембран відносно аніонообмінних поліелектролітів зростає більше, ніж в три рази.

В роботі [131] описано прищеплену полімеризацію на ПЕТФ акрилової кислоти, метилметакрилату, та їх кополімеру, ініційовану бензоїлпероксидом. Максимальний ступінь прищеплення ПАК становив близько 4 %, метилметакрилату – 40 %, кополімеру – 60 % (відповідає складу акрилова кислота : метилметакрилат = 3:7).

Як уже зазначено, АК і МАК застосовують для одержання бактерицидних ПЕТФ матеріалів [132]. Описані різні способи ініціювання полімеризації. В роботі [133] використовували в якості фотоініціатора бісфенол. Ступінь прищеплення ПАК в цьому випадку не перевищував 4,5 %, що узгоджується з даними роботи [134]. В роботі [135] проводили радіаційну полімеризацію МАК, і ступінь прищеплення досягав вже 25 %. Описано плазмо-ініційовану прищеплену полімеризацію АК з подальшою іммобілізацією хітозану. Ступінь полімеризації сягав 21 мг/см² при таких умовах процесу полімеризації: температура 60°C, час полімеризації – 4 год, оптимальна концентрація мономеру – 40 %.

Деякі похідні вінілових кислот є бактерицидними агентами. В роботі [136] описано прищеплену полімеризацію кополімеру бутілметакрилату і трет-аміноетилметакрилату для модифікування силіконових та скляних поверхонь. Функціоналізовані поверхні проявляли бактерицидну дію проти *E. coli* та *S. aureus* на 100 % менш ніж за 5 хв.

Прищеплення вінілових кислот широко застосовують для покращення біота гемосумісності ПЕТФ, оскільки з-поміж сфер використання трекових поліетилентерефталатних мембран – плазмаферез та гемодіаліз [137]. Для покращення гемосумісності ПЕТФ плівок запропоновано іммобілізувати на їх поверхню гірудин – білок, який виробляють слинні залози п'явок, і який, зв'язуючи тромбін, перешкоджає згортанню крові. Для цього на плівках проводили плазма-ініційовану прищеплену полімеризацію АК, кислотні групи якої взаємодіють з аміно-групами гірудину. Наслідком модифікування є зміна гідрофільності поверхні: для модифікованих ПАК плівок $\theta = 52^\circ$, для модифікованих ПАК+гірудин – $76,5^\circ$, для немодифікованих – 74° . З метою надання гемосумісності поверхні ПЕТФ через прищеплену плазма-ініційовану полімеризацію АК також послідовно імпрегнують інсулін та гепарин [138]. Гепарин належить до глікозаміногліканів – гетерогенних полісахаридів, що входять до складу вуглевод-вмісних біополімерів. Механізм дії гепарину зумовлений його здатністю специфічно зв'язуватися з антитромбіном III, що значно покращує його властивості як інгібітора тромбіну та інших протеаз, що беруть участь у процесах згортання крові. Відомі також результати для послідовної іммобілізації хітозану та гепарину після прищепленої полімеризації АК [139].

Вінілові кислоти та їх похідні також застосовують при розробці „розумних” полімерів, тобто полімерів здатних реагувати на зміну рН, температури та складу середовища. В роботі [140] на ПЕТФ плівках проводили прищеплену УФ-ініційовану полімеризацію АК в присутності бісфенолу з метою покращення їх адгезії до полімерів-модифікаторів. Самі адгезиви являли собою кополімери, одержані термохімічною кополімеризацією 2-етилгексилакрилату,

метилметакрилату, гліцидилметакрилату та вінілацетату в присутності азобісізобутиронітрилу. При взаємодії одержаних кополімерів з кислотними групами модифікованих ПАК ПЕТФ плівок оксиранове кільце гліцидилметакрилату розривається з утворенням естерового зв'язку. Як наслідок, покриття такого полімеру-модифікатора значно краще утримується на ПЕТФ.

Через зменшення взаємодій білок-мембрана (адсорбція і агрегація через гідрофобність і заряд), спостерігалось підвищення розділення протеїн/протеїн на мембранах, модифікованих поліетиленглікольметакрилатам [141]. До того ж, з використанням БФ для УФ-ініційованої полімеризації можуть використовуватися модифікатори для ПАН-мембран з різною гідрофільністю і зарядом, що забезпечує отримання нових заряджених ПАН-мембран з унікальними характеристиками як для УФ так і для НФ-мембран.

Методом нанесенням полімерних шарів на попередньо активовану поверхню пористих мембран можна змінювати їх адсорбційні та проникні властивості [142]. Одержані таким способом мембрани називаються композиційними. Відомі різні методи формування ультратонких шарів на поверхні пористих мембран: нанесення при зануренні [143]; міжфазна полімеризація [144]; прищеплена полімеризація [145]. Крім методу нанесення при зануренні, інші методи ґрунтуються на процесі полімеризації з утворенням нового полімеру у вигляді дуже тонкого шару.

Метод нанесення при зануренні є досить простим і часто використовується для виготовлення композиційних мембран з дуже тонким, але щільним поверхневим шаром. В цьому методі, до модифікуючого полімеру виставляють наступні вимоги: мембрана не повинна набухати і розчинятися в розчиннику; сформована полімерна плівка повинна мати високу адгезію до матеріалу мембрани, що виключає її відшарування при наступній експлуатації мембрани; в ході модифікування та експлуатації має зберігатися пориста структура самої мембрани [146].

Мембрани, одержані методом занурення, використовуються в процесах зворотного осмосу, газорозділення та первапорації. Суть методів отримання

ультратонких шарів на поверхні мембрани полягає в зануренні порожнистого волокна або плівкового матеріалу в спеціальний розчин, що містить полімер, олігомер або мономер, причому концентрація розчиненої речовини в розчині має бути досить малою. Коли асиметрична мембрана видаляється з ванни, що містить матеріал покриття і розчинник, до неї прилипає тонкий шар розчину. Цю плівку потім висушують, при цьому розчинник випаровується і відбувається зшивка (в разі використання реакційноздатних речовин). Така зшивка призводить до того, що тонка плівка фіксується на пористій підкладці. Ця зшивка часто необхідна, оскільки нанесений шар не має механічної та хімічної стійкості або його мембранні характеристики не є достатніми в незшитому стані.

В деяких випадках для збільшення стабільності модифікування полімерами використовують попереднє прищеплення шару «речовини-посередника» [147]. В результаті такого модифікування на поверхні ПЕТФ мембран утворюється лабільний інтерполімерний комплекс, наприклад поліметакрилової кислоти з позитивно зарядженою речовиною-модифікатором.

Полікарбонові кислоти при взаємодії з хімічно комплементарними полімерами утворюють нові інтерполімерні комплекси з набором нових коллоїдно-хімічних властивостей. При цьому властивості нових отриманих комплексів відрізняються від властивостей вихідних полімерів, а їх стійкість залежить від умов формування [147].

У роботі [148] вивчали модифікацію поверхні ПАН мембрани етілендіаміном (ЕДА), та адсорбцію поліелектролітів. На першому етапі реакції з ЕДА в газовій фазі було утворення амонійних солей з реакційноздатними карбоксильними групами, присутніми на поверхні початкової мембрани. Частина карбоксилатних груп амонію переходить у вторинні амідні зв'язки внаслідок реакції з полі(стиролсульфонатом натрію) і полікатионом N-диметил-2-гідроксипропіленамоніум хлоридом, що були використані для побудови шарів. Спостерігалось майже лінійне збільшення кількості адсорбованих полііонів в порівнянні з числом шарів пар. Набрякання в чистих спиртах модифікованою ПАН мембраною зменшується зі збільшенням полярності

розчинника і зменшенням об'єму пор, що заповнюється складним багат шаровим поліелектролітом.

У роботі було отримано поліелектролітну багат шарову мембрану технологією шар за шаром для нанофільтрації (НФ) олігосахаридів [149]. Зокрема, 3 шари (хітозан/полі(стирол сульфонат) (ПСС)) в якості середнього шару вперше були нанесені на гідролізовані поліакрилонітрилі (ПАН) ультрафільтраційні мембрани, як основний шар. Потім, 2 шари (полі(аліламін гідрохлорид) (ПАГ)/ПСС) в якості верхнього шару наносили на 3 попередні шари для формування композиційних мембран. Селективність по олігосахаридам становить 100 %, що робить можливим одно стадійне мембранне розділення олігосахаридів у суміші.

Новий тип високопродуктивних мембран, виготовлених із нетканої підкладки із поліестеру, електропрядильного ПАН волокна та тонкого гідрофільного шару із хітозану [150]. Такі нановолоконні мембрани можуть замінити звичайні пористі мембрани у фільтруванні води.

Основними перевагами мембран, отриманих методом нанесення селективних шарів, є їх висока продуктивність і хімічна стійкість. Технологія формування композиційних мембран характеризується низькими витратами мономерів, полімерів та розчинників, а також незначною тривалістю процесу. Окрім того, методи формування композиційних мембран дозволяють одержати сухі мембрани з чітко заданою структурою та товщиною активного шару. Слід зазначити, що за допомогою методу формування композиційних мембран можна керувати хімічними властивостями їхньої поверхні, надавати додаткові функції (каталітичні, термо- і фоточутливість тощо) [151].

Створення нових йоногенних поверхнево-активних речовин та використання їх водних розчинів для модифікування поверхні не втратили своєї актуальності. В зв'язку з чим проводяться численні роботи по синтезу і дослідженню поверхневої активності даних сполук.

Адсорбція ПАР на мембрані залежить від хімічного складу та структури як молекул ПАР, так і мембрани, оскільки саме вони визначають тип взаємодій, які

контролюють адсорбцію. Взаємодії, які відповідають за адсорбцію, можуть бути поділені на три групи, залежно від їхньої природи: 1) електричні (наприклад, йонний обмін); 2) дисперсійні та гідрофобні взаємодії; 3) біполярні та електростатичні (наприклад, кислотно-основні взаємодії, водневі зв'язки тощо). Тому адсорбція ПАР відбувається за складним механізмом, який визначається природою системи.

У випадку дослідження адсорбції нейоногенних ПАР кулонівські взаємодії відсутні [152] і на мембранах з неполярною гідрофобною поверхнею [153] їх адсорбція з водних розчинів буде відбуватися головним чином за рахунок дисперсійних взаємодій між поверхнею та гідрофобними ланцюгами молекул ПАР. Орієнтація адсорбованих молекул буде наступною: гідрофобна група буде розташовуватись поблизу поверхні мембрани, а гідрофільна група буде напрямлена в бік водної фази. На ранніх стадіях адсорбції найбільш ймовірно що гідрофобний ланцюг молекул ПАР буде розташовуватись паралельно поверхні мембрани, а зі зростанням величини адсорбції молекули ПАР будуть поступово орієнтуватися перпендикулярно до поверхні, доки не настане повне насичення, при якому утвориться щільно спакований шар молекул ПАР на поверхні мембрани.

Адсорбція на мембранах з мозаїчно полярною гідрофільною поверхнею [154] відбувається за механізмами, які передбачають дисперсійні та гідрофобні біполярні взаємодії, утворення водневих зв'язків та інші кислотно-основні взаємодії. Відносний баланс між дисперсійними силами та полярними взаємодіями визначає характер адсорбції молекул ПАР. Так, у випадку домінування дисперсійних сил адсорбція нейоногенних ПАР відбувається подібно до адсорбції на неполярних поверхнях, але ступінь адсорбції буде меншим.

Адсорбція на гідрофільних мембранах відбувається частково за рахунок дисперсійних сил та за електростатичним механізмом, характерним для усіх ацетатцелюлозних матеріалів. Однак ступінь адсорбції на таких мембранах (так само, як і на інших гідрофільних мембранах) є дуже малим, у порівнянні з гідрофобними мембранами.

В роботі [155] досліджувалася адсорбція нейоногенних ПАР (третони, добанолі) в статичних умовах на різних типах мембран з однаковим значенням cut-off (20 кДа). Малий розмір досліджуваних молекул ПАР (6-12 вуглецевих атомів) дозволяє зменшити вплив модифікування на розмір пор і, таким чином, проводити дослідження адсорбційних взаємодій без впливу побічних факторів. Ефективність адсорбції обох типів ПАР на різних мембранах зменшувалась в такому порядку: полівініліденфторидна > полісульфонова > модифікована полівініліденфторидна > ацететцелюлозна. Ці спостереження служать доказом того, що адсорбція відбувається переважно за рахунок дисперсійних сил притягування (ван-дер-вальсівські взаємодії між адсорбентом та молекулами адсорбату) та утворення гідрофобних зв'язків.

Було досліджено вплив рН на адсорбцію нейоногенних ПАР. При низьких рН протонування ефірних зв'язків молекул ПАР веде до набуття ними позитивного заряду. В той самий час адсорбент також стає більш позитивно зарядженим в результаті адсорбції протонів з розчинів. Внаслідок цього електростатичне відштовхування між субстратом та йонами ПАР зростає і призводить до зменшення ефективності адсорбції, не дозволяючи щільного упакування молекул ПАР.

Також додаванням нейтрального електроліту (хлориду натрію) було досліджено вплив зміни йонної сили розчину на адсорбцію ПАР. Зі зростанням йонної сили розчину адсорбція ПАР зростала, що пояснюється ефектом висолювання гідрофобних груп з водного розчинника або зменшенням гідрофільності ПАР.

Найбільша адсорбція йоногенних ПАР спостерігається для мембран з найменшим зарядом поверхні, оскільки зі зростанням змочування водою мембранної поверхні зростає конкуренція між молекулами води та молекулами ПАР за адсорбцію на мембранній поверхні. Величина адсорбції на мембранах з більшим зарядом поверхні (як позитивних, так і негативних) залежить від типу взаємодій адсорбат-адсорбент та від структури утвореного адсорбційного шару [156].

Розглянемо два випадки: адсорбцію аніоноактивних ПАР на позитивно та негативно зарядженій поверхні. Так, у випадку адсорбції аніоноактивних ПАР на позитивно зарядженій поверхні [157] ізотерму адсорбції (залежність кількості сорбованої речовини від концентрації ПАР) можна поділити на три ділянки. Адсорбція при низьких концентраціях ПАР (перша ділянка) визначається електростатичними взаємодіями (або йонним обміном) між полярними групами поверхні та йонами ПАР, які розглядаються як протийони в подвійному електричному шарі. У випадку рівноважних концентрацій, що відповідають критичній концентрації гемі-міцелоутворення (друга ділянка) спостерігається зростання адсорбції яке визначається взаємодією між вуглецевими ланцюгами ПАР, що приводить до утворення двовимірних асоціатів (гемі-міцел). В результаті такої асоціації в адсорбційному шарі існує більша кількість йонів в порівнянні з еквівалентною кількістю зарядів на поверхні мембрани у випадку утворення подвійного електричного шару. Подальше зростання адсорбції (третя ділянка) є результатом дії ван-дер-вальсівських сил вуглецевих ланцюгів. Для цієї ділянки ізотерми адсорбції характерна повна гідрофілізація поверхні позитивно зарядженої мембрани.

У результаті адсорбції аніоноактивних ПАР на негативно зарядженій мембрані структура адсорбційного шару буде зовсім іншою. В цьому випадку адсорбція переважно визначається ван-дер-вальсівськими взаємодіями, тоді як полярні групи адсорбованих молекул ПАР в результаті сольватації орієнтуються в протилежному напрямку від мембрани. Залежно від співвідношення між величиною енергій дисперсійної взаємодії вуглецевого радикалу з поверхнею мембрани та енергії гідратації полярної групи вуглецевий ланцюг адсорбованої молекули може розташовуватись паралельно мембранній поверхні, або під впливом теплового руху, який відриває від поверхні негативно заряджену “голову” молекули АПАР, постійно змінювати свою орієнтацію (від паралельної до перпендикулярної), коливаючись навколо атому карбону, найбільш віддаленого від полярної групи молекули і, таким чином, найбільш міцно закріпленого на мембранній поверхні. Тому в цьому випадку площа поверхні

мембрани, яка закривається (екранується) однією адсорбованою молекулою аніоноактивного ПАР, буде більшою, ніж для позитивно заряджених мембран, а величина максимальної специфічної адсорбції ПАР буде відповідно меншою. В результаті модифікування поверхні негативно заряджених мембран аніоноактивними ПАР поверхня таких мембран стає ще більш гідрофобною, ніж вона була до проведення модифікування.

Фізична природа взаємодії аніоноактивних ПАР з поверхнею мембрани підтверджується десорбцією, яка спостерігається для всіх типів мембран. Однак найбільш інтенсивна десорбція є характерною для позитивно заряджених мембран, тоді як для негативно заряджених мембран вона слабша. Через значну тривалість процесу її важко оцінити, що пояснюється набагато меншими величинами адсорбції ПАР на цьому типі мембран.

Для катіоноактивних ПАР [158] характерні ті ж самі залежності, однак з врахуванням позитивного заряду полярної групи молекули. Так, більша величина адсорбції спостерігається для негативно заряджених мембран (а не позитивно заряджених, як у випадку з аніоноактивними ПАР), і модифікування катіоноактивними ПАР веде до гідрофілізації негативно заряджених та до гідрофобізації позитивно заряджених мембран.

Останнім часом проводяться численні дослідження синтезу і поверхневої активності ряду сегментованих олігоуретанів, які містять не менше двох полярних або йонних груп на протилежних кінцях молекули [159]. Значний інтерес викликають заряджені олігомерні сполуки (ЗОС) олігомерного типу. Характерною особливістю їх хімічної будови є наявність йонних груп на обох кінцях гнучкого гідрофобного ланцюга. Наслідком цього є особлива поведінка їх на межі поділу фаз, суттєвим моментом якої є розміщення гідрофобного гнучкого блоку олігомеру вздовж межі поділу фаз завдяки його якірному закріпленню в поверхневому шарі мембрани та орієнтація у водний шар кінцевих йонних груп. Таке розташування призводить до значного підвищення величини граничної поверхневої активності даних сполук. Саме тому заряджені сполуки (ЗОС) були вибрані нами для гідрофілізації поверхні гідрофобних мембран.

Полімери та кераміка є двома основними класами мембранних матеріалів, що мають особливі переваги для формування багатофункціональних мембран. Полімери мають гарну гнучкість та є загалом не дорогими. Полімерні багатофункціональні мембрани можуть бути створені модифікуванням матеріалів, які традиційно використовуються в мембранній галузі. Прикладами таких методів є функціоналізація поверхні наявних мембран та використання блок кополімерів та змішаних полімерів у якості мембранних матеріалів [160]. Іншим придатним методом виготовлення нових змішаних мембранних матеріалів є введення у полімерну матрицю функціональних наночастинок, таких як оксиди металів, металів або вуглець.

Методи, які включають приєднання або *in situ* синтез наночастинок у порах поверхні сформованих мембран мають переваги, такі як: покращена відтворюваність приготування нанокомпозитів, можливість повторного використання мембранної матриці або регенованих наночастинок, та краща доступність іммобілізованих наночастинок для реагентів у розчині, який фільтрується [161]. Для порівняння, введення наночастинок під час формування мембрани є дуже привабливим, бо це повинно дозволити розробити структури нанокомпозитів з покращеними механічними та роздільними властивостями наряду з додаванням функцій, що властиві наночастинам. Структура отриманих мембран зазвичай залежить від фізичних та механічних властивостей полімерної матриці та наночастинок, так само як і від методу введення наночастинок [162].

1.4. Властивості поверхні мембрани, що впливають на схильність до біоколоїдного забруднення

Однією з головних проблем, що виникає при роботі мембранних модулів є забруднення мембрани, яке серйозно ускладнює застосування мембранних технологій [163]. Мембранне забруднення є надзвичайно складним явищем, яке не було ще точно описане. Загалом, цей термін використовується для опису небажаного осадження затриманих частинок, колоїдів, макромолекул, солей і т.д., на поверхні мембрани або всередині пор. Залежно від мембранного процесу і

хімічної природи забруднювачів можливі кілька типів забруднення мембранних систем, наприклад неорганічні забруднення, органічні забруднення і колоїдні/біоколоїдні забруднення.

Мембранне забруднення – це наймовірно складне явище, яке й досі залишається не повністю дослідженим. Загалом, цей термін використовується для опису небажаного осадження затриманих частинок, колоїдів, макромолекул, солей, на поверхні мембрани або всередині пор мембрани. В залежності від мембранного процесу та хімічної природи забруднювача декілька типів забруднення може виникнути у мембранних системах, наприклад: неорганічне, органічне, колоїдне та біологічне забруднення [164].

Неорганічне забруднення чи мінеральні відкладення на поверхні мембрани – це результат підвищеної концентрації однієї із неорганічних солей таких як кальцій карбонат, кальцій сульфат та кальцій фосфат, концентрація яких перевищує ліміт, тому через це і відбувається їх осадження на мембрани [165].

Переходячи до органічного забруднювання, можна сказати, що такі органічні речовини, як білки, полісахариди та гумусові субстанції, розчинені у воді, були розцінені як сильні забруднювачі у процесі зворотного осмосу [166]. Природні органічні матеріали (ПОМ) – основні забруднювачі мембран, які призначені для очистки прісної, солоної та морської води [167]. Було доведено, що саме гідрофобні фракції природних органічних матеріалів, що викликають зниження здатності проходження води через мембрану – основний забруднюючий фактор поверхні мембран, у той же час, гідрофільні фракції ПОМ мають порівняно менший вплив на забруднення мембран [168].

Забруднення колоїдами відноситься до забруднення мембран колоїдами та суспензійними частинками, розмір яких може варіюватися від декількох нанометрів до декількох мікрометрів. Це можуть бути неорганічні колоїди, такі як кварц, оксиди чи гідроксиди заліза, гідроксиди важких металів та органічних колоїдів таких як білки та інші природні органічні матеріали [169].

Біологічне забруднення – це термін, який використовується для позначення всіх видів забруднення, у яких присутні біологічно активні мікроорганізми такі

як: гриби, віруси та позаклітинні біополімери [170]. Біологічне забруднення поверхні синтетичних полімерних мембран, які використовуються для очищення води - це часто виникаюча проблема, яка призводить до зменшення очисної здатності мембрани та підвищення вартості, потрібної для цього процесу [171]. Біологічне забруднення – це, беззаперечно, найскладніше з усіх забруднень через те, що мікроорганізми можуть рости, розмножуватись та переміщуватись, знаходячись на мембранній поверхні. Зазвичай, біологічне забруднення мембрани відбувається через адгезію однієї чи декількох бактерій на поверхні мембрани, після чого, при достатній кількості поживних речовин, починається швидкий ріст і розмноження цих бактерій [172]. Через деякий час, популяція цих бактерій може створити збіжний шар бактерій (тобто біоплівку) на мембранній поверхні [173]. Тим не менш, бактеріальна адгезія та формування біоплівки однакові у мембранних системах та інших природних та індустріальних системах, але на мембрани однозначно впливає вода під дією великого тиску та розчинені у цій воді речовини, які і є основними чинниками виникнення біологічного забруднення.

Типові наслідки забруднення мембран включають зменшення пропускної здатності мембрани через виникнення гель - подібної плівки (біоплівка), підвищення концентрації поляризованих частинок через зменшення пропускної здатності мембрани (у ЗО та НФ мембран), підвищення різниці у модулях тиску, біодеградації та біопошкодження мембранних полімерів або інших складових частин мембран (наприклад, шар клею на поліуретановій основі), збільшення концентрації патогенних для людини організмів на поверхні мембрани, збільшення витрат енергії; це відбувається через те, що вода під великим тиском має подолати перешкоду з біоплівки [174].

Забруднення мембран, так як і його запобігання, були темою досліджень у багатьох галузях з початку 1960х, коли виникла проблема індустріального мембранного очищення. Мембранне забруднення може контролюватися правильним вибором мембрани, оцінкою середовища, в якому працюватиме мембрана, включаючи гідродинаміку та тиск, та превентивні методи захисту

[175]. Тим не менш, дуже часто цих дій недостатньо, щоб подолати забруднення. У багатьох випадках забруднення незворотне і при забрудненні мембрани її потрібно буде замінити, що викликає великі витрати на мембранні операції (до 50% від загальної вартості) [176].

Загальний підхід щодо запобігання мікробіологічного забруднення мембран - попереднє очищення питної води. Це дозволяє знизити кількість бактерій органічних речовин, що споживають бактерії, на протязі їх життєдіяльності у воді [177]. Незважаючи на це, попередня очистка води – це дуже трудомісткий та дорогий спосіб. До цього ж навіть очистка води від 99,99% бактерій не може гарантувати повного очищення води, бо мікроорганізми, можуть рости, розмножуватись і пересуватись дуже швидко, особливо у воді високої температури, або у місцях скупчення органіки, необхідної для живлення бактерій [178].

Саме тому, пошук нових засобів, направлених на пом'якшення біологічного забруднення, є дуже важливим для технологій, які використовують мембрани. Не дивлячись на те, що не має достатньо інформації, щоб зобразити картину біологічного забруднення мембран повністю, проблема полягає в осаді бактерій або мікроорганізмів на поверхні мембрани та їх активний ріст. На сьогоднішній день, вже досягнений консенсус у дослідженнях про те, що початок біологічного забруднення ініціюється здатністю забруднювача прикріплюватися до мембранних поверхонь, на нього впливає гідрофобна взаємодія, водневий зв'язок, взаємодія Лондон - Ван-дер-Ваальса та електростатична взаємодія [179]. Саме тому, одна з основних стратегій щодо зменшення біологічного забруднення мембран – це запобігання виникнення будь-яких зв'язків між мембраною та забруднювачем, що дасть змогу, якщо не виключити, то хоча б зменшити біологічне забруднення. Це може бути реалізовано за допомогою розробки мембран, які матимуть верхній шар, який мало піддається забрудненню, це зіграє велику роль у зменшенні виникнення зв'язків між мембраною та забруднювачем та дозволить підвищити пропускну здатність мембрани.

Так більшість попередніх розробок у цій сфері були направлені на зменшення забруднення мембран органічними компонентами [180]. Було доведено, що цілеспрямована хімічна модифікація мембранної поверхні за допомогою різних гідрофільних та заряджених мономерів дозволяє підвищити стійкість мембран до органічного забруднення [181]. В оглядах, присвячених біологічному забрудненню у мембранних системах [182], розглядалися різні випадки, наслідки та контролювання біологічного забруднення головним чином за допомогою попередньої очистки води, прикріпленню біологічних агентів до мембран та очистки останніх. У роботі розглянуто методики виготовлення мембран з полімерів, які суттєво краще чинять опір біологічному забрудненню. По-перше, було розглянуто явище біологічного забруднення мембран та були розглянуті характеристики мембранної поверхні, які призводять до біологічного забруднення. Після цього, на основі проаналізованої інформації, будуть зроблені висновки щодо сучасних розробок у сфері отримання мембран, які є стійкими до біологічного забруднення, використовуючи між фазну полімеризацію, прищеплення до мембранної поверхні, нанесення захисного полімерного шару та модифікування мембранної поверхні за допомогою наночастинок.

Бактерії та інші мікроорганізми мають природну здатність прикріплюватись до поверхонь як механізм для виживання. Мікроорганізми зустрічаються майже у всіх водних системах та здатні колонізувати майже будь-яку поверхню [183]. Вони мають тенденцію затримуватись на поверхнях та рости, в основному, за рахунок поживних речовин, які були акумульовані з води. Загалом, результатом колонізації поверхонь бактеріями є формування біоплівки, яка складається з бактерій, впроваджених в органічну матрицю. Ця матриця зазвичай складається з позаклітинних полімерних речовин (ППР). ППР - це сполуки з великою молекулярною масою, які виділяються бактеріями та відіграють велику роль у прикріпленні бактерій до твердих поверхонь, змінюючи їх фізико-хімічні властивості, такі як гідрофільність [184]. ППР можуть відрізнятись за хімічними та фізичними властивостями, але складаються вони переважно з полісахаридів, білків, глікопротеїнів, ліпопротеїдів та інших макромолекул мікробіологічного

походження [185]. ППР містять обидві: і гідрофільну, і гідрофобну частину у своїй структурі і дозволяють полімеру проявляти і гідрофільні, і гідрофобні властивості. Сила взаємодії між мембранною поверхнею та ППР може бути фізичною (адсорбція), хімічною (ковалентні зв'язки), або електростатичною [186]. ППР можуть складати від 50 до 90 відсотків всього органічного карбону (ВОК) біоплівки та можна вважати їх основним матеріалом матриксу [187].

Було показано, що процес біологічного забруднення виникає через низку подій: транспорт, осадження та зчеплення клітин, що супроводжується виникненням екзополімерів, ростом та поширенням клітин [188]. Зазвичай, причіпленню бактерій сприяє збирання на поверхні органічних матеріалів. (the conditioning film). Впродовж кількох секунд поверхня, занурена у воду покривається так званим conditioning film, яка складається з обох: і органічних макромолекул (гумусові субстанції, полісахариди та білки), та неорганічних компонентів [189]. Припускають, що це conditioning субстрату посилює прикріплення клітини до поверхні [190].

Наступним кроком є транспорт та прикріплення бактеріальної клітини до твердого субстрату. При наближенні бактерії до поверхні, взаємодії «бактерія - субстрат» (електростатичні та гідрофобні взаємодії) починають відігравати велику роль у прикріпленні бактерії до гідрофобних та неполярних поверхонь [191]. Як тільки бактерія причіпилась, клітини починають продукувати екзополімери, рости та розмножуватись на поверхні [192]. Протягом процесу розповсюдження клітин, продукується ППР, що забезпечує більшу структурну цілісність біоплівки.

Останнім етапом у формуванні біоплівки є відшарування клітин, яке є активною формою поширення клітин з матриксу біоплівки [193]. На цьому етапі субпопуляції окремих зрілих клітин біоплівки ініціює утворення біоплівки на нових ділянках.

Слід зазначити, що як тільки колонізація почалась, формування та подальше зростання бактеріальної біоплівки в значній мірі залежить від субстрату. У біоплівці, бактерії захищені від впливу багатьох антимікробних агентів [194].

Основною проблемою розвитку біоплівки на мембрані є зниження потоку пермеата. Зниження пропускної здатності може бути швидким (наприклад, за кілька днів) або більш поступовим (від тижнів до місяців), в залежності від фізико-хімічних і мікробіологічних властивостей живильної води, мембранного полімеру і біоплівки [195]. Кінетику зниження пропускної здатності зазвичай поділяють на дві фази: спочатку - швидке з подальшим більш поступовим зниженням пропускної здатності. Первісне швидке зниження, як правило, пояснюють раннім прикріпленням і подальшим поширенням мікроорганізмів на поверхні мембрани. Фаза повільного зниження (плато) є результатом встановлення рівноважного стану, при якому зростання біоплівки і виробництво ППР врівноважуються втратою біоплівки (відкріплення клітин або лущення), викликаного гідродинамічним зсувом на межі поділу «розчин-біоплівка» [196].

Показано, що гідравлічний опір біоплівки на поверхні мембрани, головним чином, є результатом ППР, які виробляються живими бактеріальними клітинами [197]. Було встановлено, що шар біоплівки, утворений мертвими клітинами є набагато більш пористим і забезпечує менший гідравлічний опір потоку пермеата в порівнянні з матрицею ППР, яка оточує живі клітини в шарі біоплівки, який може мати і забезпечити досить високий гідравлічний опір потоку пермеата.

Хоча безліч водних мікроорганізмів існують у водному середовищі, біологічне забруднення обумовлено головним чином бактеріями *Corynebacterium*, *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Arthrobacter*, *Flavobacterium*, *Aeromonas*, і в меншій мірі, грибами, такими як *Penicillium*, *Trichoderma* і іншими еукаріотичними мікроорганізмами [198]. Деякі мікроорганізми, здаються, за своєю суттю, "липкими" і мають тенденцію швидко прилипати до практично будь-якій поверхні, в той час як інші реагують більш повільно і прикріплюються тільки до певних поверхонь і тільки після проходження деякого часу [199]. Виявлено, що *Pseudomonas vesicularis*, *Acinetobacter calcoaceticus* і *Staphylococcus warneri* можуть бути ідентифіковані як види, що швидко закріплюються на поверхнях, та які відносяться до мікрофлори у водопровідній воді: після декількох хвилин контакту між мембраною і сирою водою відбувається перше незворотне

прикріплення клітин [200]. Якщо використовуються клітини, які не відчувають нестачі поживних речовин, то процес адгезії сильно залежить від кількості клітин в суспензії у лінійній залежності від числа прилиплих клітин (вище 10^6 клітин/мл до повного покриття поверхні ($3 \times 10^7 / \text{см}^2$)). Голодуючі клітини не повністю покривають поверхню, але створюють колонії-островки, між якими залишається чиста поверхня мембрани [201].

Незважаючи на те, що відмінності в адгезії мікроорганізмів до поверхні мембрани протягом тривалого часу, можуть бути результатом біологічних факторів, таких як збільшення розмірів пластини і поживного стану організму, але початкові закріплення в значній мірі контролюються фізико-хімічними факторами, такими як гідродинамічні умови і властивості поверхні мембрани [202].

Прикріплення бактеріальних клітин до поверхні мембрани є першим важливим кроком забруднення мембрани біоплівкою [203]. Є багато факторів, які впливають на здатність клітини прикріплюватись, але один з найважливіших є властивості поверхні матеріалу. Деякі з характеристик поверхні мембран, таких як гідрофобні/гідрофільні властивості, мембранного заряду (зета-потенціал) і шорсткості поверхні пов'язані з забрудненням, оскільки вони визначають взаємодію між мембраною і забруднювачем [204].

Як відомо, загальний підхід для оцінки гідрофільно-гідрофобних властивостей мембрани оснований на оцінці контактного кута, утвореного між дотичною (рідина - газ) і границею (мембрана-рідина) [205]. Більшість комерційних мембран для процесів, які проходять під тиском зроблені з гідрофобних полімерів з високою термічною, хімічною і механічною стійкістю, такі як полівініліденфторид (ПВДФ), поліетерсульфон (ПЕС), полісульфон (ПС), поліпропілен (ПП), поліакрилонітрил (ПАН), поліамід (ПА) і поліетилен (ПЕ) [206]. Як правило, ці матеріали характеризуються високими значеннями контактних кутів і схильні до адсорбції різних розчинених речовин з потоків. Було добре відомо, що мембрани з гідрофільними поверхнями менш схильні до забруднення органічними речовинами і мікроорганізмами через зменшення

взаємодії між забруднювачем і поверхнею мембрани [207].

Основною причиною забруднення гідрофобної мембрани органічними сполуками та мікроорганізмами є те, що майже немає водневих зв'язків при взаємодії в прикордонному шарі між поверхнею мембрани і водою. Відштовхування молекул води від гідрофобної поверхні мембрани є спонтанним процесом зі збільшенням ентропії і тому молекули забруднювача мають тенденцію до осадження на поверхню мембрани. На відміну від цього, мембрана з гідрофільним шаром, має високий поверхневий натяг і здатна утворювати водневі зв'язки з оточуючими молекулами води, щоб відновити тонку межу води між мембраною і основним обсягом розчину. Цей шар може запобігти або зменшити небажану адсорбцію або адгезію гідрофобних забруднювачів на поверхні мембрани [208].

Адгезія *E.coli*, *P. putida* або *A. calcoaceticus* мікроорганізмів до різних полімерних мембран залежить від їх гідрофобних/гідрофільних властивостей. Крайовий кут змочування для клітини *P. putida* становить $38,5^\circ$ в той час як для *E. coli* (різні штами) в діапазоні $16,7-24,7^\circ$ [209]. Значення іншого параметра клітинної гідрофобності, виміряної під час адсорбції бактерій на поверхні гідрофобної рідини (гексадекану) для *E.coli* і *A. calcoaceticus* є 0 і 91,1%, відповідно [210]. Ці дані вказують на те, що клітини *E. coli*, більш гідрофільні в порівнянні з *A. calcoaceticus* або *P. putida*. З іншого боку, ПЕС (P005) і ПС (PS100) мембрани є більш гідрофобні, ніж мембрана з целюлози (C100): контактний кут змочування $92^\circ \pm 2^\circ$; $82^\circ \pm 2^\circ$ і $59^\circ \pm 3^\circ$, відповідно [211]. Таким чином, можна зробити висновок про те, що гідрофобні взаємодії між бактеріальними клітинами і поверхнею мембрани, грають важливу роль в прикріпленні мікроорганізмів до мембран.

Слід зазначити, що кут контакту на мембрані тісно пов'язані з особливостями поверхні, в тому числі: функціональні групи, ξ -потенціал, і шорсткість поверхні [212]. Було показано, що збільшення концентрації гідрофільних групи, таких як -ОН, і -NH₂ на поверхні мембрани, є сприятливим для збільшення мембранної гідрофільності [213]. Високі ξ -потенціали і нерівні

поверхні ПО мембран також сприяють зменшенню їх контактних кутів. Як правило, чим грубіше поверхня мембрани, тим менше її контактний кут [214]. Це може бути тому, що шорстка поверхня збільшує кількість вільної енергії між рідиною і твердою поверхнею, а велика кількість вільної енергії сприяє зменшенню кута контакту [215]. Проте, вплив шорсткості поверхні на контактний кут мембрани менше, ніж від функціональних груп, розташованих на поверхні.

Заряд мембрани зазвичай вираховується за допомогою вимірювань ξ -потенціалу. Поверхня мембрани часто має негативний заряд [216]. Негативний заряд на поверхні мембрани зазвичай викликається сульфат і/або карбоксильними групами у зовнішньому мембранному шарі, який може депротонізуватись в розчині. Як правило, негативний поверхневий заряд мембран зростає з рН через збільшення дисоціації карбоксильних/сульфат функціональних груп [217].

Заряд мембрани є особливо важливим чинником для зниження мембранного забруднення, де забруднювачі заряджені. Коли поверхня і забруднювач мають аналогічні заряди, то електростатичні сили відштовхування між забруднювачем і мембраною запобігають осадженню забруднювача на мембрані, тим самим зменшуючи ступінь забруднення [218]. Наприклад, негативний поверхневий заряд мембрани може мати позитивний ефект для зменшення забруднення під час фільтрування від білків при нейтральному рН, так як більшість білків мають негативний заряд при таких умовах, в той час як позитивно заряджені поверхні мембрани оказує електрохімічне відштовхування проти позитивно заряджених білків [219].

Бактеріальні поверхні, як правило, складаються з фосфоліпідів, ліпополісахаридів, полісахаридів і білків, всі з яких заряджені в інтервалі рН більшості природних вод. У біомедичних дослідженнях, негативно заряджена поверхня була визнана менш схильною до осаду біологічних забруднювачів, ніж позитивно зарядженої поверхні, так як багато бактерій в розчинах зазвичай несуть негативні електричні заряди. Тим не менш, багато бактерій які прикріплюються до позитивно заряджених поверхонь майже не ростуть, це відбувається внаслідок сильних електростатичних зв'язків, що заважає клітині рости і ділитись [220].

Бактеріальні клітини заряджені негативно і легко притягуються до позитивно зарядженої поверхні, що є причиною значного збільшення площі забрудненої поверхні на позитивній стороні ізоелектричної точки. Автори вважають, що збільшення тяжіння зі збільшенням негативного дзета-потенціалу пов'язані з роллю шару кондиціонуючих матеріалів, а саме катіони кондиціонуючих матеріалів і двовалентні катіони, такі як кальцій, який швидко абсорбують і діють як мости між поверхнею і клітиною [221].

Таким чином, зі збільшенням негативного заряду, що робить адсорбція позитивних йонів i , отже, з клітин, хоча адсорбція клітин в цьому випадку не так сильна: дані, що свідчать про набагато менш різке збільшення обростання зі збільшенням негативного ξ -потенціалу, у порівнянні з дуже крутим підйомом обростання з позитивним ξ -потенціалом.

Для зменшення забруднення поверхні мембрани пропонується її модифікування різними сполуками для зміни її заряду, гідрофільності та поверхневої структури.

Враховуючи висвітлений в огляді літератури стан досліджуваної проблеми, можна стверджувати, що протягом останніх кількох десятиліть для зниження біоколоїдного забруднення мембран використовувалися та були більш-менш успішними відомі методи модифікування поверхні мембран, такі як фотоініційоване та редокс-прищеплення функціональних груп, плазмова обробка, фізичне покриття гідрофільними полімерами, хімічні реакції на поверхні мембрани та іммобілізація наночастинок. Загалом, 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 отримання мембран і відтворюваність результатів, а також розумна вартість готового продукту. Серед широко описаних в літературі методів модифікування поверхні мембран саме методи УФ-ініційованої полімеризації з прищепленням функціональних груп, окисно-відновної ініційованої полімеризації з прищепленням функціональних

груп, а також фізичне покриття мембран шаром гідрофільних полімерів, які здійснюють у м'яких умовах на кінцевих стадіях виготовлення мембран і сприяють 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 привести до зниження забруднення мембрани колоїдами і мікроорганізмами. На жаль, стійкість до забруднення модифікованих мембран переважно оцінювали за модельними розчинами з одним макромолекулярним забруднювачем, наприклад, таким як БСА чи ГК, або бактеріальних суспензій, таких як *E.coli* або *S. aureus* і то лише у короткочасних лабораторних дослідженнях. То ж, властивості поверхнево-модифікованих мембран щодо біологічного забруднення при експлуатації в реальних умовах фракціонування полікомпонентних розчинів, особливо протягом тривалого застосування, досліджені недостатньо. Тому подальші дослідження в цьому напрямку є вкрай важливі та необхідні.

Мало описані дослідження, орієнтовані на стабільність властивостей мембран з модифікованою поверхнею під час здійснення їх регенерації після тривалої експлуатації. Стабільність поведінки модифікованої поверхні при практичному застосуванні обов'язково має бути вивчена, оскільки кислотні, лужні чи інші регенераційні розчини можуть руйнувати модифікований шар. Потрібно зазначити, що розроблення мембран з підвищеною стійкістю до біологічного 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, рН середовища тощо. Цілеспрямоване поєднання надання мембранам заданих властивостей внаслідок модифікування їхньої поверхні та оптимізації умов їх експлуатації в мембранних елементах, а також попереднє часткове очищення розділюваних розчинів, безсумнівно приведе до зменшення забруднення мембран і тим самим забезпечить ефективну та довготривалу продуктивність мембрани в процесі експлуатації.

Суттєвим недоліком більшості відомих описаних в літературі методів модифікування поверхні мембран є відсутність задовільних результатів щодо утворення якісного селективного шару з належними функціональними властивостями протягом тривалого часу експлуатації. Оскільки ця проблема недостатньо досліджена та висвітлена для досягнення належних результатів щодо модифікування інертної поверхні мембран її необхідно попередньо активувати ефективними і 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 рН-середовща розділюваних розчинів тощо.

А тому, метою цієї наукової роботи є розроблення способів об'ємного і поверхневого модифікування полімерних мембран з використанням йоногенних функціоналізованих олігомерів і полімерів біостатичної та біоцидної дії, встановлення впливу способів модифікування та природи модифікувальних агентів на характеристики селективного поверхневого шару та структури отриманих мембран загалом і, їхні селективні властивості, а також створення на цій основі полімерних мембран з підвищеною стійкістю до біоколоїдного забруднення.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ

2.1. Характеристика вихідних матеріалів

Промислові мембрани

Трекові ПЕТФ мембрани з діаметром пор 0,05 мкм, товщиною 10 мкм (виробництво ОІЯД м. Дубна, Росія).

Полімери для формування мембран

Кополімер вініліденфлуориду та тетрафлуороетилену (ПВДФ-ТФЕ) марки Ф-42Л (НПО „Пластполимер”, Росія, ГОСТ 25428-82), що має такі характеристики: густина – 1900-2000 кг/м³; масова частка вологи – не більше 0,05%; міцність при розриві – 41 МПа (420 кгс/см²); відносне розтягування при розриві – 470%; відношення в'язкостей 1%-ного розчину полімеру в ацетоні до ацетону – 2,5 – 3,7; Термостабільність (втрата маси) за температури 300°C – не більше 0,3%; температура плавлення – 150 – 160°C; температура деструкції – 360°C.

Кополімер вініліденфлуориду та гексафлуорпропілену (ПВДФ-ГФП) марки Ф – 62 густина – 1790 кг/м³; масова частка вологи – не більше 0,05%; міцність при розриві – 35-50 МПа; відносне розтягування при розриві – 20-50%; Термостабільність (втрата маси) за температури 300°C – не більше 0,4%; температура плавлення – 110 – 130°C; температура деструкції – 360°C).

Полівініліденфлуорид SOLEF[®] 1015/1001 (ПВДФ) густина – 1780 кг/м³; масова частка вологи – не більше 0,04%; міцність при розриві – 27 МПа (275 кгс/см²); відносне розтягування при розриві – 660%; Термостабільність (втрата маси) за температури 300°C – не більше 0,4%; температура плавлення – 173°C; температура деструкції – 375-400°C).

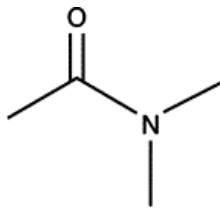
Полісульфон марки UDEL-3500 (ПС) (Solvay Advanced Polymers) без додаткового очищення.

Поліакрилонітрил з молекулярною масою (ПАН) (ММ) 40 000 (кополімер акрилонітрила з метил акрилатом (ТУ 2216-202-00209556-2009) (співвідношення 96:4), ОАО «ВНПСВ», Росія).

Розчинники для формування мембран

Ацетон (А) CH_3COCH_3 – рідина без кольору з характерним запахом; температура кипіння $56,1^\circ\text{C}$ при 760 мм.рт.ст.; густина $0,798 \text{ кг/м}^3$. Добре розчинний у воді та в багатьох органічних розчинниках.

ДМАА - N,N-диметилацетамід, "Aldrich"

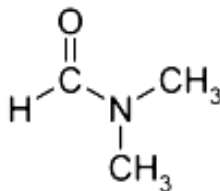


Хімічна формула - $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$

ММ – $87,1 \text{ г/моль}$

Температура кипіння – $165 - 167^\circ\text{C}$

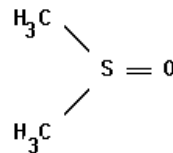
Диметилформамід (ДМФА) – прозорий розчинник концентрацією 99,9%, добре розчинний у воді, спирті, етері (Aldrich). Температура кипіння – 153°C , густина – $0,9445 \text{ кг/м}^3$ при 760 мм.рт.ст. Розчинність: добре у воді, спирті, етері.



Хімічна формула - $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$

ММ – $73,1 \text{ г/моль}$

Диметилсульфоксид (ДМСО) – прозорий розчинник концентрацією 99,9%, добре розчинний у воді, спирті (Aldrich, Німеччина).



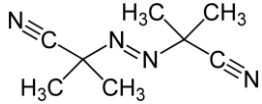
Для активування поверхні мембран використовували ініціатори

Періодат натрію (NaIO_4) – білий порошок. Молекулярна маса 213,89; густина $d_{20} = 3860 \text{ кг/м}^3$, розчинний у воді (виробництва фірми Aldrich). Використовували без додаткового очищення.

Гідроксид натрію (NaOH) – безбарвні гігроскопічні кристали, що легко і з сильним нагріванням розчиняються у воді (до 107 г NaOH на 100 г води при 20°C)

(виробництва фірми Міранда-С). В роботі використовували NaOH „ЧДА” без додаткового очищення.

Бензоїл пероксид (Bz_2O_2) $(C_6H_5COO—)_2$ – безбарвні кристали з температурою плавлення 102-105°C, молекулярною масою 242,23; чистота 97% (Fluka).

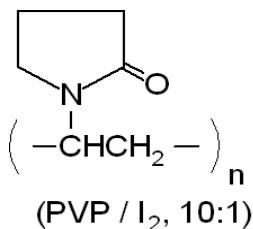
Азобісізообутиронітрил (AIBN), , $C_8H_{11}N_4$ (динітрил азобісізомаєсної кислоти) – органічна речовина класу азосполук та нітрилів. Білий порошок, розчинний в етанолі, нерозчинний у воді, при нагріванні розкладається на вільні радикали. Молярна маса 164,21 г/моль, температура плавлення 103–105 °С. Застосовується як ініціатор радикальної полімеризації та інших радикальних реакцій.

Бензофенон (БФ) $(C_6H_5)_2CO$ – безбарвні кристали з приємним запахом, молекулярна маса 182,22, температура плавлення 26°C, температура кипіння 305-309°C. Не розчинний у воді, розчинний в ефірі, етанолі, бензолі, оцтовій кислоті (Fluka). При УФ-опроміненні приєднується до олефінів.

Модифікувальні агенти

Гліцерин $CH_2(OH)CH(OH)CH_2(OH)$ – в'язка рідина без кольору і запаху, температура плавлення 18,6 °С, температура кипіння 290°C при 760 мм.рт.ст.; густина 1,264 кг/м³. Добре розчинний у воді та спиртах, нерозчинний у більшості вуглеводнів.

Комплекс ПВП-йод (Sigma)



• I₂

Порошок коричневого кольору

Хімічна формула - $C_3H_7NO \cdot I_2$

Температура плавлення – 300 °С, втрата при сушінні

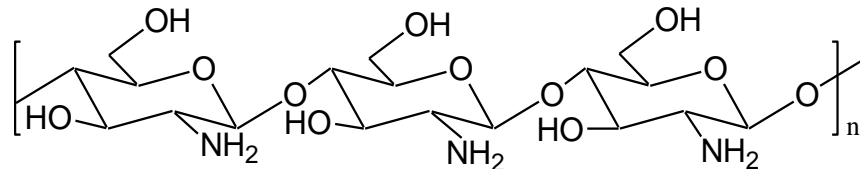
– не більше 8%

Розчинність: добре у воді, спирті, етері.

Нітрат аргентуму – безбарвні кристали, добре розчинні у воді, $T_{пл.} = 482,7$ К марки “хч”.

Хлорид купруму (II) – темно-коричневі кристали, добре розчинні у воді, $T_{пл.} = 869K$, густина $d_{20} = 3386$ кг/м марки “хч”.

Хітозан – полі- β -(1,4)-N-ацетил-D-глюкозамін – природний полісахарид. Використовували пластівці хітозану з молекулярною масою 400 000 (виробництва фірми Fluka).



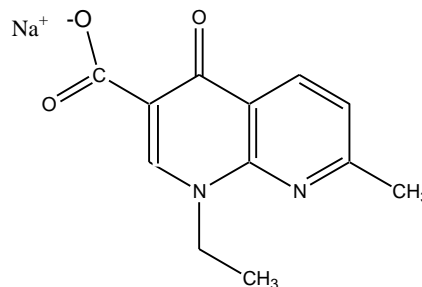
Полігексаметиленгуанідин солянокислий (ПГМГ) – структурна формула елементарної ланки макромолекули ПГМГ містить одну гуанідинову групу та шість метиленових:



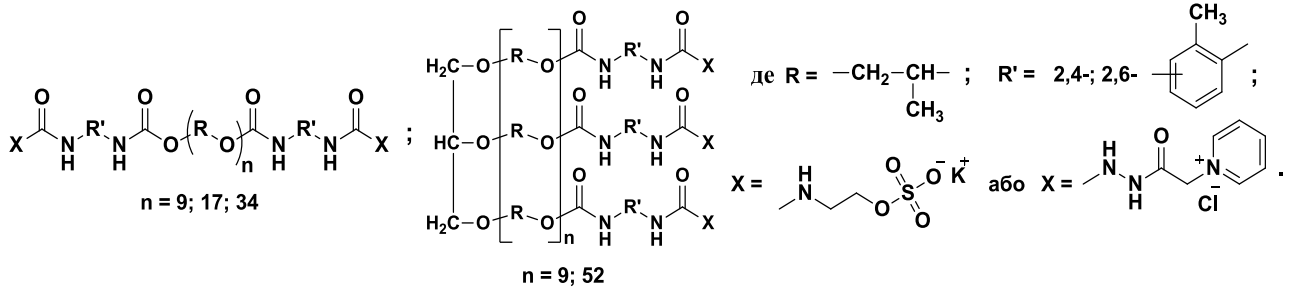
де $n = 5 \div 120$.

Йод – марки “хч”. Використовували в вигляді 0,25 % розчину КJ.

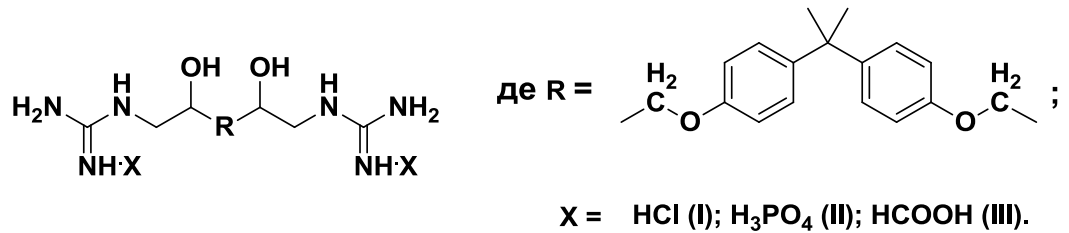
Налідиксова кислота (3-карбоксі-1-етил-7-метил-1,8-нафтирідин-4-он) - (Sigma, Німеччина). Для модифікування мембран використовували натрієву сіль налідиксової кислоти, яку отримували додаванням до налідиксової кислоти еквівалентної кількості гідроксиду натрію:



Заряджені олігомерні сполуки (ЗОС) таких типів сегментовані олігоуретани на кінцях яких розташовані жорсткі блоки з катіонними – $N^+C_5H_5$ (Cl^-) та аніонними $-OSO_3K$ групами.

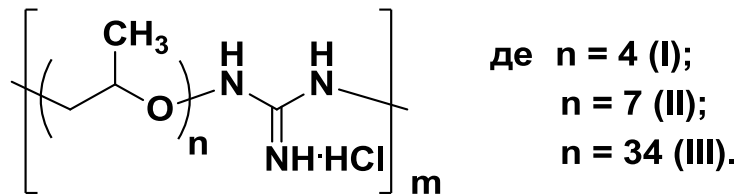


Гуанідиновмісні олігомери характеризуються присутністю гуанідинових груп, що забезпечують бактерицидну дію [222].

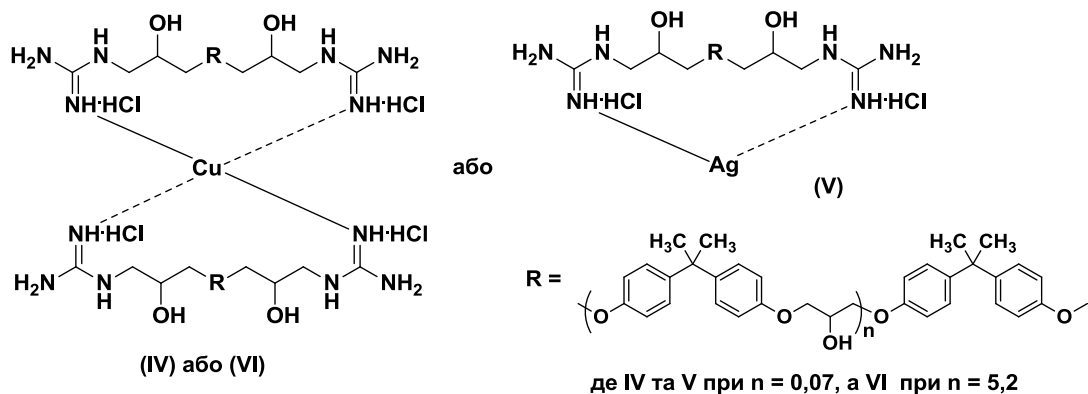


Гуанідиновмісні олігомери є порошкоподібними речовинами добре розчинними у воді.

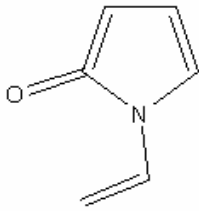
Полюксіпропіленглікольгуанідиній хлорид (ГВО), який характеризується наявністю гідрофільної частини, та гідрофобного фрагменту (поліоксіпропілен) різної молекулярної маси [223]:



– олігоетер гуанідиновий комплекс з металом (ОЕГК-Ме) – Cu^{2+} (IV) (водорозчинний) або Ag^+ (V) (нерозчинний у воді), Cu^{2+} (VI) (нерозчинний у воді) [224].



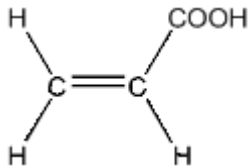
Мономери для проведення модифікування мембран:



N-вініл-2-піролідон (ВП)

виробництва, “Sigma” – прозора безбарвна рідина, добре розчинна у воді та органічних розчинниках. Полімеризується на світлі та при нагріванні вище 140 °С, на повітрі окислюється, густина 1,058 г/см³, температура кипіння 66°С за 1,5 мм рт.ст.

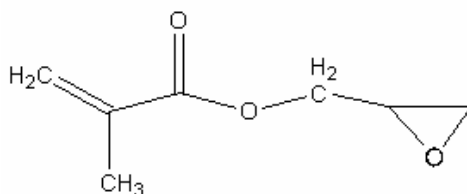
Перед використанням переганяли вакуумною перегонкою для відділення інгібіторів полімеризації.



Акрилова кислота (АК), “Aldrich” –

прозора безбарвна рідина з гострим запахом, перегнана під вакуумом, густина 1,051 г/см³, температура плавлення 13 °С, температура кипіння 141°С.

Гліцидилметакрилат (ГМА) -



прозора безбарвна рідина з гострим запахом марки «хч» (Fluka, Німеччина), перегнана під вакуумом.

Метакрилова кислота (МАК)

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ – прозора безбарвна рідина з різким запахом марки «ч» (Fluka), перегнана під вакуумом. Молярна маса 86,06 г/моль, температура плавлення 14-15 °С, температура кипіння 161 °С, густина речовини 1,015 г/см³.

Для визначення розділювальних властивостей мембран використовували:

Поліетиленгліколі (ПЕГ) - білі гранули сферичної чи пластинчастої форми, розчинні в воді та більшості органічних розчинників. Для визначення коефіцієнту

затримання мембран використовували поліетиленгліколі виробництва фірми “LOBA FEINCHEMIE” (Австрія) з молекулярною масою 35 000. Як пороутворювач використовували поліетиленгліколь з молекулярною масою 400 (“LOBA FEINCHEMIE”, Австрія).

Гумінові речовини - гумат натрію, виробництво “Aldrich”.

Білки. В роботі використовувався бичачий сироватковий альбумін (БСА), фірми “Aldrich” з молекулярною масою 67000 (ізоелектрична точка – 4,8). Для досліджень використовували водний розчин БСА з концентрацією 0,1 %.

Низькомолекулярні електроліти. Водні розчини CaCl_2 (х.ч.) і K_2SO_4 (х.ч.) з концентраціями: $1,0 \cdot 10^{-3}$; $3,3 \cdot 10^{-3}$; $1,0 \cdot 10^{-2}$ М, “Fluka”

2.2. Методи формування та модифікування полімерних мембран

2.2.1. Формування полімерних мембран методом інверсії фаз

Формування полісульфонових мембран методом інверсії фаз

Мембрани формували методом інверсії фаз. Концентрація полімеру в розчині становила 18-24 мас. %. Формування мембран проводили в такій послідовності: 1) розчинення полімеру; 2) вакуумне фільтрування розчину полімеру; 3) дегазація розчину полімеру; 4) полив розчину полімеру (товщина шару 0,2 мм) на скло за допомогою формувального ножа, (Elcometer 3570 Micrometric Aluminium Film Applicators Elcometer). 5) часткове випаровування розчинника з поверхні полімерного розчину протягом від 0,5 до 10 хв; 6) занурення скла з шаром полімерного розчину в осаджувальну ванну (етап коагуляції) на 5 хвилин за T від 278 до 293К. Як осаджувач використовували дистильовану воду; 7) гідротермальна обробка сформованої мембрани у водній ванні протягом 10 хв при 323К [225].

Формування мембран методом інверсії фаз з флуоровмісних полімерів

Мембрани формували методом інверсії фаз. Концентрація полімеру в розчині становила 13-18 мас. %. Формування мембран проводили в такій послідовності: 1) розчинення полімеру; 2) вакуумне фільтрування розчину

полімеру; 3) дегазація розчину полімеру; 4) полив розчину полімеру (товщина шару 0,2-0,3 мм) на скло за допомогою формувального ножа, (Elcometer 3570 Micrometric Aluminium Film Applicators Elcometer). 5) часткове випаровування розчинника з поверхні полімерного розчину протягом від 0,5 до 60 хв; 6) занурення скла з шаром полімерного розчину в осаджувальну ванну (етап коагуляції) на 5 хвилин при T 293К. Як осаджувач використовували дистильовану воду [226].

Формування поліакрилонітрильних мембран методом інверсії фаз

Мембрани формували методом інверсії фаз. Формування проводили у такій послідовності: 1) розчинення полімеру в ДМФА 60°C тривалість 3 год.; 2) вакуумне фільтрування 14% ПАН розчину; 3) витягування на склі шару полімерного розчину за допомогою формувального ножа Elcometer 3570 Micrometric Aluminium Film Applicators Elcometer (товщина шару розчину полімеру на склі складала 0,25 мм); 4) випаровування розчинника з поверхні полімерного розчину протягом 90 секунд; температура $20 \pm 2^\circ\text{C}$; 5) занурення скла разом із полімерним розчином у воду з температурою $22 \pm 2^\circ\text{C}$ (коагуляційна ванна, де відбувається осадження ПАН у вигляді мембрани). Для дослідження впливу термічної постобробки сформовані мембрани витримували в дистильованій воді за температури 100°C протягом 30хв. [227].

2.2.2. Методики об'ємного модифікування мембран

Об'ємне модифікування полісульфонових мембран. Модифікувальні агенти певної концентрації вводили безпосередньо до формувального розчину. При цьому інші параметри формування мембран залишалися незмінними.

Модифікування мембран ПОГС, ОЕГК-Ме введенням їх у формувальну суміш

Модифікуючі речовини (ПОГС, ОЕГК-Ме) певної концентрації вводили безпосередньо до формувального розчину. Формування мембрани проводиться у такій послідовності: до кополімеру вініліденфлуориду та тетрафлуоретилену марки Ф – 42Л (НПО „Пластполімер”, Росія) додають ПОГС (або ОЕГК-Ме) та

розчиняють у розчиннику (суміш диметилформамід (ДМФА)/ацетон (А) = 1/1), потім отриманий розчин відфільтровують на вакуумному фільтрі. Одержану гомогенну суміш наносять тонким шаром на скло за допомогою формувального ножа (товщина шару $0,30 \pm 0,05$ мм), витримують протягом 10 – 15 хв на повітрі для часткового випаровування розчинника з поверхні полімерного розчину, занурюють скляну пластину із нанесеною полімерною плівкою у коагуляційну ванну ($t = 20 \pm 2$ °С) де нерозчинний у воді флуорополімер осаджують з утворенням мембрани. Експериментально був підібраний склад розчину для формування флуоровмісних мембран із суміші ФП:ДМФА:А–ПОГС (ОЕГК-МЕ) – 14:43:43-х, де х – концентрація ПОГС (ОЕГК-МЕ) в діапазоні 0,1-3 мас. %. Отримані мембрани промивали дистильованою водою, досліджували транспортні та функціональні характеристики протягом 60 діб. Зразки мембран зберігали в дистильованій воді, і через певні проміжки часу спростерігали зміну їхніх характеристик [228].

Об'єкт модифікування поліакрилонітрильних мембран

Мембрани формували методом інверсії фаз. Формування проводили у такій послідовності: 1) розчинення полімеру в ДМФА (для мембран із додаванням ОУСКП і ПВП-І₃) або ДМСО (у випадку додавання ПГМГ) при 60°C; 2) вакуумне фільтрування 14% ПАН розчину; 3) витягування на склі шару полімерного розчину за допомогою формувального ножа Elcometer 3570 Micrometric Aluminium Film Applicators Elcometer (товщина шару розчину полімеру на склі складала 0,25 мм); 4) випаровування розчинника з поверхні полімерного розчину протягом 90 секунд; 5) занурення скла разом із полімерним розчином у воду з температурою 22 ± 2 °С (коагуляційна ванна, де відбувається осадження ПАН у вигляді мембрани). Антибактеріальні компоненти (комплекс ПВП-І₃, ПГМГ, ОУСКП) концентрацією 0,1-3% вводили безпосередньо до формувального розчину. При цьому інші параметри формування мембран залишали незмінними.

2.2.3. Методики поверхневого модифікування мембран

2.2.3.1. Методики активування поверхні мембран

Модифікування трекових поліетилентерефталатних мембран

Хімічне ініціювання поверхні ПЕТФ мембран проводили за наведеними нижче схемами. Перед початком роботи для підготовки поверхні ПЕТФ мембран до ініціювання їх відмивали етиловим спиртом при перемішуванні протягом 2 годин із застосуванням шейкеру.

Омилення трекових поліетилентерефталатних мембран:

ПЕТФ мембрани з очищеною поверхнею витримували в 1 М розчині NaOH при 20-70 °С протягом 10-60 хвилин. Гідролізовані ПЕТФ мембрани промивали в дистильованій воді протягом доби при кімнатній температурі, після чого висушували в сушильній шафі при 40 °С та використовували для подальших досліджень обробку розчином антибактеріального агента.

Окислення трекових поліетилентерефталатних мембран за допомогою NaIO₄:

ПЕТФ мембрани витримували в 0,1 М водному розчині NaIO₄ за 60-90 °С протягом 0,5-3 годин, після чого ініційовані мембрани висушували за 40 °С та використовували для подальшого модифікування за допомогою обробки розчином антибактеріального агента.

УФ прищеплена полімеризація метакрилової кислоти на поверхню трекових поліетилентерефталатних мембран:

ПЕТФ мембрани витримували в ацетоновому розчині фотоініціатора – бензофенону з концентрацією – 2-6 % (мас) протягом 10-20 хв при кімнатній температурі, потім мембрани модифікували фотоініційованою прищепленою полімеризацією МАК з концентрацією від 1-10 % (мас) протягом 5-30 хв., при температурі 40±5°С в атмосфері аргону та обробляли мембрани розчином антибактеріального агента.

Для фотоініційованої модифікації поверхні мембран застосовували кварцовий фотохімічний реактор, обладнаний УФ (ртутною) лампою з

максимальною емісією при $\lambda = 254$ нм і енергією випромінювання 16 Вт/см^2 (Рис. 2.1).

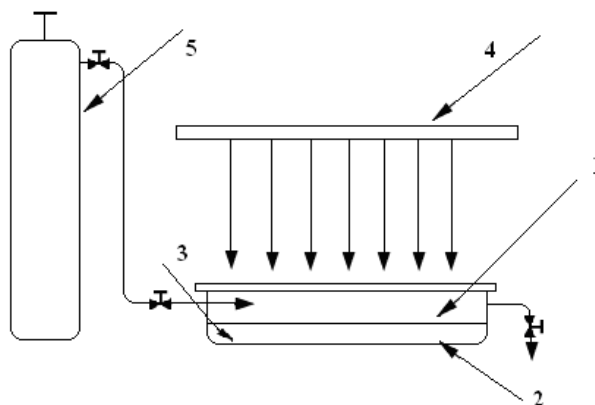


Рис. 2.1. Установка для УФ-ініційованого прищеплення мономерів:

1 – кварцева циліндрична комірка; 2 – мембрана; 3 – розчин мономеру; 4 – лампа; 5 – балон з аргонем.

Мембрани для модифікування вміщували в кварцову комірку, розміщену у центрі фото-реактора. Відстань між джерелом випромінювання і зразком складала 30 см. Заздалегідь через реактор продували очищений аргон для видалення кисню повітря. Опромінювання мембрани з адсорбованим ініціатором в розчині мономеру проводили також в атмосфері аргону, для того, щоб збільшити час існування радикалів та знизити кількість обривів ланцюга внаслідок дії кисню повітря. Температура реакції витримувалася в діапазоні 40 ± 5 °С. Після закінчення реакції мембрану відмивали бідистильованою водою від мономера і гомополімера в апараті Сокслета протягом 6 годин.

Використання Vz_2O_2 як ініціатора для прищепленої полімеризації метакрилової кислоти на поверхню трекових поліетилентерефталатних мембран:

Для модифікування мембран в мірній колбі на 50 мл готували розчин із 0,05 г Vz_2O_2 , 5 мл 1-15 % МАК та 5 мл ацетону та доводили розчин до мітки водою. ПЕТФ мембрани витримували в цьому розчині при 60-90 °С протягом 0,5-3 год. Після цього мембрани висушували та модифікували обробкою розчином антибактеріального агента.

Використання AIBN як ініціатора для прищепленої полімеризації метакрилової кислоти на поверхню трекових поліетилентерефталатних мембран

Мембрани занурювали в розчин МАК з концентрацією від 1-15 % (мас), доводили температуру реакційної суміші до температури, необхідної для прищепленої полімеризації 60-90 °С. Після встановлення температури додавали ініціатор AIBN, концентрацією $1,5 \times 10^{-3}$ М, розчинений в 2 мл метанолу. Прищеплену полімеризацію проводили протягом 0,5-3 год. Після цього мембрани висушували та модифікували за допомогою обробки розчином антибактеріального агента.

УФ прищеплена полімеризація мономерів на поверхню поліакрилонітрильних мембран

ПАН мембрани витримували в спиртовому розчині фотоініціатора – бензофенону з концентрацією – 2-6 % (мас) протягом 10-20 хв при кімнатній температурі, потім мембрани модифікували фотоініційованою прищепленою полімеризацією мономерів з концентрацією від 1-30 % (мас) протягом 5-30 хв., при температурі $40 \pm 5^\circ\text{C}$ в атмосфері аргону.

2.2.3.2. Методики іммобілізації функціональних речовин на поверхні мембран

Іммобілізація хітозану на активовану поверхню поліетилентерефталатних мембран

Розчин хітозану для іммобілізації готували розчиненням 4 г хітозану в 200 мл 2 % розчину оцтової кислоти протягом 4 годин за температури 60 °С. ПЕТФ мембрани з активованою поверхнею занурювали в розчин хітозану при кімнатній температурі та витримували протягом 0,5 – 24 годин, після чого промивали в дистильованій воді та висушували в сушильній шафі за 40 °С.

Іммобілізація ПГМГ на активовану поверхню поліетилентерефталатних мембран

Для надання поверхні мембран бактерицидних властивостей використовували водний розчин ПГМГ концентрацією 1-3 % (мас). ПЕТФ

мембрани з активованою поверхнею занурювали в розчин ПГМГ при кімнатній температурі та витримували протягом 0,5 – 24 годин, після чого промивали в дистильованій воді та висушували в сушильній шафі за 40 °С.

Імобілізація гуанідинвмісного олігомеру на активовану поверхню поліетилентерефталатних мембран

Для надання поверхні мембран бактерицидних властивостей використовували водний розчин ГО концентрацією 1-3 % (мас) для утворення комплексу ПМАК – ГО. ПЕТФ мембрани з активованою поверхнею занурювали в розчин ГО при кімнатній температурі та витримували протягом 0,5 – 24 годин, після чого промивали в дистильованій воді та висушували в сушильній шафі за 40 °С.

Комплексоутворення антибактеріальних агентів з йонами Ag^+ та Cu^{2+}

Для посилення антимікробних властивостей мембрани модифіковані антибактеріальними агентами додатково обробляли розчинами неорганічних бактерицидних агентів $AgNO_3$ та $CuCl_2$.

Для отримання комплексів крізь модифіковані антибактеріальними агентами мембрани пропускали водні розчини неорганічних бактерицидних агентів $AgNO_3$ та $CuCl_2$ на циліндричній комірці непроточного типу Amicon 8200.

Методика проведення адсорбції заряджених олігомерних сполук на полісульфонові мембрани

Для адсорбції ЗОС зразки мембран площею $2,64 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$ витримували у водних розчинах ЗОС з початковими концентраціями 0,1; 0,5 і 1 %. Тривалість адсорбції знаходилась в межах від 5 хвилин до 24 год., об'єм модифікуючого розчину ЗОС складав 20 см^3 .

Методика процесу модифікування поверхні флуоровмісних мембран ГВО за допомогою їх адсорбції

Модифікування мембран проводили витримуванням у водних розчинах поліоксипропіленглікольгуанідиній хлоридів з початковими концентраціями 0,1-1 мас.% з тривалістю адсорбції 0,08-48 годин, об'єм модифікуючого розчину даного низькомолекулярного полімеру складав 20 см^3 . Протягом адсорбційного

модифікування через певні проміжки часу мембрани виймали з розчину ГВО, промивали в дистильованій воді за допомогою шейкера до сталого значення електропровідності за допомогою кондуктометра для виключення десорбції ГВО і вимірювали об'ємний потік дейонізованої води крізь мембрану, селективність модифікованої мембрани за йонами та зміну електропровідності відповідного водного розчину ГВО, затримку низько- і високомолекулярних речовин різноманітної хімічної природи, зокрема ПЕГ.

Іммобілізація ПГМГ на активовану поверхню поліакрилонітрільних мембран

Для надання поверхні мембран бактерицидних властивостей використовували водний розчин ПГМГ концентрацією 1-3 % (мас). ПАН мембрани з активованою поверхнею занурювали в розчин ПГМГ при кімнатній температурі та витримували протягом 0,5 – 24 годин, після чого промивали в дистильованій воді та висушували в сушильній шафі за 40 °С.

Іммобілізація гуанідинвмісного олігомеру на активовану поверхню поліакрилонітрільних мембран:

Для надання поверхні мембран бактерицидних властивостей використовували водний розчин ГВО концентрацією 1-3 % (мас) для утворення комплексу ПАК – ГВО. ПАН мембрани з активованою поверхнею занурювали в розчин ГВО при кімнатній температурі та витримували протягом 0,5 – 24 годин, після чого промивали в дистильованій воді та висушували в сушильній шафі за 40 °С.

Іммобілізація йоду на активовану поверхню поліакрилонітрільних мембран

Для отримання антибактеріальної сполуки ПВП з йодом (йодофор) ПАН мембрани, модифіковані ПВП, обробляли у водно/спиртовий (70:30) розчином $KI \cdot I_2$. Тривалість утворення комплексу становила від 10 хв до 24 год. Після реакції мембрану промивали в дистильованій воді та перевіряли бактерицидність.

Іммобілізація налідиксовою кислоти на активовану поверхню поліакрилонітрільних мембран

Зразки мембран з прищепленим ГМА площею $2,64 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$ витримували у водних розчинах натрієвої солі налідиксової кислоти з початковими

концентраціями 0,1% та 0,5%. Модифікування проводили за 20°C та 60°C, тривалість модифікування становила 0-24 годин, об'єм модифікуючого розчину складав 30 мл. Після модифікування мембрани виймали з реакційного розчину, промивали дистильованою водою і вимірювали об'ємний потік дистильованої води крізь мембрани.

2.3. Методики дослідження полімерних мембран

Методика дослідження впливу модифікування мембран на селективну затримку низькомолекулярних електролітів.

Експерименти з вивчення затримки електролітів (водний розчин CaCl_2 і K_2SO_4 з концентраціями: $1,0 \cdot 10^{-3}$, $3,3 \cdot 10^{-3}$, $1,0 \cdot 10^{-2}$ кмоль/м³) проводили з використанням ультрафільтраційної комірки, при тиску 0,1 МПа та при швидкості перемішування 500 об/хв. Концентрацію електролітів в початковому розчині і фільтраті визначали з допомогою полум'яного фотометра ПАЖ – 3 та спектрофотометрично, використовуючи (СФ – 46).

Методика визначення концентрації модифікуючих речовин. Концентрацію водних розчинів ЗОС та ПОГС в початковому розчині і розчині після адсорбції визначали за їх електропровідністю кондуктометричним методом з використанням кондуктометра HI 9032 (HANNA INSTRUMENTS).

Методика визначення концентрації розчинів ПЕГ після проходження крізь мембрану

Вміст ПЕГ в початковому розчині та пермеаті визначали за допомогою інтерферометру марки ЛІР-2-УХЛ 4.2 за побудованими калібровочними графіками залежностей зміни показників заломлення розчинів та чистого розчинника від концентрації розчинів. Для дослідження транспортних характеристик ПАН мембран готували водні розчини ПЕГ₃₅₀₀₀ 0,25 %.

Вимірювання ξ -потенціалу поверхні мембран

Вимірювання поверхневого заряду мембран проводили на електрокінетичному аналізаторі (ЕКА, Anton Paar GmbH). ξ -потенціал поверхні

мембран визначали відносно розчину KCl концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ М за допомогою вимірювання потенціалу течії. В роботі також було визначено характер зміни значення електрокінетичного потенціалу в залежності від рН розчину електроліту.

Вимірювання крайових кутів змочування методом „сидячої краплі”

Оцінку гідрофільності поверхні мембран проводили за допомогою вимірювання крайових кутів змочування поверхні немодифікованих та модифікованих мембран бідистильованою водою методом «сидячої краплі».

На поверхню мембрани наносили невелику краплю і, згідно з методикою, фотографували її бокове зображення. Вимірювання здійснювали за допомогою цифрової фотокамери (Olympus C-765 Ultra Zoom), результати обробляли у програмі Adobe Photoshop 7.0. Через потрійну точку, в якій існують всі три середовища: повітря, вода, полімер, проводили дотичну до контуру краплі. Кут нахилу дотичної – крайовий кут θ . Значення крайових кутів змочування усереднювали вибіркою із 10 вимірювань; похибка вимірювання складала $\pm 3^\circ$.

Методика дослідження бактерицидної активності мембран

Антибактеріальну активність сформованих мембран визначали по відношенню щодо штаму *Escherichia coli* HB 101 та *Staphylococcus aureus* ССМ 209. У дослідженнях використали добову культуру бактерій, яку виростили на поживному агарі (Difco, США), із якої в подальшому виготовили суспензію клітин у фізіологічному розчині NaCl концентрацією $1 \cdot 10^6$ клітин/мл. Суспензію стандартизували спектрофотометрично з використанням денситометра DEN-1 для визначення кількості в одиницях МакФарланда (Biosan, Латвія). Після розведення до кінцевої концентрації $1 \cdot 10^3$ клітин/л, суспензію тест-культури об'ємом 100 мл пропускали через досліджувану мембрану до сухого залишку. Після фільтрування мембрану інкубували на диференційно-діагностичному поживному середовищі Ендо (Fluka, США) за температури 37°C протягом 24 годин. Антибактеріальну активність визначали як процент колонієутворюючих одиниць (КУО), які виростили на досліджуваній мембрані, у порівнянні із контролем, яким слугувала мембрана без антибактеріального агента. Інтенсивність росту тест-культури *Escherichia coli*

НВ 101 та *Staphylococcus aureus* ССМ 209 оцінювали за 4-х бальною шкалою: від "+" (наявність одиничних колоній) до "++++" (суцільний ріст бактерій на поверхні мембрани).

Антибактеріальну активність мембран із введеним антибактеріальним компонентом залежно від часу експлуатації вивчали за допомогою занурення зразків кожної з них окремо у дистильовану воду і витримування у нестерильних умовах від 1 до 60 діб. Після чого через мембрану пропускали суспензію тест-культури *Escherichia coli* НВ 101 та *Staphylococcus aureus* ССМ 209, як описано вище, і визначали антибактеріальну активність за кількістю КУО, відносно контролю, тобто, порівнюючи кількість КУО, які вирости на мембрані без введення антибактеріальних компонентів. Інтенсивність росту тест-культури оцінювали за 4-х бальною шкалою, як описано раніше.

Інфрачервона спектроскопія (ІЧ-спектроскопія)

Для визначення кількісного перетворення ціанідних груп на поверхні поліакрилонітрильної мембрани на карбоксильні, амінні або інші функціональні групи використали метод ІЧ-спектроскопії поверхні мембрани на ІЧ-спектрометрі з Фур'є перетворенням. Дослідження поверхневих шарів зразків мембран проводили на спектрометрі TENSOR 37 (BRUKER) методом багаторазового повного відбиття (МБППВ) з використанням приставки МБППВ. Даний метод дозволяє отримати ІЧ-спектри відбиття з поверхневого шару зразка до глибини близько 2-3 мкм.

Інклюдування поліакрилонітрильних мембран

Оскільки ПАН мембрана експлуатується лише у водних розчинах, а висушування змінює її морфологію, то методом поступової заміни розчинника з гідрофільного до гідрофобного можливо зберегти нативну порувату структуру мембрани. Мембрану з водного розчину переносили послідовно у розчинники: вода → етанол → 2-пропанол → гексан. Зразок мембрани промокали з обох боків фільтрувальним папером та витримували в розчиннику. Час витримування мембран складав 20 хв в кожному розчиннику. Після останнього розчинника мембрану висушували на повітрі до постійної ваги.

Методика дослідження морфології та структури мембран

Для дослідження морфології та структурних характеристик мембран використовували сканувальну (SEM - S-3400N (Oxford) Scanning Electron Microscope) електронну мікроскопію.

Адгезія мікроорганізмів та біосумісність

Адгезію мікроорганізмів до мембран вивчали використовуючи грам-негативні (*Pseudomonas fluorescens* 8573, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Klebsiella pneumoniae*, *Enterobacter cloacae* ATCC 3070) і грам-позитивні (*Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Corynebacterium stationis* UCM Ac 719, *Corynebacterium vitaeruminis* UCM Ac 718, *Corynebacterium variabile* UCM Ac 717, *Corynebacterium ammoniagenes* UCM Ac 732, *Corynebacterium flavescens* UCM Ac 611, *Corynebacterium terpenotabidum* UCM Ac 610) тест-культури. Адгезивну активність вищезазначених штамів бактерій до поверхні ПАН-мембран визначали на модифікованих мембранах, використовуючи для порівняння не модифіковані мембрани. Зразки мембран поміщали в скляні чашки Петрі (Anumbra, Чехія), вносили стандартизовану суспензію клітин бактерій і інкубували 24 години при описаних вище умовах. Після видалення суспензії клітин з чашок Петрі зразки мембран двічі відмивали стерильною дистильованою водою при інтенсивному перемішуванні протягом 5 хвилин. Після останнього відмивання, із відмитої води виготовляли 10-кратні серійні розведення ($10^1 - 10^{-7}$), висівали 100 мкл з двох останніх розведень на поверхню Difco Nutrient Broth і культивували протягом доби при температурах оптимальних для росту досліджуваних тест-культур бактерій. Через 24 години підраховували кількість КУО як середнє з вироблених повторів. Як контроль використовували суспензію клітин досліджуваних штамів, отриману з чашок Петрі без зразків мембрани, які культивували в вищеописаних умовах.

Розрахунок ступеня прищеплення полімеру-модифікатора на поверхню полімерних мембран

Після модифікування зразки мембран промивали у дистильованій воді протягом 1 доби, після чого висушували на повітрі та в сушильній шафі за 40 °C

протягом 2 год. Зважували зразки на аналітичних терезах для розрахунку ступеня прищеплення.

Ступінь прищеплення (СП, %) розраховували за формулою:

$$\text{СП} = (M_{\text{модиф.}} - M_0) / M_0 \cdot 100\%,$$

де M_0 - маса початкової мембрани;

$M_{\text{модиф.}}$ - маса модифікованої мембрани.

Методика визначення проникності та затримувальної здатності мембран

Для визначення водопроникності та коефіцієнту затримування використовували циліндричну комірку непроточного типу Amicon 8200, (виробництво Millipore, США). Внутрішній об'єм комірки складав $0,18 \text{ м}^3$, площа робочої поверхні мембрани – $2,64 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$, максимальний робочий тиск $0,4 \text{ МПа}$. Швидкість обертання мішалки складала 500 ± 10 об/хв. Досліди з фільтрації проводили при $293 \pm 2 \text{ К}$. Робочий тиск у комірці створювали за допомогою стисненого азоту.

Коефіцієнт затримування речовини мембраною (R,%) розраховували за формулою:

$$R, \% = (1 - C_{\text{ф}} / C_{\text{в}}) \cdot 100 \%,$$

де $C_{\text{ф}}$ – концентрація речовини у пермеаті, г/дм^3 ;

$C_{\text{в}}$ – концентрація речовини у початковому розчині, г/дм^3 .

Об'ємний потік крізь мембрану (питому продуктивність мембрани) J_v $\text{л}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ розраховували за формулою:

$$J_v = \Delta V / (S \cdot \Delta \tau),$$

де ΔV – об'єм пермеату, що пройшов крізь мембрану площею S за час $\Delta \tau$.

Методика статистичної обробки результатів досліджень

Для визначення величини, яка була б найбільш наближеною до точного значення, визначали величину середнього квадратичного відхилення результатів вимірювань за формулою:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}},$$

де \bar{x} – середньо арифметичне значення величини; x_i – окреме значення величини; N – кількість показників, що входять у розрахунок.

Для розрахунку величини помилки дослідних даних використовували формулу:

$$\Delta = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \cdot 100\%$$

Результати досліджень вважали достовірними, якщо значення коефіцієнта варіації було менше 10 %. Розрахунки проводили в програмі Microsoft Excel з графічним відображенням результатів досліджень.

РОЗДІЛ 3

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

Для виконання дослідження необхідним було створити і сформувати полімерні мембрани – основу для порівняння та здійснення усіх подальших процесів модифікування, а не використовувати промислові мембрани. Для прийняття такого рішення послужила низка причин: 1) не можливо змінити склад формувального розчину для об'ємного модифікування та дослідити структурні зміни в готовій мембрані; 2) не можливо об'єктивно порівняти мембрани, отримані в лабораторних і промислових умовах, через відсутність інформації про склад та умови формування промислових мембран, що є комерційною таємницею виробника; 3) наявність підкладки в промислових мембранах вносить похибку у вимірювання фізико-хімічних і транспортних характеристик мембран (внаслідок гідродинамічного опору, різної взаємодії матеріалів мембрани та підкладки з модифікувальними агентами, а також витрати агентів на модифікування підкладки).

В основі технології одержання полімерних мембран використано спосіб формування мембран методом інверсії фаз, схему якого в лабораторних і промислових умовах показано на рис. 3.1.

Формування мембран методом інверсії фаз відбувається послідовно за такими стадіями:

- приготування формувального розчину (розчинення полімеру та вакуумне фільтрування і дегазація розчину полімеру);

- нанесення формувального розчину на скло за допомогою формувального ножа (в лабораторних умовах) або на барабан через фільтру (у промислових умовах);

- 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 полотна та обробка його імпрегуючим агентом (за необхідності);
- висушування полотна.

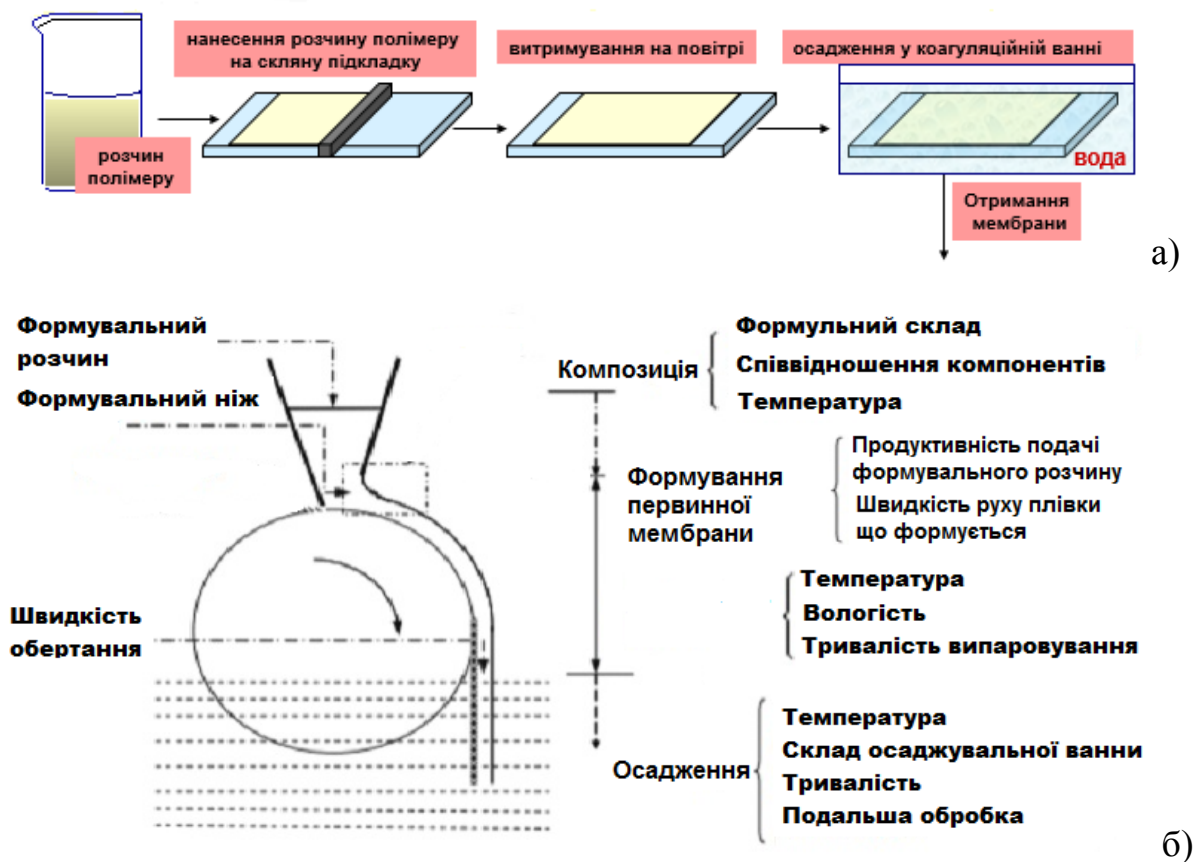


Рис. 3.1. Схема формування мембран методом інверсії фаз:
у лабораторних (а) та промислових (б) умовах.

Змінними параметрами на стадії приготування формувального розчину є полімер, його концентрація, відношення компонентів, температура. Під час нанесення формувального розчину на скло (барабан) за допомогою формувального ножа (фільтри) змінними параметрами є швидкість обертання барабану, продуктивність подачі формувального розчину, товщина нанесеного

шару полімеру. Під час часткового випаровування розчинника з поверхні нанесеного полімерного шару змінними параметрами є температура, вологість повітря, тривалість випаровування. Під час занурення скла (барабану) з нанесеним полімерним шаром в осаджувальну ванну змінними параметрами є температура води та тривалість перебування мембрани в осаджувальній ванні.

Метою цієї частини роботи було встановити склад полісульфонових, поліакрилонітрильних і флуоровмісних полімерних композицій, відношення компонентів у композиціях для формування мембран-основ, а також технологічні режими формування полімерних ультра- і мікрофільтраційних мембран для надання їм властивостей, сприятливих для подальшого модифікування. Для виконання експерименту і досягнення поставленої мети було виготовлено серії лабораторних зразків полісульфонових, поліакрилонітрильних і флуоровмісних мембран, досліджено структурні, фізико-хімічні, транспортні та функціональні властивості і за їхніми оптимальними показниками вибрано технологічно раціональні параметри формування мембран для промислового виробництва.

3.1. Розроблення основ технології формування полісульфонових мембран

Важливим типом полімерів добре відомим фахівцям у галузі полімерних мембран є полісульфони [231]. Вони мають високі плівкотвірні властивості, хімічну і термічну стійкість, аморфний склоподібний стан, а також стабільність властивостей за низьких і високих значень рН робочого середовища, що забезпечує їм перспективність використання для одержання полімерних мембран із заданими функціональними властивостями [225].

Для формування полісульфонових мембран, зазвичай, використовують розчини полісульфону з концентрацією у межах 12-25 %, як пороутворювачі часто використовують водорозчинні полімери: низькомолекулярний поліетиленгліколь (200-400 Da) або полівінілпіролідон [225]. Даних щодо їх концентрацій у формувальних розчинах як пороутворювача в літературі не виявлено. Очевидно, що досить низькі концентрації, зокрема, ПЕГ призводитимуть до утворення мембран з надто малою пористістю, а великі – до

мембран із високим значенням cut-off (з порами великого діаметру). Крім того, відомо, що ПЕГ погіршує термодинамічні властивості ДМАА, як розчинника щодо ПС [225].

Зважаючи на вище сказане, було досліджено вплив вмісту відношення компонентів у формувальному розчині ПС (18, 20, 22 %), ПЕГ₄₀₀ (14, 16, 18 %) на об'ємний потік води крізь сформовані мембрани і коефіцієнт затримання ПЕГ₃₅₀₀₀ (табл. 3.1).

Таблиця 3.1

Залежність об'ємного потоку води крізь мембрану і коефіцієнта затримання ПЕГ₃₅₀₀₀ від відношення компонентів формувальної суміші

Вміст ПС у формувальному розчині, С, %	Вміст ПЕГ ₄₀₀ у формувальному розчині, С, %	Об'ємний потік води крізь мембрану, $J_v, \text{л} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$	Коефіцієнт затримання, $R_{\text{ПЕГ}35000}, \%$
18	14	346	18,6
	16	393	21,2
	18	442	27,6
20	14	262	29,7
	16	268	38,4
	18	275	52,6
22	14	245	35,7
	16	254	42,2
	18	262	63,6

Примітка: $\Delta P = 100$ КПа, температура коагуляційної ванни становила, $t = 22 \pm 2^\circ\text{C}$, тривалість витримування формувального розчину на повітрі – 60 с.

Результати, наведені у табл. 3.1, свідчать що мембрани сформовані з розчинів меншої концентрації, мають більший об'ємний потік води крізь мембрану. Так, формуванням з 18 % розчину ПС у ДМАА за наявності ПЕГ₄₀₀ з концентрацією 14-18 мас. % з тривалістю випаровування розчинника 0,5 хв. одержано мембрани з об'ємним потоком води крізь мембрану 346,1-442,4 л · м⁻² · год⁻¹, відповідно, а сформовані з 22 % розчину за однакових

інших умов мембрани мають об'ємний потік води крізь мембрану $245-262,9 \text{ л} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$.

Збільшення концентрації ПС призводить до зменшення об'ємного потоку води крізь мембрани та зростання коефіцієнта затримання ПЕГ₃₅₀₀₀ сформованих мембран. ПЕГ – це водорозчинні нейоногенні речовини, які недостатньо адсорбуються на мембранах, і під час фільтрації відсутні електрохімічні взаємодії, а за малих концентрацій їх в розчині практично не відбувається гелеутворення, деформація та орієнтація макромолекулярних клубків [225]. Тому зменшення коефіцієнта затримання ПЕГ₃₅₀₀₀ мембраною можна пояснити тим, що з підвищенням робочого тиску і, відповідно, зі збільшенням трансмембранного потоку, відбувається розгортання та випрямлення молекул ПЕГ, які проникають через пори мембрани, і, відповідно, знижують величину коефіцієнта затримання.

Найбільшим коефіцієнтом затримання ПЕГ характеризуються мембрани, отримані з розчину ПС із відношенням компонентів ПС : ПЕГ : ДМАА = 22 : 18 : 60. Тому подальші дослідження проводили на мембранах з такими параметрами: $J_v = 263 \text{ л} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$, $R_{\text{ПЕГ}_{35000}} = 63 \%$.

Залежність об'ємного потоку води та коефіцієнта затримання ПЕГ сформованих полісульфонових мембран (відношення компонентів формувального розчину ПС : ПЕГ : ДМАА = 22 : 18 : 60, тривалість витримки на повітрі 60 с.) від робочого тиску (рис. 3.2) демонструє, що з підвищенням тиску об'ємний потік води крізь отримані мембрани прямо пропорційно збільшується, а коефіцієнт затримання ПЕГ₃₅₀₀₀ зменшується.

Результати дослідження впливу тривалості випаровування розчинника з поверхні полімерного розчину на коефіцієнт затримання сформованих мембран свідчать, що витримування розчину протягом 60 с. є достатнім для досягнення максимального коефіцієнту затримання ПЕГ₃₅₀₀₀ мембраною (рис. 3.3).

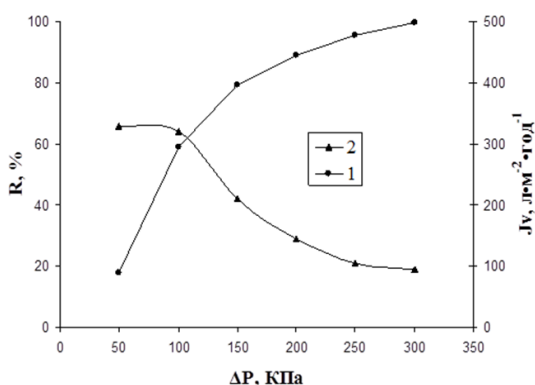


Рис. 3.2. Залежність об'ємного потоку води (J_v , л·м⁻²·год⁻¹) крізь мембрану (крива 1) та коефіцієнта затримання ПЕГ₃₅₀₀₀ (R, %) (крива 2) від робочого тиску.

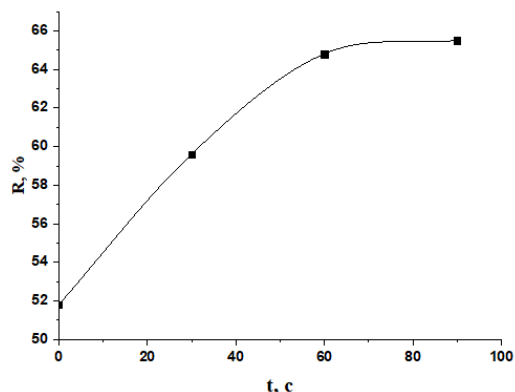


Рис. 3.3. Залежність коефіцієнта затримання ПЕГ₃₅₀₀₀ (R, %) мембрани від тривалості випаровування розчинника.

Структура та властивості мембран (відношення компонентів формувального розчину ПС : ПЕГ : ДМАА = 22 : 18 : 60, $\Delta P = 100$ кПа, $t = 22 \pm 2$ °С). також залежать від температури коагуляційної ванни (рис. 3.4), яка впливає на швидкість дифузії розчинника та осаджувача, а отже і на швидкість фазового розділення полімерного розчину. Так, підвищення температури осаджувальної ванни від 0 до 80 °С призводить до збільшення продуктивності ПС мембран (крива 1 на рис. 3.4) від 228 до 295 л·м⁻²·год⁻¹, відповідно, в той час як коефіцієнт затримання ПЕГ₃₅₀₀₀ (крива 2) зменшився від 66 до 45 %. Отримані результати свідчать, що з підвищенням температури коагуляційної ванни утворюються мембрани з більшим діаметром пор.

Якість і природа розчинника також суттєво впливають на структуру та характеристики мембран (рис. 3.5). Заміна розчинника ДМАА на ДМФА для ПС призводить до формування менш продуктивних мембран (тривалість випаровування розчинника – 60 с.) – 262 л·м⁻²·год⁻¹ порівняно з 233 л·м⁻²·год⁻¹ при використанні як розчинника ДМАА. Додавання незначної кількості < 3% етилового спирту як осаджувача до формувального розчину призводить до зменшення продуктивності мембран з 262 до 29 л·м⁻²·год⁻¹.

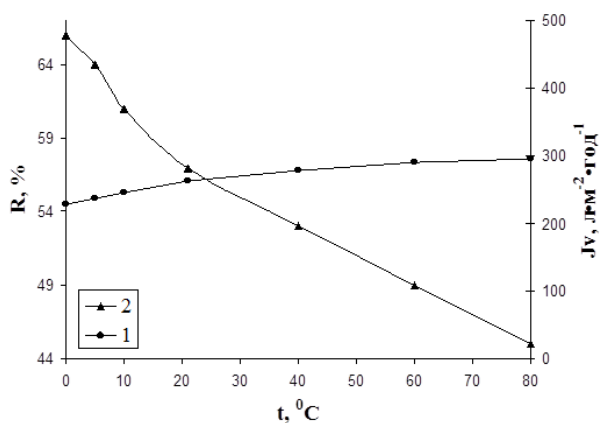


Рис. 3.4. Залежність об'ємного потоку води (крива 1) крізь ПС мембрани та коефіцієнт їх затримання ПЕГ₃₅₀₀₀ (крива 2) від температури коагуляційної ванни.

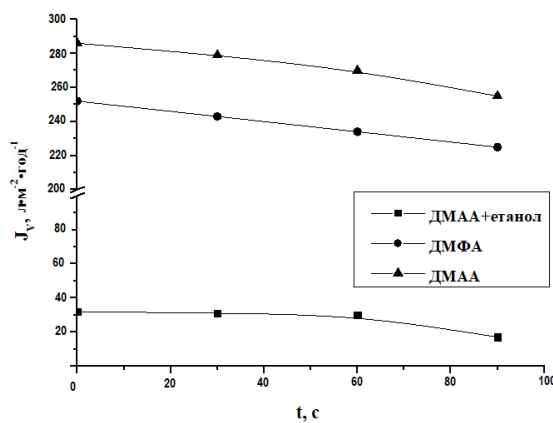


Рис. 3.5. Залежність об'ємного потоку води крізь ПС мембрани, сформовані з використанням різних розчинників та від тривалості їх випаровування.

Структурні характеристики отриманих ПС ультрафільтраційних мембран досліджували методом СЕМ, а про розмір пор судили за результатами вимірювання коефіцієнта затримання стандартних речовин калібрантів, зокрема ПЕГ різних молекулярних мас [225]. На мікрофотографії (рис. 3.6) чітко видно щільний поверхневий шар і ділянки макро- та мікропор, що свідчить про утворення багатоскладової асиметричної структури ПС мембран.

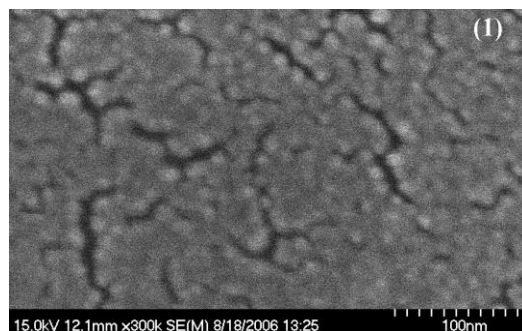


Рис. 3.6. Типова асиметрична структура ПС мембран

На основі результатів досліджень щодо визначення коефіцієнтів затримання мембранами різних фракцій ПЕГ з водних розчинів були побудовані криві молекулярно-масового затримання, які дозволили встановити значення cut-off мембран (рис. 3.7), а також оцінити розподіл їхніх пор за розміром.

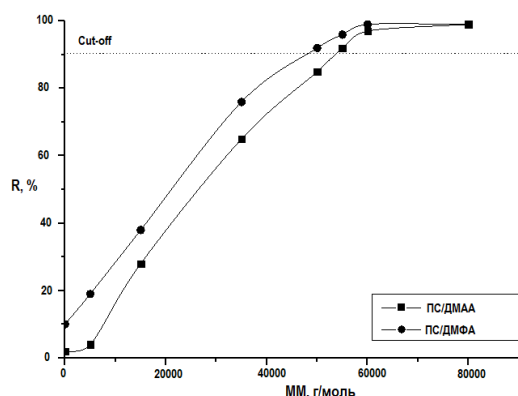


Рис. 3.7. Криві молекулярно-масового відсікання ПЕГ мембранами залежно від зміни розчинника у формувальному розчині.

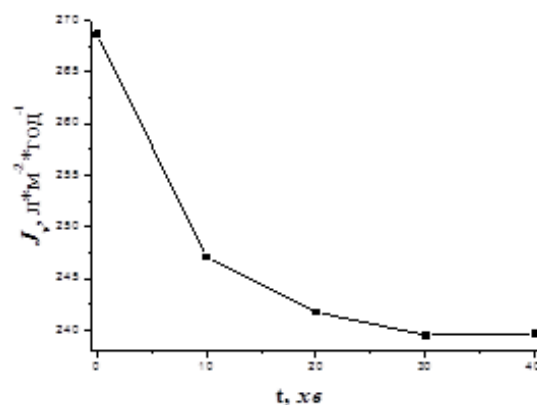


Рис. 3.8. Залежність об'ємного потоку води крізь мембрани від тривалості її експлуатації.

Отримані мембрани, сформовані з ПС/ДМАА та ПС/ДМФА розчинів, характеризуються широким розподілом пор за розміром, до того ж у випадку ПС/ДМФА він більш виражений, про що свідчить діапазон затримання від мінімальної молекулярної маси калібранта до молекулярної маси cut-off мембран. Cut-off отриманих мембран відрізняється несуттєво (cut-off (крива 1) – 55 kDa і (крива 2) – 50 kDa).

Одержані результати експерименту засвідчують суттєвий вплив технологічних чинників як на загальну пористість мембран, так і на товщину їхнього селективного шару, а також на розмір пор в ньому. Враховуючи вищевикладене у подальших дослідженнях використовували мембрани, сформовані з ПС/ДМАА розчину.

Відомо, що в процесі експлуатації мембран під впливом тиску відбувається ущільнення пористої структури, що призводить до зменшення об'ємного потоку води крізь мембрану [225]. Тому було досліджено зміну об'ємного потоку води крізь мембрану (відношення компонентів формувального розчину ПС : ПЕГ : ДМАА = 22 : 18 : 60, $\Delta P = 100$ кПа, тривалість їх витримування на повітрі – 60 с.) протягом її експлуатації під впливом постійного тиску і встановлено залежність, яка графічно зображена на рис. 3.8.

Як видно з рис. 3.8, пропускання води через досліджувану мембрану сприяє поступовому зниженню їх водопроникності. Найбільш інтенсивно зменшення продуктивності мембрани спостерігається протягом 10 – 15 хв. її роботи. Повністю об'ємний потік води крізь мембрани стабілізується після 30 хв. її експлуатації. Відносно зменшення об'ємного потоку води крізь мембрани в цьому випадку становить 11,3%, що свідчить про досить високі механічну стійкість досліджуваних мембран і їхні експлуатаційні характеристики.

Згідно з результатами описаних вище досліджень встановлено склад полімерної композиції (формульовального розчину) для полісульфонових мембран-основ та вибрано технологічно раціональні параметри формування ультрафільтраційних ПС мембран з розчину в ДМАА методом інверсії фаз, наведені у табл. 3.2.

Отже, склад формульовального розчину (% мас.):

- полімер ПС: 22;
- пороутворювач ПЕГ: 18;
- розчинник ДМАА: 60.

Експериментально досліджено вплив відношення компонентів в формульовальному розчині ПС (18, 20, 22 %), ПЕГ₄₀₀ (14, 16, 18%) на об'ємний потік води крізь мембрану та коефіцієнт затримання ПЕГ₃₅₀₀₀ сформованими мембранами. Показано, що розділювальні характеристики сформованих мембран залежать від концентрації розчину полімеру та пороутворювача, тривалості витримки формульовального розчину на повітрі, температури коагуляційної ванни тощо. Встановлено, що найвищим значенням об'ємного потоку води крізь мембрану ($J_v = 263 \text{ л} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$) та коефіцієнтом затримання ПЕГ ($R_{\text{ПЕГ}35000} = 63 \%$) характеризуються мембрани, отримані з розчину ПС із відношенням компонентів ПС : ПЕГ : ДМАА – 22 : 18 : 60 після оптимальної витримки на повітрі – 60 с за температури коагуляційної ванни – 20 - 25 °С. Одержані ПС мембрани характеризуються високою механічною стійкістю, про що свідчить незначне ущільнення пористої структури (11,3%) під впливом робочого тиску. Вивченням впливу якості та природи розчинника на основні характеристики

мембран показано, що заміна розчинника для ПС з ДМАА на ДМФА призводить до формування менш продуктивних мембран ($233 \text{ л} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$) порівняно з мембранами, які одержані з використанням розчинника ДМАА ($263 \text{ л} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$).

Таблиця 3.2

Технологічні параметри формування полісульфонових мембран-основ

Стадія	Параметри технологічного процесу	ПС
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.
Осадження полімерного розчину	температура осаджувальної ванни	20 ± 2°С
	тривалість перебування мембрани в осаджувальній ванні	5 хв.
	склад осаджувальної ванни	H ₂ O _{дист.}
Гідротермічна обробка	тривалість	10 хв.
	температура	60 °С
	склад	H ₂ O _{дист.}

Додавання незначної кількості етилового спирту (осаджувач < 3%) до формувального розчину призводить до зменшення продуктивності мембран практично втричі. Отримані мембрани, сформовані із ПС/ДМАА та ПС/ДМФА розчинів характеризуються досить широким розподілом пор за розмірами, про що свідчить пологий характер кривих молекулярно-масового відсікання. Вивчення структурних характеристик отриманих ПС мембран методом сканувальної електронної мікроскопії показало формування багатоскладової асиметричної морфології мембран з чітко вираженим щільним поверхневим шаром та ділянками макро- і мікропор. Розроблену методику формування мембран

використано як основу для створення мембран із заданими функціональними властивостями методами об'ємного та поверхневого модифікування [232].

3.2. Обґрунтування технології формування мембран на основі флуоровмісних полімерів

Важливим типом серед полімерних мембран є мембрани на основі флуоровмісних полімерів, завдяки їхній фізичній стійкості та хімічній інертності [233]. Мембрани із флуоровмісних полімерів та кополімерів стабільніші у більшості хімічних агентів та середовищ, порівняно з мембранами з інших видів полімерів. Окрім того, вони гідрофобні та стійкі за підвищених температур. Оскільки висока собівартість флуорополімерів обмежує використання мембран, їх застосовують лише в тих процесах, у яких мембрани з інших, менш дорогих матеріалів не задовольнятимуть вимоги експлуатації [234]. За рахунок високої гідрофобності, хімічній та термічній стійкості тефлонові мембрани використовують в мікро-, ультрафільтрації та мембранній дистиляції в агресивних робочих середовищах за підвищених температур. Проте незмочуваність цих мембран водою дещо обмежує їх застосування [235].

Метод інверсії фаз можна використовувати тільки для одержання мембран з флуорополімерів, які добре розчиняються в органічних розчинниках (ацетон, ДМФА, ДМАА). Проте повністю перфторовані полімери, такі як політетрафлуоретилен (ПТФЕ), не відповідають цим вимогам, тому С- F групи в цих полімерах повинні бути заміщені на С- H групи лише частково. То ж, в даній роботі досліджували поширені розчинні флуорополімери, а саме полівініліденфлуорид (ПВДФ) та його кополімери з тетрафлуороетиленом і гексафлуорпропіленом:

- полівініліденфлуорид $[-CH_2-CF_2-]$ – частково фторований полімер, що надає йому, порівняно з іншими фторопластами найвищу міцність та твердість;
- кополімер полівініліденфлуориду з тетрафлуоретиленом $[-CF_2-CF_2-CH_2-CF_2-]_m$ – стійкий до кислот, лугів та окисників, механічно міцний та хімічно стійкий, а вироби з нього щей стійкі до дії бактерій і радіаційного

опромінення, тому згідно з санітарними нормами дозволені для використання в харчовій промисловості, у водопідготовці, для виробів медичного призначення;

- кополімер полівіліденфлуориду з гексафлуорпропіленом $[-CH_2-CF_2-CF_2-CF(CF_3)-]_m$ має характеристики близькі до характеристик кополімеру полівініліденфлуориду з тетрафлуоретиленом.

Основні дослідження були виконані із застосуванням кополімеру полівініліденфлуориду з тетрафлуоретиленом, інші флуорополімери були використані для порівняння.

Завданням цього етапу роботи було розробити основи технології формування вузькопористих (0,2 – 0,6 мкм) флуоровмісних ультрафільтраційних мембран з високою водопроникністю та селективністю, зокрема, визначити оптимальні технологічні параметри процесу формування мембран.

Для отримання мембран з флуорополімерів (ФП), зазвичай, застосовують розчини ФП з концентрацією у межах 12-24 %, як пороутворювачі часто використовують водорозчинні полімери: низькомолекулярний поліетиленгліколь (200-400 Da), гліцерин та полівінілпіролідон [226].

На властивості полімерних мембран, сформованих методом інверсії фаз, суттєво впливає концентрація полімеру у формувальному розчині. Концентровані розчини полімерів являють собою просторову сітку, в якій постійно виникають і руйнуються контакти макромолекул між собою та з молекулами розчинника, і розчин існує до того часу, поки середня тривалість контактів між макромолекулами та молекулами розчинника більша, ніж тривалість контактів полімер-полімер. Можливість створення та час існування взаємних контактів між полімерними ланцюгами зменшуються зі зниженням концентрації полімеру в розчині, тому під час осадження полімеру з менш концентрованого розчину виникає менша кількість центрів структурування і, як наслідок, можна отримати мембрани з більшим розміром пор.

Знаючи, що концентрація полімеру суттєво впливає на пористість отриманих мембран, нами було досліджено об'ємний потік води крізь мембрани, сформовані з розчину кополімеру вініліденфлуориду та тетрафлуоретилену з

концентраціями в діапазоні 13 – 16% [226]. Як видно з графіка, зображеного на рис. 3.9 (а), об'ємний потік води крізь мембрану зменшується зі збільшенням концентрації полімеру у формувальному розчині. З літератури відомо, що тривалість витримування розчину полімеру на повітрі перед осадженням теж суттєво впливає на структуру мембран і, відповідно, на об'ємний потік води крізь мембрану [226]. Залежність об'ємного потоку води крізь мембрану від тривалості витримки формувального розчину на повітрі, що має такий склад: 14 % ФП і ДМФА : Ацетон = 1 : 1, було встановлено експериментально та показано на рис. 3.9 (б). Осадженням розчину полімеру одразу (30 с.) після формування розчину ФП з концентрацією 14%, отримано низькопродуктивну мембрану ($4 \text{ л} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$), що можна пояснити фазовим розпадом із запізненням, внаслідок чого утворюється мембрана з низькою пористістю. У випадку витримування розчину на повітрі перед зануренням в осаджувач на 30 с. довше, ніж у попередньому випадку, на поверхні відлитого розчину, внаслідок випаровування розчинника відбувається ущільнення поверхневого шару за рахунок підвищення концентрації полімеру на межі поділу фаз, що призводить до отримання мембрани з іще нижчою продуктивністю ($2,5 \text{ л} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$).

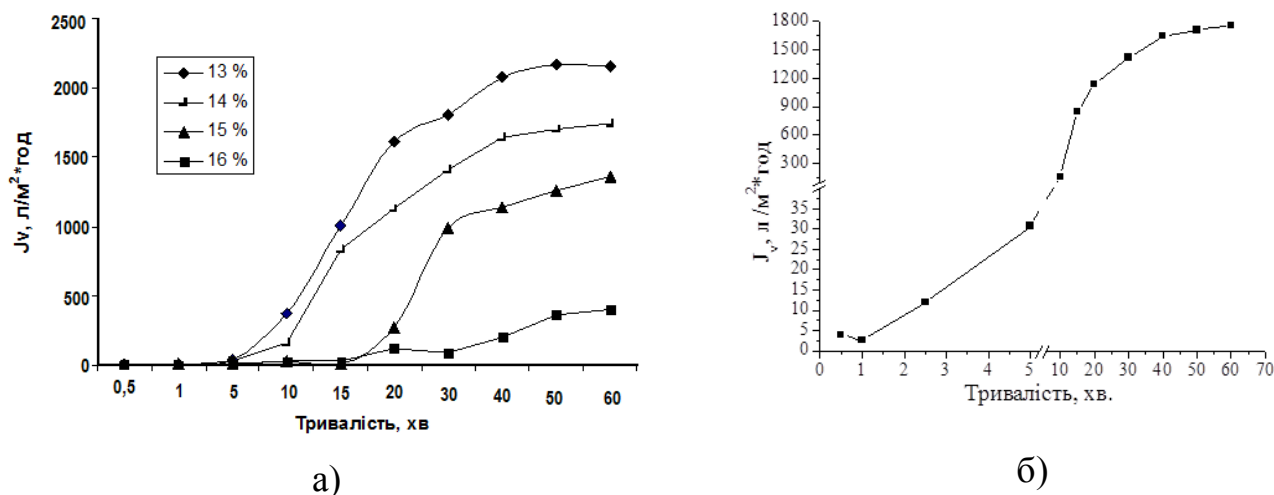


Рис. 3.9 (а, б). Залежність об'ємного потоку води крізь мембрану ($J_v, \text{ л} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$) від тривалості витримування формувальних розчинів із різним вмістом флуорополімеру (а) та від тривалості витримки формувального розчину на повітрі, що має такий склад: 14 % ФП і ДМФА : Ацетон = 1 : 1.

У процесі випаровування розчинника з поверхні розчину полімеру спостерігається розпад гомогенного розчину на дві фази: одна збагачена полімером, друга – розчинником. Чим більша тривалість витримування розчину на повітрі перед зануренням, тим концентрованіший стає розчин, а розчинник, випаровуючись із розчину полімеру, залишає за собою канали, які згодом перетворюються на пори. Чим концентрованішою стає фаза з полімером, тим більшим стає об'єм з розчинником, який після випаровування залишить після себе порожнини. Цим пояснюється збільшення продуктивності мембран залежно від часу витримування розчину на повітрі перед зануренням у воду.

У процесі експлуатації мембран під впливом тиску відбувається ущільнення пористої структури, що сприяє зменшенню об'ємного потоку води крізь мембрану [226].

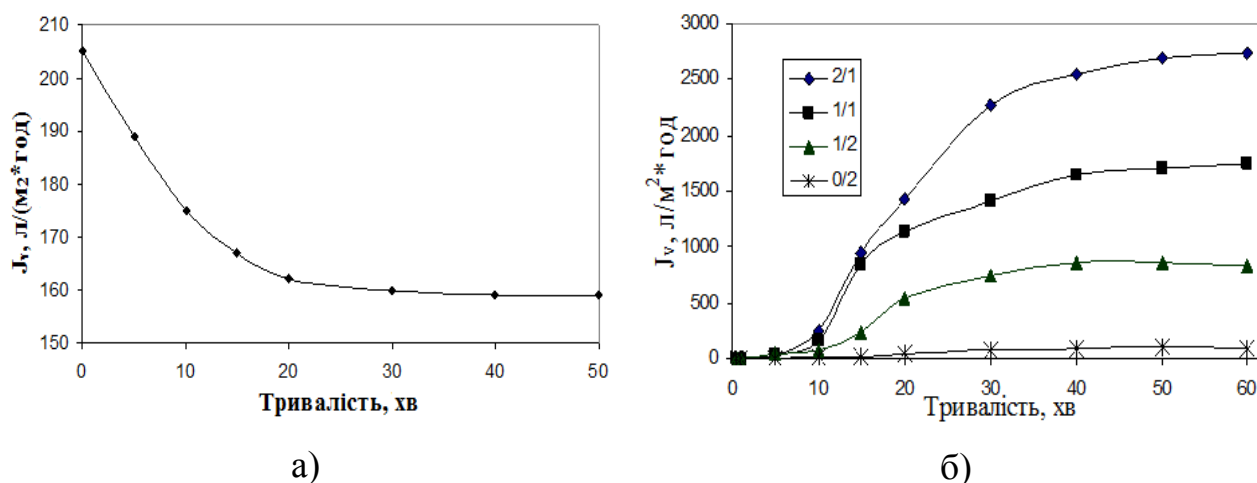


Рис. 3.10 (а, б). Залежність об'ємного потоку води крізь мембрану: а) від тривалості її експлуатації; б) від тривалості витримування формувальних розчинів на повітрі з різним відношенням розчинників (ДМФА : А) та концентрацією ФП 14 %.

Тому важливо було дослідити умови експлуатації і встановити залежність об'ємного потоку води крізь мембрану (відношення компонентів формувального розчину ФП : ДМАА : А = 14 : 43 : 43, $\Delta P = 100$ кПа, тривалість їх витримки на повітрі – 10 хв.) від тривалості її експлуатації за постійного тиску (рис. 3.10 (а)). Як видно з графіка, об'ємний потік води крізь мембрану з тривалістю її експлуатації знижується (рис. 3.10 (а)). Найбільш інтенсивно падіння продуктивності мембрани спостерігається протягом перших 10-15 хв. її роботи. Повністю об'ємний потік води

крізь мембрану стабілізується протягом 30 хв. її експлуатації. Відносне зменшення об'ємного потоку води крізь мембрану становить 22,1%, що свідчить про досить високу механічну стійкість досліджуваних мембран і відповідні їх експлуатаційні характеристики.

У процесі досліджень було встановлено, що ацетон має більшу спорідненість з полімером, ніж ДМФА. Криві на рис. 3.10 (б) підтверджують, що чим більший вміст ацетону в розчині, тим менший об'ємний потік води крізь мембрану (відношення ДМФА : Ацетон = 0 : 2), що можна пояснити дією ацетону як пластифікатора та ущільненням плівки. Диметилформаїд, навпаки, менш споріднений до фторопласту, тому розчини з більшим вмістом ДМФА мають структуру золю, що характеризується дальнім порядком і нещільною структурою, що характерно для мембран з великими порами (відношення 2 : 1). Проте ці мембрани не такі міцні, як ті, що отримані з розчинів ацетону. Щоб досягти компромісу, в подальшому експерименті ми використовували розчини із відношенням ДМФА : Ацетон = 1 : 1.

Структурні особливості отриманих флуоровмісних мембран дослідили методом сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ). На СЕМ мікрофотографіях (рис. 3.11) зображено поверхню та поперечний зріз мембран, одержаних з формувального розчину складу: 14 % ФП, ДМФА : Ацетон = 1 : 1, проте з різною тривалістю випаровування розчинника. Результати дослідження показують, що переважно всі мембрани мають асиметричну структуру. Мембрани, одержані з меншим часом витримування розчину на повітрі (рис. 3.11 (а, б)) мають щільну робочу поверхню та пористу підкладку з порами циліндричної форми. Збільшення тривалості витримування формувального розчину на повітрі призводить до поступового збільшення розміру пор робочого шару, а у нижньому шарі мембрани спостерігається утворення макропор, що підвищують транспортні характеристики мембрани. Подальше збільшення тривалості процесу випаровування розчинника флуоровмісних мембран призводить до утворення симетричних мікрофільтраційних мембран з гранулярною структурою (рис. 3.11 (к, л)).

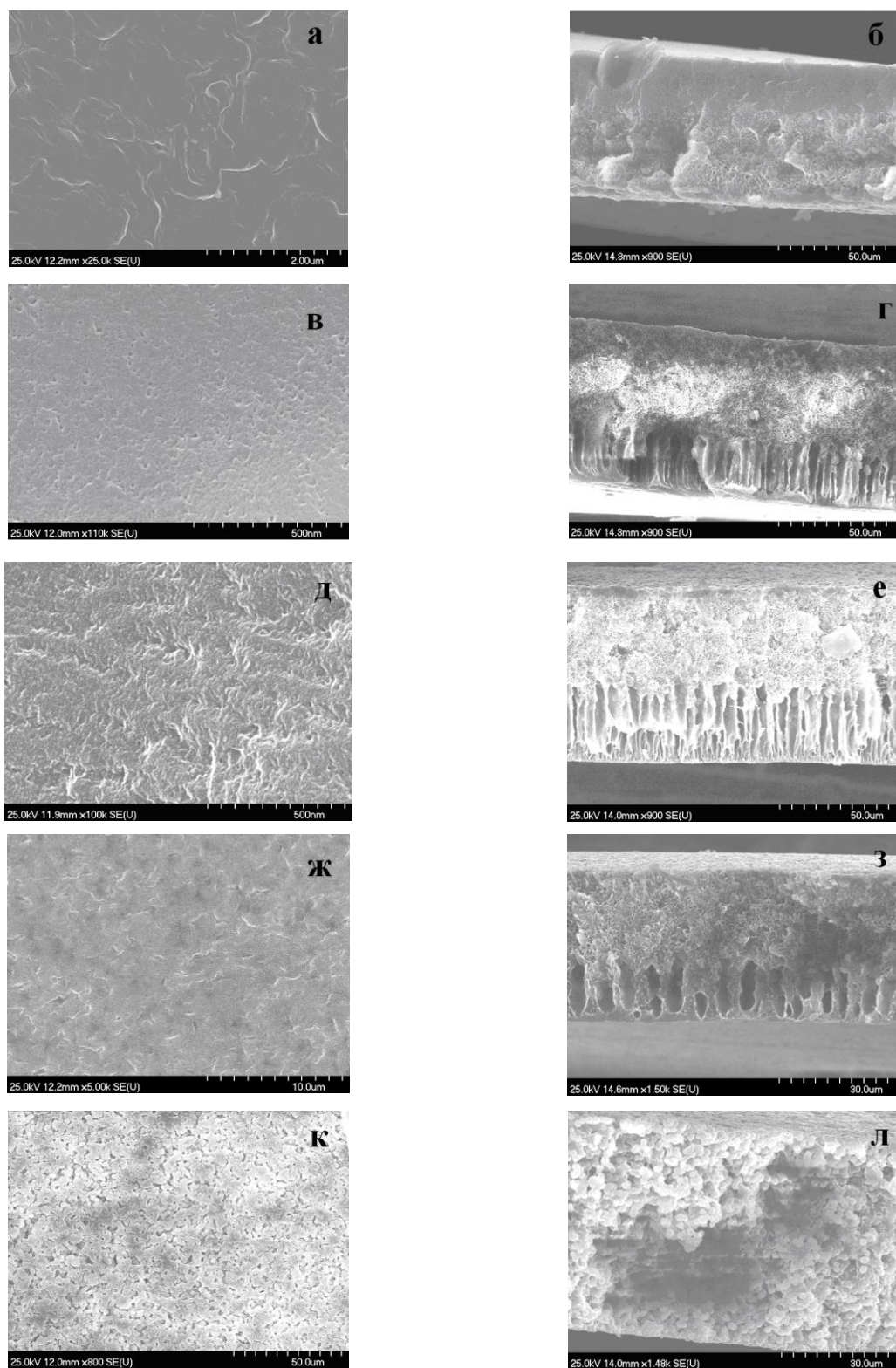


Рис. 3.11. СЕМ мікрофотографії поверхневого шару (зліва) та поперечного зрізу (справа) флуоровмісних мембран (склад формувального розчину: 14 % ФП, ДМФА : Ацетон = 1 : 1: а, б – часом випаровування розчинника 1 хв.; в, г – 5 хв.; д, е – 20 хв.; ж, з – 40 хв.; к, л – 60 хв.)

Під час формування мембран у процесі випаровування відбувається звільнення капілярів від розчинника, з втратою якого зменшується гомогенність

розчину полімеру. Якщо розчинник і полімер можуть необмежено змішуватися, то після утворення гелю розчинник продовжує діяти як пластифікатор, внаслідок чого утворюється щільна плівка. У тих випадках, коли взаємодія полімер – полімер є дуже сильною, утворюється гель з міцним поперечним зшиванням. Пористість такого гелю зберігається до повного випаровування розчинника.

Було досліджено процеси одержання мембран із різних флуоровмісних полімерів, а саме полівініліденфлуориду (ПВДФ), кополімеру полівініліденфлуориду та тетрафлуоретилену (ВДФ-ТФЕ) та кополімеру полівіліденфлуориду та гексафлуорпропілену (ВДФ-ГФП) (табл. 3.3).

Таблиця 3.3

Вибір технологічних параметрів мембран, одержаних із флуоровмісних полімерних композицій методом інверсії фаз

Полімер	№ зр	$C_{\text{полімеру, мас\%}}$	$C_{\text{ДМФА, мас\%}}$	$C_{\text{Ацетон, мас\%}}$	T, хв	$J_v, \text{л} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$	R, %	m, %
ПВДФ	1	14	43	43	1	590	0	12,5
	2	14	43	43	10	1100	0	9,2
	3	16	43	43	1	290	0	16
	4	18	43	43	1	134	26	21
ВДФ-ГФП	5	14	43	43	1	54	21	
	6	14	43	43	5	160	18	19,4
	7	16	43	43	1	21	26	
	8	18	43	43	1	5	28	
ВДФ-ТФЕ	9	13	43	43	10	370	0	16
	10	14	43	43	0	4	33	24
	11	14	43	43	1	2,5	47	24
	12	16	43	43	10	28	35	25
	13	14	43	43	2	12	43	24
	14	14	43	43	5	31	41	24
	15	14	43	43	10	160	40	22,1
	16	14	43	43	60	1700	0	5
	17	14	86	0	2	89	12,3	22
	18	14	86	0	10	975	0	14
	19	14	0	86	10	9,5	20	29
	20	14	29	57	10	68	10	25
	21	14	57	29	10	246	0	16

*Примітка: *T – час випаровування розчинника, хв.;*

t – відносне зменшення об'ємного потоку води крізь мембрану, %.

Згідно з результатами наших досліджень для одержання мембран з регульованими структурою і транспортними характеристиками (об'ємний потік води крізь мембрану і коефіцієнт затримання) найбільш придатним є полімер ВДФ-ТФЕ.

Саме на його основі було одержано більшість флуоровмісних мембран і досліджено їхні основні властивості та визначено експлуатаційні характеристики. Мембрани, одержані із ВДФ-ТФЕ, мають більший об'ємний потік води крізь мембрану у порівнянні з ВДФ-ГФП, а також мають кращу коефіцієнт затримання щодо ПЕГ₃₅₀₀₀ у порівнянні з ПВДФ мембранами.

Встановлено, що зменшення концентрації ФП у формувальному розчині призводить до утворення високопродуктивних мікрофільтраційних мембран, натомість високі концентрації ФП у формувальних розчинах зумовлюють утворення дрібнопористих ультрафільтраційних мембран.

Якщо як розчинник використовувати ацетон, то в результаті утворюються щільні мембрани (зразок № 19); мембрани одержані з формувального розчину, в якому ацетону було в два рази більше, ніж ДМФА, також мають нижчий об'ємний потік води крізь мембрану (зразок № 20) у порівнянні з іншими мембранами, одержаними за таких самих умов. Зменшення вмісту ацетону у формувальній суміші призводить до утворення мембран із більшим розміром пор (зразки № 17 і № 21). Також встановлено, що залежно від тривалості витримування на повітрі, можна одержати як дрібнопористі ультрафільтраційні, так і широкопористі мікрофільтраційні мембрани з продуктивністю в межах $2,5 - 1700 \text{ л} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$ (зразки № 11 і № 16).

Як результат розроблено методику формування флуоровмісних мембран-основ із розчинів ДМФА і ацетону методом інверсії фаз і вибрано технологічно раціональні параметри, наведені у табл. 3.4.

Таблиця 3.4

Параметри технологічного процесу формування мембран-основ

Стадія	Параметри технологічного процесу	Флуоровмісні полімери		
		ПВДФ	ВДФ-ТФЕ	ВДФ-ГФП
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	10 хв.	10 хв.	5 хв.
	Осадження полімерного розчину	температура осаджувальної ванни	20 ± 2°С	
тривалість перебування мембрани в осаджувальній ванні		20 хв.	20 хв.	10 хв.
склад осаджувальної ванни		Н ₂ Одист.		
Гідротермічна обробка	тривалість	-	-	-
	температура	-	-	-
	склад	Н ₂ Одист.		

Для подальших досліджень використовували мембрани, сформовані з полімерного розчину ФП : ДМФА : А = 14 : 43 : 43, тривалість їх витримування на

повітрі – 10 хв. (зразок № 15). Ці мембрани мають об’ємний потік води крізь мембрану – $J_v = 160 \text{ л} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$ при $\Delta P = 100 \text{ кПа}$ та коефіцієнт затримання – $R_{\text{ПЕГ35000}} = 40 \%$. Їх використовували як основу для створення мембран з функціональними властивостями [236].

3.3. Розроблення технології формування мембран на основі поліакрилонітрилу

Одним із поширених і перспективних для мембран полімерів є поліакрилонітрил (ПАН) тому, що він має високу стійкість до температури та розчинників, стійкий до дії водно-масляних емульсій, колоїдного заліза, інертний до біологічних середовищ та атмосфери, стійкий до радіації, здатний легко активуватися при опроміненні, середньо гідрофільний, має хороші характеристики для ультрафільтрації, нанофільтрації, мікрофільтрації водних розчинів, а також навіть первапорації. Проте, мембрани з ПАН менш стійкі до дії сильних кислот і лугів, що вимагає від технології підтримування значення рН в діапазоні 6-8. Ще однією вадою ПАН поверхні є ламкість після висихання, оскільки волога виконує роль пластифікатора. Недостатня гідрофільність викликає швидке забруднення мембран біологічними об’єктами та бактеріями, низька гемосумісність та висока спорідненість до поверхні клітин крові та тканин, що може викликати імунореакції, обмежують використання ПАН мембран для процесів фільтрації біологічних об’єктів, зокрема гемодіалізі [237].

Для одержання мембран з оптимальними транспортними показниками важливо експериментально підібрати відношення поліакрилонітрилу (ПАН) і розчинника, а також дослідити вплив введених у композицію наповнювачів на транспортні та експлуатаційні характеристики мембран.

Інструментом дослідження фазового стану та механізму коагуляції трикомпонентної системи є фазова діаграма, яка складається з води, розчинника і полімерних композицій за заданого тиску і температур (рис. 3. 12).

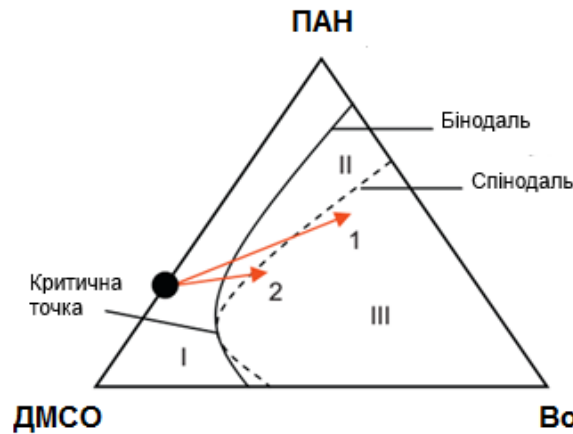


Рис. 3.12. Діаграма фазового стану та механізму коагуляції трикомпонентної системи вода : ДМСО : ПАН.

Фазова діаграма має три зони: однофазова зона (I), мета-стабільна зона (II) і двофазова зона (III). Однофазова і метастабільна зони розділені бінодаллю або поділом фаз рідина-рідина. Спінодаль – крива, що розділяє мета-стабільну і двофазову зони. Точка перетину бінодалі та спінодалі називається критичною точкою, з якої починається поділ фаз. Бінодаль можна отримати додаванням осаджувача у процесі титрування розчину полімеру (результат – помутніння) або розрахувати її через термодинамічну модель полімерних розчинів, наприклад, модель Флорі-Хагінс. Спінодальну криву можна розрахувати, тільки використовуючи термодинамічні моделі [237].

Осадження ПАН в холодній ванні відбувається згідно з наведеною діаграмою: із затримкою (вектор 1) і миттєве (вектор 2) осаджування в теплій ванні під час формування мембрани. Під час процесу інверсії фаз у систему розчинник-полімер додають воду і в системі виникає термодинамічна нестійкість, яка відокремлює її (систему) в полімерно насичену фазу (матрицю мембрани) та полімерно ненасичену фазу (пору). Концентрацію полімеру у початковому розчині (C_p) і в критичній точці (C_c) визначають завдяки коагуляції. Коли $C_p = C_c$ відбувається зародження і зростання пори з полімером збагаченої фази ($C_p < C_c$) або з ненасиченої полімером фази ($C_p > C_c$). За таким механізмом утворюються сферичні пори (губчасті структури). Досліджено поведінку трифазових систем вода : ДМСО : ПАН, значення C_c становить близько 5 %.

Оскільки значення S_p в нашій системі становить 20 %, то процес утворення пори відбувається у ненасиченій полімерній фазі. Коли утворення пористої структури є домінуючим, розподіл фаз відбувається через зони метастабільної фази, як показано на рис. 3.12 векторами 1 і 2. У холодній ванні коагуляція відбувається повільно або із затримкою, тобто згортання проходить більшу відстань у метастабільній зоні, завдяки чому збільшується щільність зародків. Вектор 1 на фазовій діаграмі стосується ПАН першої фазової частини розділення. Крім того, концентрація полімеру в збагаченій полімерній фазі поступово збільшується. Це фіксує стан коагулюючої матриці та припиняє ріст пори. І навпаки, в теплій ванні поділ фаз швидко перетинається метастабільною зоною (миттєве осаджування). Ядра полімерної не збагаченої фази мають мало часу для росту і щільність нуклеації менша, ніж у холодній ванні. Однак, у зв'язку з проникненням нерозчинної речовини в коагулюючі ланки, ненасичена полімерна фаза може рости і збільшувати розмір пор. Вектор 2 на рис. 3.12 описує інший тип коагуляції.

Для отримання мембран із ПАН, зазвичай, застосовують розчин ПАН з концентрацією у межах 12-14 % [227]. Вплив молекулярної маси полімеру полягає в тому, що мембрани з ПАН, сформовані з розчинів з однаковою масовою часткою полімеру, але різними його молекулярними масами (70 000 та 400 000), мали однаковий cut-off, але об'ємний потік води крізь мембрану з ПАН-70 000 була вдвічі вищою [227]. У процесі формування мембран із ПАН як пороутворювачі часто використовують полівінілпіролідон, поліетиленгліколі [227].

Було досліджено об'ємний потік води крізь мембрану і коефіцієнт затримання мембран, сформованих з розчину ПАН з концентраціями в діапазоні 10 – 15 % та пороутворювачем ПЕГ400 (табл. 3.5). Зі збільшенням концентрації ПАН у формувальному розчині відбувається зменшення об'ємного потоку води крізь мембрани та збільшення коефіцієнта затримання ПЕГ35000 сформованих мембран.

Таблиця 3.5

Залежність об'ємного потоку води крізь мембрану і коефіцієнта затримання ПЕГ₃₅₀₀₀ мембранами від складу формувальної композиції

Вміст ПАН у формувальному розчині, С, %	Вміст ПЕГ у формувальному розчині, С, %	Об'ємний потік води крізь мембрану, J_v , л · м ⁻² · год ⁻¹	Коефіцієнт затримання, $R_{\text{ПЕГ35000}}$, %
10	0	1592	0
	5	1645	0
12	0	213	1
	5	375	0
14	0	130	11
	5	177	1
15	0	-	-
	1	-	-

Примітка: $\Delta P = 100$ кПа, температура коагуляційної ванни $t = 22 \pm 2^\circ\text{C}$, тривалість витримання формувального розчину на повітрі – 60 с.

Внаслідок введення ПЕГ як пороутворювача коефіцієнт затримання мембран значно знижується, а об'ємний потік води крізь мембрану майже не змінюється, що підтверджує той факт, що мембрани ПАН, одержані методом інверсії фаз, є досить пористими, і використання додаткових пороутворювачів є необов'язковим. З розчину 15% ПАН сформувати мембрану методом витягування плівки полімеру не вдалося через високу в'язкість розчину. Найвищим коефіцієнтом затримання ПЕГ характеризується мембрана, отримана з розчину ПАН з відношенням компонентів ПАН : ДМФА = 14 : 86 без пороутворювача. Тому подальші дослідження виконували, використовуючи мембрани з такими параметрами – $J_v = 177$ л · м⁻² · год⁻¹, $R_{\text{ПЕГ35000}} = 11\%$.

Результати дослідження впливу тривалості витримання на повітрі формувального розчину з відношенням компонентів ПАН : ДМФА = 14 : 86; $\Delta P = 100$ кПа, $t = 22 \pm 2^\circ\text{C}$ відображені на рис. 3.13. У результаті чого відбувається часткове випаровування розчинника з поверхні полімерного розчину, на коефіцієнт затримання сформованих мембран свідчать, що

витримування розчину протягом 60 с. є достатнім для досягнення мембраною максимального коефіцієнта затримання ПЕГ₃₅₀₀₀.

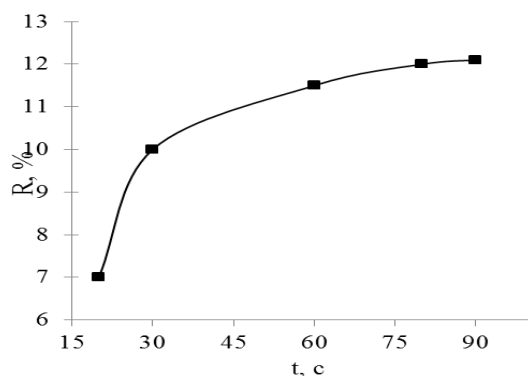


Рис. 3.13. Залежність коефіцієнта затримання ПЕГ₃₅₀₀₀ мембранами від тривалості витримування формульованого розчину на повітрі (τ, с).

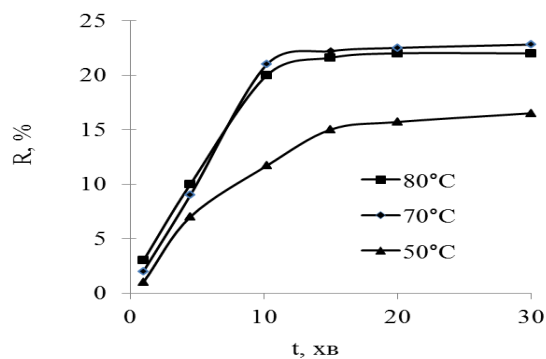


Рис. 3.14. Залежність коефіцієнта затримання (R, %) мембранами від тривалості гідротермічної обробки (t, хв.) за 80 °C, 70 °C, 50 °C.

Як осаджувач використали дистильовану воду за 20 °C та отримали пористу мембрану для ультрафільтрації способом миттєвого фазового розділення, що пов'язано із високою спорідненістю ДМФА і води.

Про кількісні значення продуктивності мембран ПАН свідчать результати досліджених селективності (по ПЕГ) та об'ємного потоку води крізь мембрану. Коефіцієнт затримання мембран ПАН по ПЕГ₃₅₀₀₀ становить всього 3-11%.

Дослідження впливу гідротермічної обробки поліакрилонітрильних мембран на їхню коефіцієнт затримання здійснювали за різних температур – 50°C, 70°C, 80°C. Криві на рис. 3.14 демонструють (ПАН : ДМФА = 14 : 86, 60 с.), що коефіцієнт затримання мембрани підвищується до 20% внаслідок витримування мембрани у дистильованій воді при 70°C протягом 10 хв.

Одержані результати свідчать, що в мембрані, отриманій методом осадження, відбувається «відпускання» або релаксування ланцюгів, наслідком чого є зменшення розміру пор у мембрані [227].

Структура та властивості мембран (відношення компонентів формульованого розчину ПАН : ДМФА = 14 : 86; тривалість витримування на повітрі 60 с.) залежать також від температури коагуляційної ванни (рис. 3.15), яка впливає на

швидкість дифузії розчинника та осаджувача, а отже і на швидкість фазового розділення полімерного розчину. Так, підвищення температури осаджувальної ванни від 8 до 25 °С призводить до збільшення продуктивності ПАН мембран від 48 до 276 л·м⁻²·год⁻¹, відповідно, а коефіцієнт затримання ПЕГ₃₅₀₀₀ (2) зменшується від 67 % до 0%. Отримані результати свідчать, що з підвищенням температури коагуляційної ванни утворюються мембрани з більшим діаметром пор. Природа розчинника також суттєво впливає на структуру та характеристики мембран (рис. 3.16). Заміна розчинника ДМФА в формульованому розчині ПАН на ДМСО призводить до формування більш продуктивних мембран. Так, використання розчинника ДМСО для мембран із концентрацією ПАН 14% сприяє збільшенню об'ємного потоку від 181 л·м⁻²·год⁻¹ до 580 л·м⁻²·год⁻¹. Крім того, показано, що вплив розчинника, який використовується для приготування формульованого розчину, послаблюється зі збільшенням концентрації ПАН. Подібна залежність підтверджується і для інших розчинників, зокрема ДМАА та н-метил-2-піролідону – об'ємний потік води зменшується зі зміною розчинника у наступному порядку: ДМСО > НМП > ДМАА > ДМФА [227].

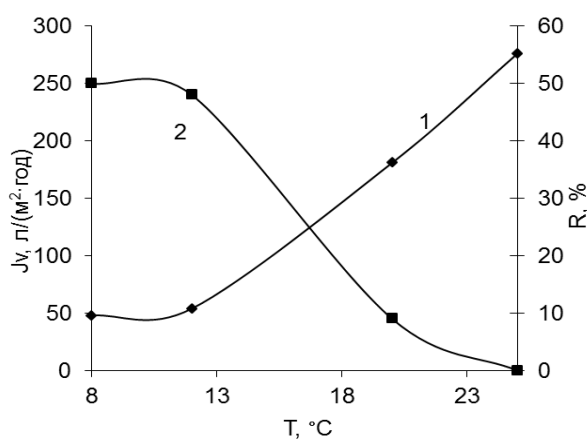


Рис. 3.15. Залежність об'ємного потоку води (1) і коефіцієнта затримання (2) ПАН мембран від температури коагуляційної ванни (T, °C).

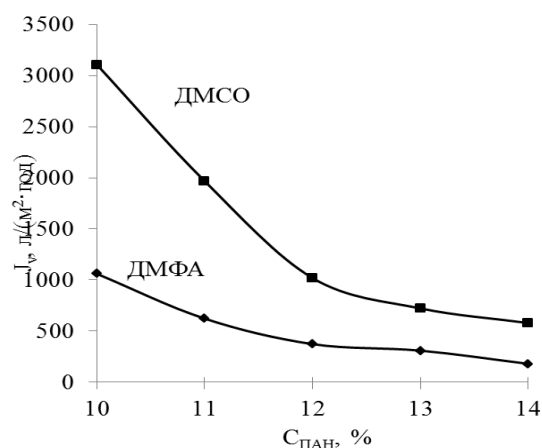


Рис. 3.16. Залежність об'ємного потоку води крізь ПАН мембрани різного складу, від природи використаного розчинника (ДМФА і ДМСО).

Встановлення залежності об'ємного потоку води та коефіцієнта затримання ПЕГ₃₅₀₀₀ сформованої поліакрилонітрильної мембрани від робочого тиску рис. 3.17 свідчить (відношення компонентів формульованого розчину

ПАН : ДМФА = 14 : 86, тривалість витримування на повітрі 60 с.), що з підвищенням тиску об'ємний потік води крізь мембрану істотно зростає, а коефіцієнт затримання ПЕГ 35000 зменшується.

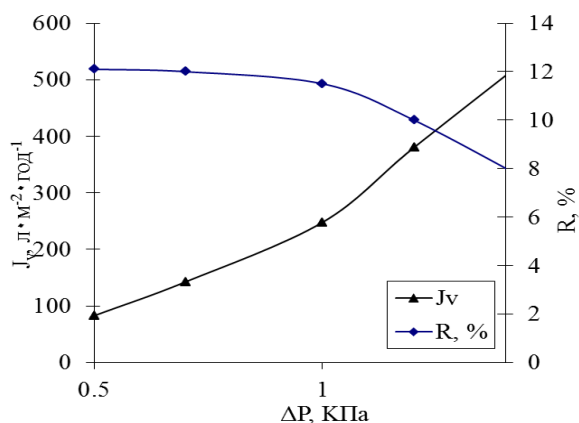


Рис. 3.17. Залежність величини об'ємного потоку води крізь поліакрилонітрильну мембрану та селективності (R, %) від робочого тиску (ΔP, КПа).

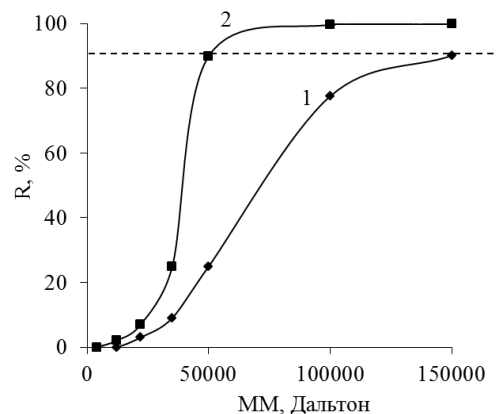


Рис. 3.18. Криві молекулярно-масового відсікання ПЕГ різної молекулярної маси мембранами (1 - без гідротермічної обробки, 2 - з гідротермічною обробкою).

На основі результатів визначення коефіцієнтів затримання ПЕГ різної молекулярної маси з їхніх водних розчинів сформованими мембранами були побудовані криві молекулярно-масового затримання, які дозволили визначити значення cut-off мембран (рис. 3.18). Отримані мембрани, сформовані із розчинів ПАН 14% в ДМФА без гідротермічної обробки (1), характеризуються широким розподілом пор за розміром, про що свідчить діапазон молекулярно-масового затримання між мінімальною молекулярною масою калібранта до молекулярно-масового затримання мембран – 150 kDa. Мембранам (з відпалюванням) характерний вузький розподіл пор за розміром і cut-off мембрани (2) становить 50 kDa (рис. 3.18).

Структурні характеристики отриманих ультрафільтраційних ПАН мембран досліджували методом сканувальної електронної мікроскопії, СЕМ, а висновки щодо розміру пор зробили за результатами визначення коефіцієнта затримання стандартних речовин калібрантів, зокрема, ПЕГ різних молекулярних мас [227].

На мікрофотографіях (рис. 3.19) чітко видно щільний поверхневий шар і ділянки макропорожнин і мікропор, що свідчить про створення багатоскладової асиметричної структури ПАН мембран [227].

Структура одержаних мембран залежить від швидкості фазового розділення під час осадження плівки, яка визначається складом і температурою коагуляційної ванни. При низьких температурах або наявності в осаджувальній ванні розчинника плівка формується повільно та утворюється щільна структура мембрани без пор. Об'ємний потік крізь таку мембрану $48 \text{ л} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$, а коефіцієнт затримання становить 67 %. З підвищенням температури ванни від 14 до 25 °С та видаленням із ванни розчинника, формується губчаста структура мембрани з широкими порами, яка має такі характеристики: $J_v = 276 \text{ л} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$, $R = 0\%$. Така зміна структури селективного шару (звуження пор) полімерної ПАН мембрани сприяє зменшенню продуктивності мембрани за водою та збільшенню коефіцієнта затримання мембраною ПЕГ 35000 [238].

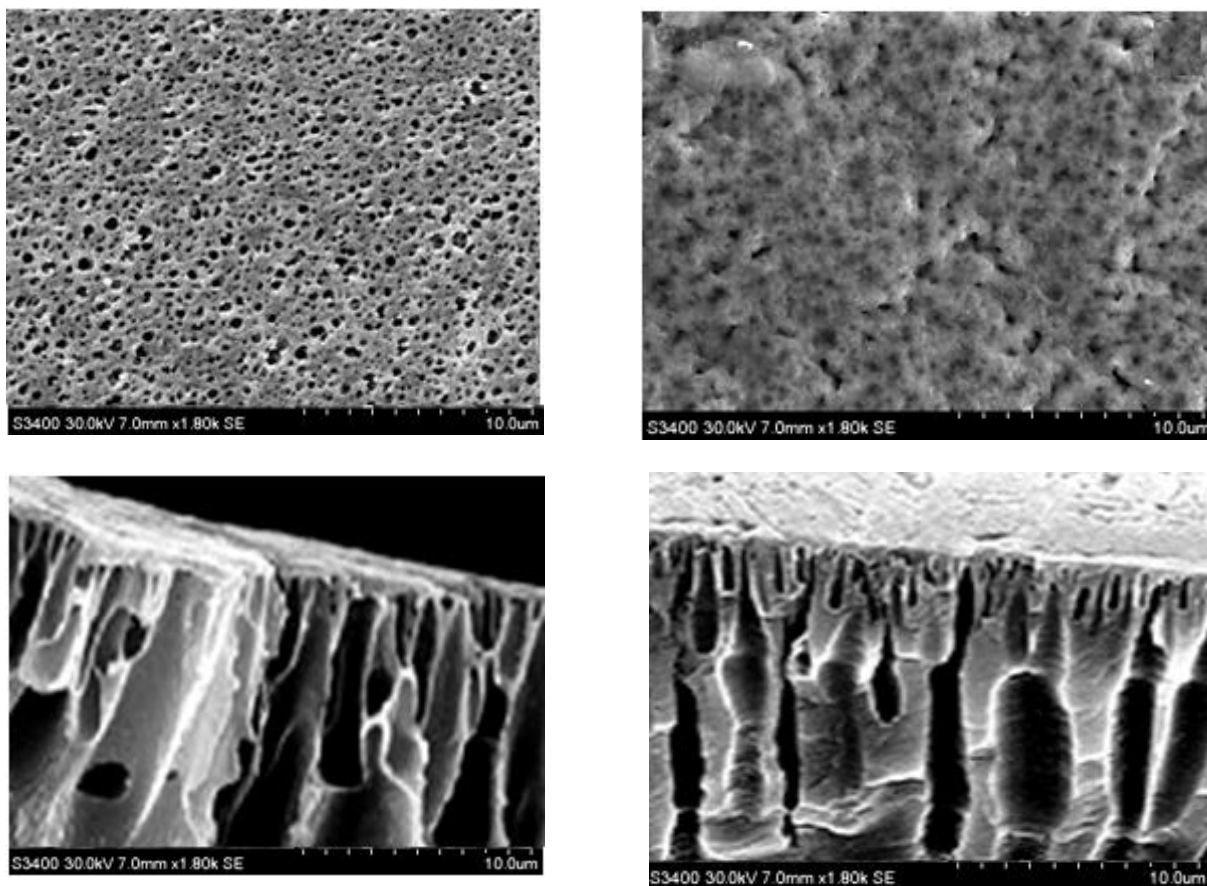


Рис. 3.19. СЕМ мікрофотографії поверхні (1, 2) та зрізу (3, 4) ПАН мембрани, збільшення в 2000 раз (1,3 і 2,4 час випаровування, відповідно 0 с, 90 с.).

Отже, розроблено методику формування ультрафільтраційних ПАН мембран із розчинів в ДМФА методом інверсії фаз і підібрано технологічно раціональні параметри формування ПАН мембран-основ, які наведені у табл. 3.6.

Таблиця 3.6

Параметри технологічного процесу формування ПАН мембран-основ

Стадія	Параметри технологічного процесу	ПАН
Приготування формувної 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.
Осадження полімерного розчину	температура осаджувальної ванни	20 ± 2°С
	тривалість перебування мембрани в осаджувальній ванні	5 хв.
	склад осаджувальної ванни	H ₂ O _{дист.}
Гідротермічна обробка	тривалість	10 хв.
	температура	70 °С
	склад	H ₂ O _{дист.}

Розроблений метод формування мембран з cut-off 150 000 використано як основу для створення мембран з функціональними властивостями внаслідок їх об'ємного та поверхневого модифікування.

Однак, отримані мембрани мають низький коефіцієнт затримання ПЕГ ($J_v = 177 \text{ л} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$, $R_{\text{ПЕГ}} = 11 \%$), і слабо гідрофільну поверхню, що може призвести до їх швидкого забруднення, часті регенерації та погіршення властивостей мембрани [238].

3.4. Вибір сформованих мембран-основ для модифікування

На підставі комплексу експериментальних досліджень за оптимальними показниками експлуатаційних характеристик було обґрунтовано технологічно раціональні параметри формування мембран-основ. Окрім того, вибрано склад полімерних композицій мембран-основ для подальшого модифікування (табл. 3.7 і 3.8).

Таблиця 3.7

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	-	-	-	-

Таблиця 3.8

Транспортні характеристики сформованих мембран-основ

	ПС	ПВДФ	ВДФ-ТФЕ	ВДФ-ГФП	ПАН
$J_v, \text{ л} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$	263 ± 20	1100 ± 200	160 ± 20	160 ± 20	177 ± 20
$R_{\text{ПЕГ}35000}, \%$	63 ± 3	0	$40 \pm 5\%$	18 ± 2	11 ± 2

Отже, 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.

РОЗДІЛ 4

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

Створення полімерних мембран із заданими функціональними властивостями, модифікуванням їх різними способами, дасть змогу значно розширити їх застосування, бо наявні на поверхні полімерних мембран функціональні групи надаватимуть їм додаткові властивості: гідрофільність, бактерицидність, рН-чутливість, селективну провідність йонів тощо [239].

Модифікування полімерних мембран можна проводити за різними технологічними схемами, проте їх поділяють на три типи. Перший – одержання нових видів мембран з нових матеріалів, створених на основі вже існуючих полімерів для формування мембран (синтез кополімерів). Другий – введення у формувальну суміш допоміжних речовин: пороутворювачів, наповнювачів, низькомолекулярних полімерів, наночастинок оксидів металів, які при одержанні мембран будуть зафіксовані у матриці мембрани, надаючи їм додаткових функціональних властивостей. Третім методом одержання нових мембран, є модифікування поверхні вже сформованих полімерних мембран [240].

Встановлення технологічних параметрів необхідно для одержання полімерних мембран із заданими функціональними властивостями додаванням відповідних наповнювачів і дослідити їх вплив на транспортні та експлуатаційні характеристики сформованих мембран.

У цьому розділі викладено результати дослідження фазоінверсійного методу одержання нових мембран із поліпшеними властивостями, введенням у формувальний розчин функціональних добавок. Схема об'ємного модифікування мембран за допомогою введення у формувальний розчин функціональних добавок представлена на рис.4.1.

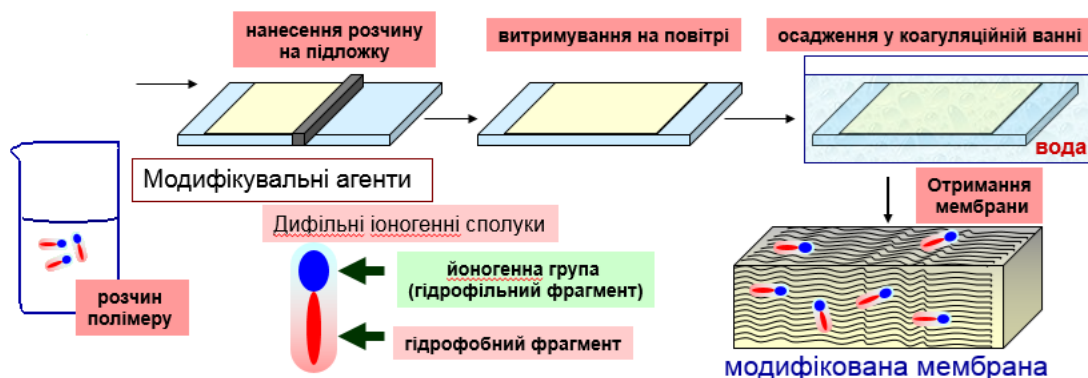


Рис. 4.1. Схема об'ємного модифікування мембран за допомогою введення у формувальний розчин функціональних добавок.

Щоб одержати мембрани із заданими функціональними властивостями: з регульованими зарядом, гідрофільністю, що надасть 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: гуанідинієвими, піридинієвими, сульфатними та олігоетер-гуанідинієвими комплексами з металом (Cu^{2+} або Ag^+).

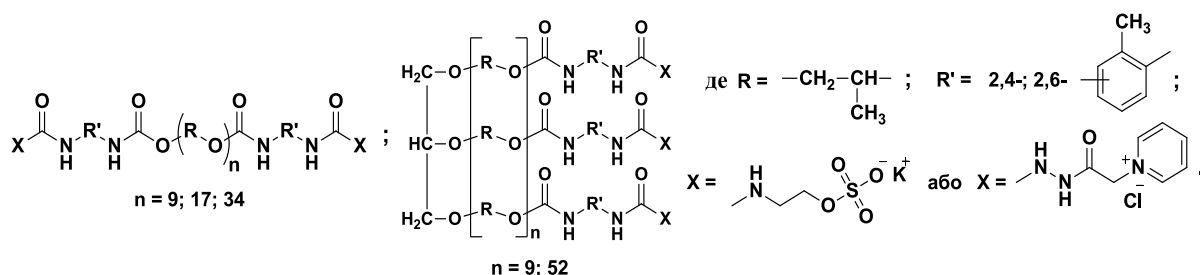
4.1. Основи технології одержання полісульфонових мембран за допомогою об'ємного модифікування

Для одержання модифікованих полісульфонових мембран із заданими функціональними властивостями використовували склад формувального розчину та технологічні параметри, що були встановлені в розділі 3.1. раціональні технологічні представлені в таблиці 3.2.

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

Щоб надати мембрані позитивний або негативний заряд, до формувального розчину на основі полісульфону додавали заряджені (йоногенні) олігомерні сполуки (ЗОС) – олігоуретансемикарбазиди [241], які мають гнучкі гідрофобні олігооксипропіленові ланцюги різної молекулярної маси, на кінцях яких розміщені

жорсткі блоки з катіонними піридиній хлоридними групами $-N^+C_5H_5$ (Cl^-) або аніонними сульфатними групами $-OSO_3^-K^+$.



Формування полісульфонових мембран проводили з полімерної композиції з таким відношенням ПС : ПЕГ : (ДМАА-Х) : Х = 22 : 18 : (60-Х) : Х (мас. %), а Х – концентрація ЗОС, яку змінювали від 0,1 до 3 мас. %. Експериментально встановлено, щоб сформувати ультрафільтраційні мембрани 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 [230, 242]. Характеристики ЗОС і модифікованих ними мембран представлено у табл. 4.1. (* сполуки розгалуженої будови).

Таблиця 4.1.

Характеристики ЗОС і модифікованих ними мембран

Сполука	Йоногенна група	n	ММ олігомера або його ланки	Вміст йоногенних груп, %	Характеристики мембран				
					$\varphi, ^\circ$	$\xi, мВ$	T_c	$T_{5\%}$	$\sigma, МПа$
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 ₅ H ₅ Cl ⁻	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 ₅ H ₅ Cl ⁻	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

Як свідчать дані табл. 4.2, оптимальним щодо отримання ультрафільтраційних мембрани, є вміст 1 мас. % ЗОС. Більш високі концентрації ЗОС у формувальній композиції призводять до утворення мікрофільтраційних мембран (низька затримувальна здатність, висока водопроникність), а концентрації більші 2,5 мас. % - зумовлюють утворення дефектних мембран [230].

Таблиця 4.2.

Водопроникність $J_v, \frac{\text{л}}{\text{м}^2 \times \text{год}}$ крізь мембрану від вмісту ЗОС в формувальній композиції ПС:ПЕГ:ДМАА - 22:18:60

С _{зос} , мас %	$J_v, \frac{\text{л}}{\text{м}^2 \times \text{год}}$									
	Мембрана									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	263									
0,1	360	320	297	345	276	357	302	286	376	269
0,5	599	428	392	559	357	527	366	337	403	295
1	895	576	425	729	405	828	525	369	694	330
2	1783	1266	1175	1490	991	1888	1355	1290	1498	1090
2,5	2100	2090	1780	2120	1820	2071	2176	1893	2300	1867
3	_*	_*	_*	_*	_*	_*	_*	_*	_*	_*

* - дефектна мембрана.

Введення ЗОС до складу формувальної композиції приводить до суттєвої гідрофілізації поверхні мембран в порівнянні з мембраною без ЗОС і відбувається суттєве зменшення крайових кутів змочування поверхні отриманих мембран водою наведені на табл. 4.1.

Формування мембран із введеним олігомером приводить до зміни їх поверхневого заряду та продуктивності, що, підтверджує суттєвий вплив ЗОС на характеристики мембран. Результати вимірювань ξ потенціалу поверхні отриманих мембран та їх продуктивність представлені на рис. 4.1. З даних одержаних в результаті вимірювання ξ – потенціалу поверхні мембрани, видно, що відбувається зміна електроповерхневих властивостей сформованих мембран із введеною відповідною ЗОС щодо мембран без ЗОС [230, 242].

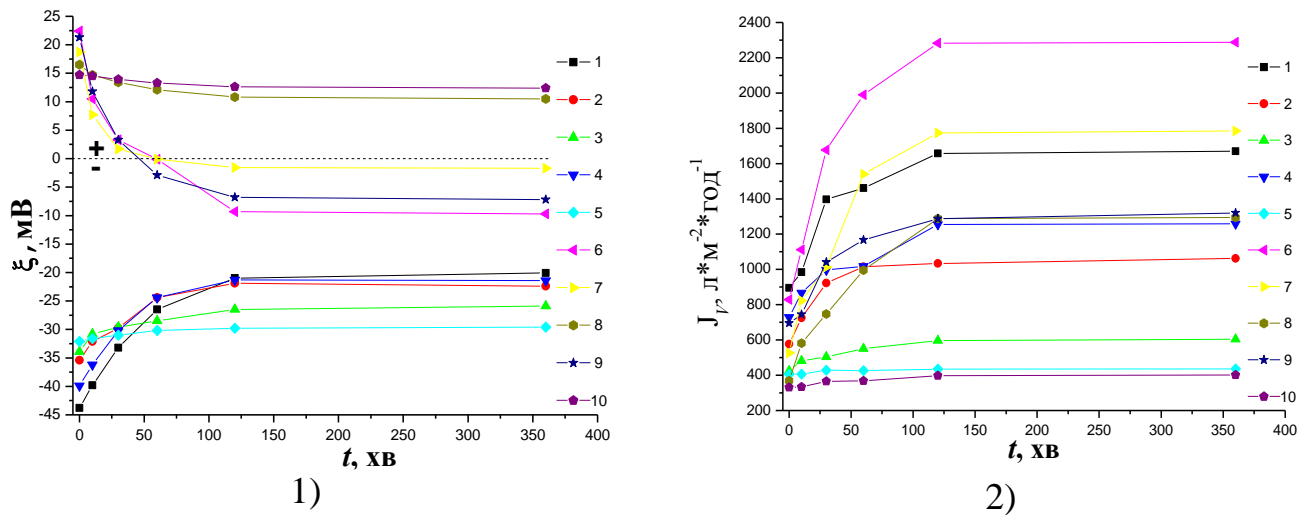


Рис. 4.1. Залежність ξ потенціалу поверхні (1) мембран (ξ , мВ) та об'ємного потоку води крізь мембрану (2) від тривалості їх експлуатації. * ξ потенціали мембрани сформованої без додавання ЗОС становить $-18,1 \pm 0,2$ мВ. Продуктивність немодифікованої мембрани $263,2 \text{ л} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$.

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. 4.3).

Таблиця 4.3.

Селективність отриманих мембран відносно розчинів речовин різної природи

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.

Після 6 год. роботи мембрани (пропускання деіонізованої води) спостерігається зміна заряду поверхні мембрани, що можна пояснити частковим вимиванням олігомеру із мембрани. Найменше до вимивання схильні мембрани сформовані додаванням у формувальну суміш сполук 5 та 10, що пояснюється найвищою молекулярною масою даних сполук та їх структурою [230, 232, 242].

Таблиця 4.4.

Залежність водопроникності мембрани від терміну їх експлуатації

Сполука	$J_v, \frac{л}{м^2 \times год}$					
	t, хв.					
	0	10	30	60	120	360
0*	263					
1	895,3	984,6	1397,2	1461,3	1657,3	1669,4
2	576,6	724,6	922,5	1014,9	1033,6	1062,3
3	425,1	482,2	503,4	551,2	596,8	604,5
4	729,3	867,2	997,1	1017,2	1255,1	1259,2
5	405,5	406,1	428,8	426,5	435,1	436,4
6	828,2	1111,3	1677,2	1989,4	2283,1	2287,2
7	525,5	822,1	1013,2	1540,2	1774,2	1785,4
8	369,1	582,1	747,2	995,6	1288,3	1294,6
9	694,8	744,3	1041,1	1167,5	1287,2	1320,4
10	330,7	333,2	366,1	368,0	397,2	401,5

*0-початкова мембрана

Як видно з результатів представлених у табл. 4.4 найменше до вимивання схильні мембрани з додаванням олігомерів 5 та 10 [242].

Про розмір пор ультрафільтраційної мембрани судили з результатів вимірювань коефіцієнтів затримання стандартних речовин-калібрів [225], зокрема, ПЕГ різних молекулярних мас. На основі досліджень коефіцієнтів затримання різних фракцій ПЕГ із їх водних розчинів отриманими мембранами були побудовані криві молекулярно-масового затримання, які дозволили визначити значення Cut-off (рис. 4.2.), а також оцінити їх розподіл пор за розміром.

Було виявлено (рис. 4.2.), що отримані модифіковані мембрани характеризуються більш вузьким розподілом пор за розміром у порівнянні з не модифікованою мембраною, про що свідчить діапазон молекулярно-масового відсікання між мінімальною ММ калібранта до ММ Cut-off мембран. При цьому Cut-off отриманих мембран несуттєво змінився (Cut-off (0) – 55 kDa, (1) – 60 kDa і (2) – 50 kDa).

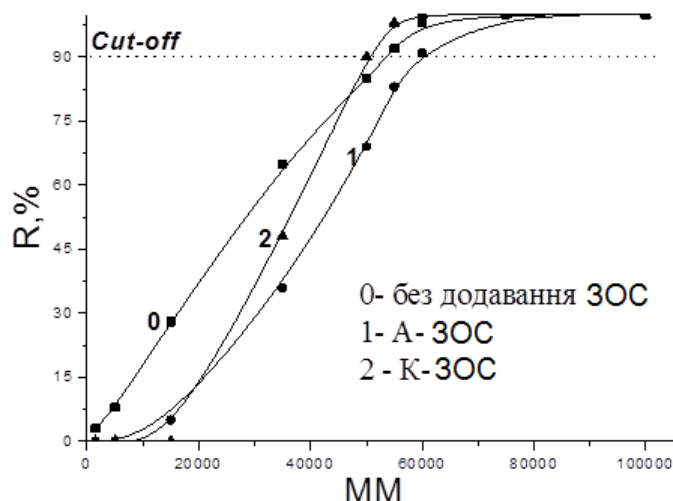
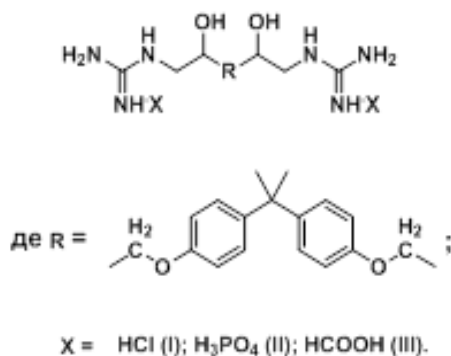


Рис. 4.2. Криві молекулярно-масового відсікання ПЕГ мембранами.

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 [230, 232, 242, 243].

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

Гуанідиновмісні поверхнево-активних речовин завдяки своїй дифільній молекулярній структурі, здатні концентруватися на поверхні бактеріальної клітини, що приводить до її перезарядки або створення надлишкового поверхневого заряду. Внаслідок цього відбувається екстрагування вмісту клітини, денатурація білку і, як результат, пригнічення чи загибель мікроорганізму. Саме для вирішення цієї проблеми були використанні в якості наповнювачів-модифікаторів гуанідиновмісні олігомерні поверхнево-активні речовини (ГОПАР), що характеризуються наявністю специфічних гуанідинієвих груп в різних сольових формах (гуанідиній-хлорид, гуанідиній-фосфат, гуанідиній-форміат) [244, 245].



Вирішення цієї проблеми реалізувався за таким же принципом як і в попередній частині розділу. Експериментально був підібраний склад розчину для формування ПС мембран із суміші ПС:ПЕГ:(ДМАА-Х):Х, де Х – концентрація ГОПАР в діапазоні від 0,1 до 2,5 мас. %.

Результати досліджень залежності продуктивності мембран (J_v) і коефіцієнту затримання ПЕГ (R, %) від сольової форми ГОПАР та його концентрації в формувальному розчині наведені на рис. 4.3.

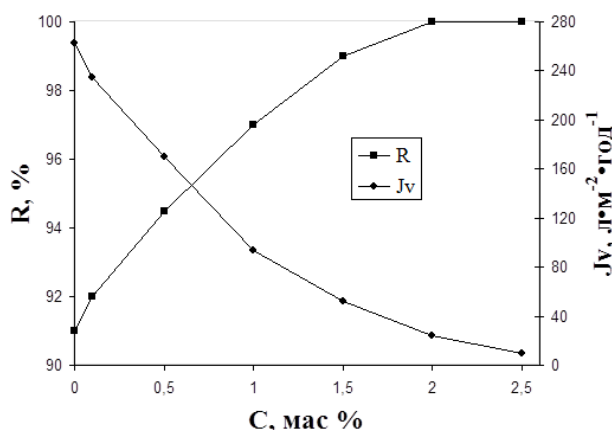


Рис. 4.3. Залежність водопроникності (J_v) та коефіцієнту затримання (R, %) ПС мембран від вмісту ГОПАР I (C, %) у формувальному розчині.

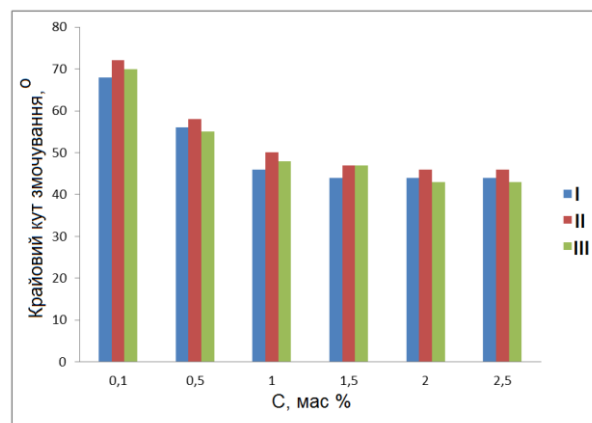


Рис. 4.4. Залежність крайових кутів змочування поверхні отриманих мембран від вмісту ГОПАР.

Із результатів, приведених на рис. 4.3., простежується тенденція щодо зниження продуктивності та зростання коефіцієнту затримання сформованих олігомервмісних мембран в залежності від концентрації олігомеру. Як показано в роботі, формування мембран із введеними ГОПАР у розчин ПС приводить до

значної зміни їх функціональних та транспортних характеристик, що підтверджує суттєвий їх вплив на властивості мембран [244, 245].

Як видно з рис. 4.4., введення ГОПАР у формувальний розчин вже при концентрації 0,5 мас. % приводить до значної гідрофілізації поверхні отриманих мембран у порівнянні з немодифікованими мембранами, сформованими без додавання олігомеру.

Функціональні гуанідинієві групи володіють здатністю не тільки пригнічувати, а й знешкоджувати мікроорганізми, що підтверджується результатами проведеного дослідження на предмет їх бактерицидної активності відносно різних штамів бактерії представлені табл. 4.5.

Таблиця 4.5

Залежність антибактеріальної активності (АА) мембран від вмісту в них ГОПАР

С, мас. %	Модифіковані мембрани					
	I	II	III	I	II	III
	АА, %					
	<i>E.coli</i> НВ 101			<i>S.aureus</i> 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

Як видно із табл. 4.5., наявність олігомеру в структурі мембрани приводить до появи 95 % бактерицидної активності отриманих мембран відносно *Stafilococcus aureus* ССМ 209 вже при концентрації олігомеру 0,1 мас.% та 98 % відносно *Escherichia coli* НВ 101 при концентрації олігомеру 0,5 мас.%. Причому, при концентрації ГОПАР 1 мас. % - бактерицидність щодо двох видів бактерій становить 100% [232, 244, 245].

Отримані дані (рис. 4.3. та рис. 4.4 та табл. 4.5.) свідчать, що найкращим щодо отримання ультрафільтраційних, бактерицидних мембрани з гідрофілізованою поверхнею є вміст ГОПАР в діапазоні 0,5 – 1,5 мас. %. Більш високі його концентрації у формувальній суміші спричиняють утворення низькопродуктивних мембран, а концентрації більші 2,5 мас. % - зумовлюють

утворення дефектних мембран. Тому подальші наші дослідження проводились при концентрації олігомеру 1 мас %.

Дослідження впливу тривалості десорбції гуанідиновмісних олігомерів на властивості мембран представлено в табл. 4.6.

Таблиця 4.6

Вивчення залежності десорбції гуанідиновмісних олігомерів на транспортні (J_v , л/м²•год) та бактерицидні (Б, %) властивості мембран від терміну їх експлуатації (τ , діб)

τ , діб	I		II		III		0*	
	J_v , л/м ² •год	БА, %	J_v , л/м ² •год	БА, %	J_v , л/м ² •год	БА, %	J_v , л/м ² •год	БА, %
0	64,3	100	96,3	100	108,8	100	262,9	0
1	95,4	100	120,3	100	187,4	100	125,6	0
2	136,9	100	155,2	100	202,7	100	120,6	0
3	150,5	100	180,2	100	220,3	100	89,5	0
5	147,1	100	170,1	100	212,3	100	56,4	0
7	138,5	100	159,2	100	198,6	100	23,6	0
10	130,9	100	157,3	100	195,6	100	-	0
20	128,9	100	155,2	100	192,5	100	-	0
30	126,4	100	154,6	100	191,4	100	-	0
40	124,2	100	153,2	100	189,4	82	-	0
50	122,6	100	151,9	92	188,2	0	-	0
60	120,1	100	150,2	35	187,5	0	-	0

0* мембрани сформовані із суміші ПС:ПЕГ:ДМАА - 22:18:60 без олігомеру. I-III мембрани з вмістом ГОПАР 1,00 мас %.

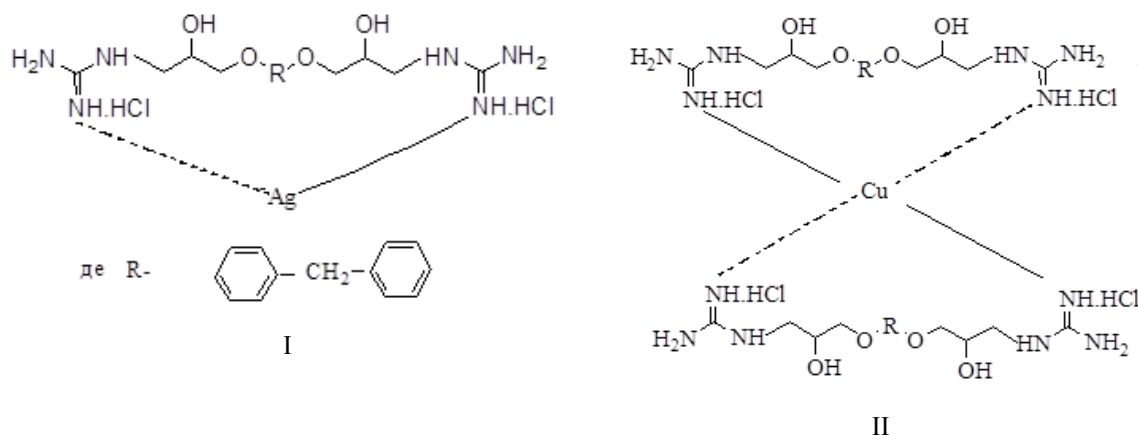
Експеримент проводили з мембранами, що виявили 100 % бактерицидну активність, а саме, мембрани із вмістом олігомеру 1 мас. % відносно грамнегативної бактерії *Escherichia coli* НВ 101. Як свідчать дані табл. 4.6., протягом 10 діб роботи отриманих мембран спостерігається зростання продуктивності мембрани практично в два рази, що можна пояснити частковим вимиванням ГОПАР із тіла мембрани. Подальша їх експлуатація до 60 діб приводить до зменшення значення об'ємного потоку води крізь мембрану через

часткове „засмічення” мембран. Мембрани сформовані без додавання олігомеру у формувальну суміш виходять із ладу вже через 7 діб їхньої експлуатації [245].

Таким чином, в результаті виконаних експериментальних досліджень розроблено ультрафільтраційні ПС мембрани, що проявляють антибактерицидні властивості, які залишаються стабільними тривалий час при відносно незмінній продуктивності щодо води. Встановлено, що присутність олігомеру в структурі мембрани сприяє підвищенню її бактерицидної активності в такій залежності: гуанідиній-фосфат < гуанідиній-форміат < гуанідиній-хлорид. Введення ГОПАР в структуру отриманих ПС мембран також сприяє суттєвій гідрофілізації їхньої поверхні. Даний методи формування мембран, що пригнічують розвиток мікроорганізмів на своїй поверхні під час експлуатації обладнання може бути використаний для підвищеної стійкості їх до забрудненню у процесах водоочищення та фракціонування [232, 244, 245].

4.1.3. Отримання бактерицидних полісульфонових мембран сформованих за наявності олігоетергуанідинових комплексів з металами

Для отримання полісульфонових мембран з довготривалими бактерицидними властивостями та підвищеною продуктивністю, що приводить до подовження терміну експлуатації за рахунок зменшення їх біологічного забруднення продуктами життєдіяльності мікроорганізмів вводили у склад формувальної суміші олігоетергуанідинових комплексів з металом [224, 229]. Гуанідинвмісний олігоетер на основі діанового олігоепоксиду, який є лігандом для перехідного металу – олігоетергуанідиновий комплекс Ag^+ (I) або комплекс Cu^{2+} (II)



В табл. 4.7 наведені результати бактерицидної активності полісульфонових мембран від вмісту олігоетергуанідинового комплексу з металом в формувальній суміші щодо грамнегативної бактерії *Escherichia coli* HB 101.

Таблиця 4.7

Бактерицидність мембран з формувальної суміші ПС:ПЕГ:ДМАА - 22:18:60 від вмісту олігоетергуанідинового комплексу з металом (ОЕГК) в ній

Концентрація ОЕГК, мас %	Бактерицидність, %	
	I	II
0,10	100	90
0,50	100	100
1,00	100	100
1,50	100	100

Як показують дані табл. 4.7, антибактеріальна активність полісульфонових мембран залежить від концентрації та протийону металу в сполуці олігоетергуанідинового комплексу в формувальній суміші – при збільшенні її концентрації бактерицидність мембран зростає. Так, при концентрації 0,50 мас. % ОЕГК (I та II) в формувальній суміші бактерицидність мембран складає 100 % і при подальшому збільшенні концентрації бактерицидність залишається стабільною. Встановлено, що максимально-допустима концентрація для формування мембран 1,5 мас. % ОЕГК. Введення вищих концентрацій олігоетергуанідинового комплексу з металом у формувальну суміш не дозволяє отримати гомогенного розчину необхідного для формування мембран.

Як свідчать дані табл. 4.8, мембрани отримані з додаванням олігоетергуанідинового комплексу з сріблом (сполука I) найдовше проявляють бактерицидну дію (60 діб) на відміну від мембран отриманих з додаванням олігоетергуанідинового комплексу з міддю (сполука II) (40 діб). Додавання олігоетергуанідинового комплексу з металами (сполука I, сполука II) приводить до суттєвого збільшення продуктивності мембрани в порівнянні з мембраною без олігоетергуанідинового комплексу [224, 229].

Таблиця 4.8

Бактерицидність (Б, %) та продуктивність (J_v , л/м²•год) отриманих мембран від терміну їх експлуатації (Т, діб)

Т, діб	I		II		0*	
	J_v , л/м ² •год	Б, %	J_v , л/м ² •год	Б, %	J_v , л/м ² •год	Б, %
0	480	100	520	100	262,9	0
1	476	100	513	100	125,6	0
2	471	100	510	100	120,6	0
3	465	100	505	100	89,5	0
5	463	100	498	100	56,4	0
7	460	100	492	100	23,6	0
10	456	100	485	100	-	0
20	450	100	480	100	-	0
30	444	100	477	100	-	0
40	435	100	475	100	-	0
50	432	100	463	85	-	0
60	430	100	459	50	-	0

0* мембрани сформовані із суміші ПС:ПЕГ:ДМАА - 22:18:60 без олігомеру;
I-II мембрани з вмістом ОЕГК 1,00 мас. %.

Введення у склад формувальної суміші олігоетергуанідинових комплексів з металом забезпечує отримання полісульфонових мембран з довготривалими бактерицидними властивостями та підвищеною продуктивністю, що приводить до подовження терміну експлуатації за рахунок зменшення їх біологічного забруднення продуктами життєдіяльності мікроорганізмів [229, 232].

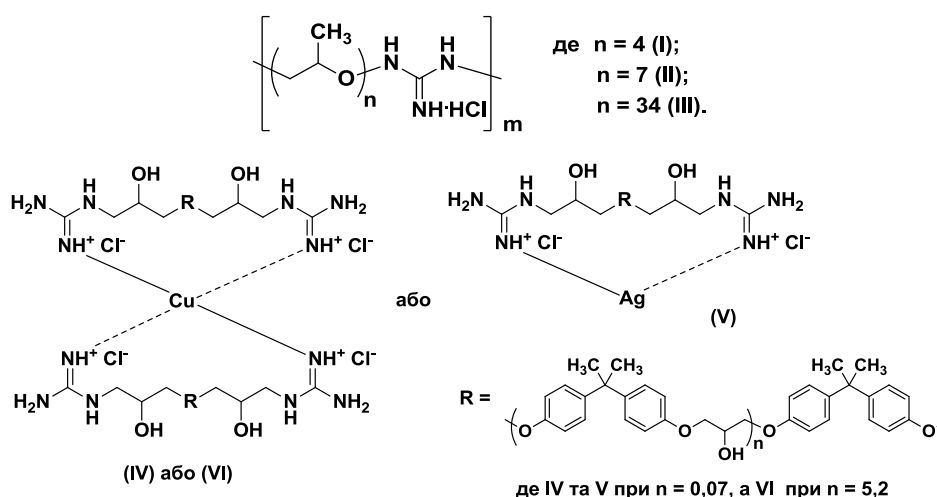
4.2. Розроблення основ технології отримання бактерицидних флуоровмісних мембран

Для одержання модифікованих флуоровмісних мембран із заданими функціональними властивостями використовували склад формувального розчину та технологічні параметри, що були встановлені в розділі 3.2. Раціональні технологічні представлені в табл. 3.4.

4.2.1. Розроблення основ технології отримання бактерицидних флуоровмісних мембран сформованих за наявності поліоксипропіленглікольгуанідинових сполук

Для формування мембран було використано

поліоксипропіленглікольгуанідиній хлорид (ГВО), який має як гідрофільну частину, так і гідрофобний фрагмент (поліоксипропілен) різної молекулярної маси (у табл. 4.7 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. 4.7) [228, 246, 247].



Характеристики модифікуючих сполук та властивості одержаних мембран наведено у табл. 4.9.

Таблиця 4.9

Характеристики гуанідинвмісних олігомерів та властивості одержаних мембран

Сполука	Йоногенна група	n	ММ гідрофобного фрагменту	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

Результати досліджень залежності продуктивності мембран (J_v) від природи ГВО та їх концентрації в формувальному розчині наведені на рис. 4.5. Із результатів, приведених на рис. 4.5, простежується тенденція щодо зростання продуктивності

сформованих ГВО – мембран в залежності від концентрації ГВО та від його типу, а саме від співвідношення гідрофільно-гідрофобних фрагментів. Як бачимо, у сполуки I процентний вміст гідрофільних гуанідинієвих фрагментів в елементарному ланцюгу найбільший (29,3%), тому введення її у формувальний розчин найбільше приводить до зростання продуктивності, у порівнянні зі сполуками II та III, гідрофільна частина яких складає відповідно 13% та 2,9 % [223, 246, 247].

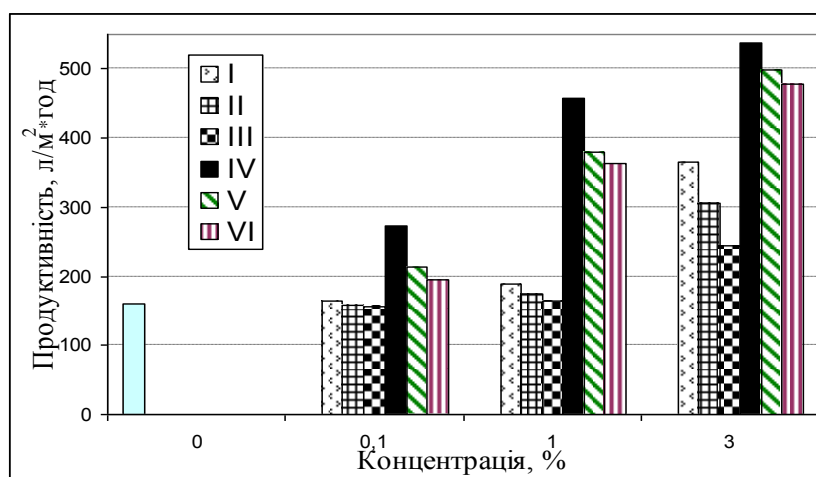


Рис. 4.5. Залежність водопроникності (J_v) мембран від вмісту ГВО (C , %) в формувальному розчині.

До того ж, наявність комплексів з металами у складі ГВО ще більше сприяє утворенню мембран з високою водопроникністю. Це, ймовірно, пов'язано з тим, що при формуванні мембран комплекс з металом краще взаємодіє з водою, тому в областях полімеру, де знаходиться комплекс з металом, в процесі інверсії фаз утворюються пори більшого розміру. З рис. 4.5 видно, що найбільш продуктивними виявились мембрани, що містять розчинний у воді олігоетерганідиновий комплекс з міддю, проте мембрани, що містять інші комплекси, не набагато поступаються у водопроникності.

З даних табл. 4.10, одержаних в результаті вимірювання ξ – потенціалу поверхні мембран сформованих з додаванням у формувальну композицію ГВО та мембран без нього, видно, що відбувається зміна електроповерхневих властивостей сформованих мембран по відношенню до мембран без ГВО, для яких характерний слабкий поверхневий негативний ξ – потенціал. Додавання

катионоактивних ГВО викликає перезарядку поверхні, тобто мембрана набуває позитивного заряду.

Введення ГВО в структуру отриманих флуоровмісних мембран, також, приводить до суттєвої гідрофілізації їх поверхні в порівнянні з мембраною без олігомеру, про що свідчить істотне зменшення крайових кутів змочування поверхні отриманих мембран водою, які наведені у табл.4.10.

Таблиця 4.10

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

Вміст ГВО, мас %	I		II		III		IV		V		VI	
	φ , °	ξ , мВ	φ , °	ξ , мВ	φ , °	ξ , мВ	φ , °	ξ , мВ	φ , °	ξ , мВ	φ , °	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, $\varphi = 105^\circ$

Отже, гуанідинвісні олігомери здатні змінювати властивості поверхні мембран за рахунок їх закріплення у структурі мембран, та вмісту йоногенних груп, які впливають на зміну заряду поверхні та її гідрофільності.

Чим більша величина позитивного заряду мембрани тим вище буде спостерігатись коефіцієнт затримання йонів Ca^{2+} .

Таблиця 4.11

Селективність (коефіцієнт затримання R, %) мембран отриманих з формуальної композиції ФП:ДМФА:А - 14:43:43 від вмісту ГВО в ній

Вміст ГВО, мас %	R (Ca^{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

Вимірюючи концентрацію SO_4^{2-} йонів у фільтраті після фільтрування через досліджувані мембрани з ГВО, можна стверджувати, що затримання цих йонів не відбувається.

Таблиця 4.12

Залежність бактерицидності мембран від вмісту ГВО в поливальному розчині при формуванні мембран методом інверсії фаз

С, мас %	Бактерицидність мембран, %											
	<i>Escherichia coli</i> HB 101						<i>Staphylococcus aureus</i> CCM 209					
	I	II	III	IV	V	VI	I	II	III	IV	V	VI
0,1	100	75	20	100	100	40	100	100	59	100	100	70
0,5	100	100	37	100	100	80	100	100	90	100	100	100
1	100	100	51	100	100	100	100	100	100	100	100	100
2	100	100	59	100	100	100	100	100	100	100	100	100
3	100	100	60	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Як показано в роботі [257], формування мембран із введеними ГВО у розчин флуорополімеру приводить до значної зміни їх функціональних та транспортних характеристик, що підтверджує суттєвий їх вплив на властивості мембран. Отримані мембрани з введеним ГВО містять на поверхні та в об'ємі функціональні четвертинні амонієві групи. Їхня здатність не тільки пригнічувати ріст, а й знешкоджувати мікроорганізми, підтверджується результатами проведеного дослідження на предмет їх бактерицидної активності представлені табл. 4.12.

Отримані дані (рис.4.5 та табл. 4.9, табл. 4.10, табл. 4.11, табл. 4.12) свідчать, що найбільш ефективним щодо отримання бактерицидних мембран з гідрофілізованою поверхнею є вміст ГВО в діапазоні 0,5 – 1,5 мас %. Низькі концентрації ГВО у формувальній суміші призводять до утворення нестійкої бактерицидності мембран, а концентрації більші 3 мас % - не дозволяють отримати гомогенного розчину необхідного для формування мембран. Тому оптимальним було проведення досліджень при концентрації ГВО 1 мас %.

Вивчення впливу тривалості десорбції гуанідиновмісних низькомолекулярних полімерів на бактерицидні властивості мембран представлено в табл. 4.13, таким чином можна характеризувати отримані мембрани в залежності від терміну їх експлуатації [228, 246, 247].

Таблиця 4.13.

Характеристики отриманих флуоровмісних мембран

Вид мембрани	Характеристики	Тривалість дослідження, діб						
		0	1	5	10	30	60	80
Немод-на мембрана	J_v , л/м ² •год	160	135	66	29	2	0	0
	АА, %	0	0	0	0	0	0	0
I	J_v , л/м ² •год	189	203	204	190	184	180	149
	АА, %	100	100	100	100	89	23	0
II	J_v , л/м ² •год	175	185	195	188	182	159	127
	АА, %	100	100	100	100	95	31	0
III	J_v , л/м ² •год	163	176	150	121	91	43	14
	АА, %	51	50	46	40	32	25	19
IV	J_v , л/м ² •год	457	455	448	431	418	394	369
	АА, %	100	100	100	100	87	60	41
V	J_v , л/м ² •год	380	379	374	363	351	335	316
	АА, %	100	100	100	100	100	100	100
VI	J_v , л/м ² •год	363	363	361	354	332	311	287
	АА, %	100	100	100	100	100	99	90

Як бачимо з табл. 4.13, флуоровмісні мембрани модифіковані адсорбцією ГВО, проявляють бактерицидну дію протягом визначеного часу. Причому у випадку ГВО (I, II, III) можна помітити, що модифікація сполуками із більшим вмістом гуанідинових фрагментів (I, II) приводить до появи 100 % бактерицидності, проте цим сполукам важче утриматись на поверхні флуоровмісних мембран, через часткову десорбцію, яка в свою чергу залежить від довжини гідрофобного ланцюга [228, 246, 247].

Як показують дані, мембрани модифіковані сполукою III, мають стійкий показник бактерицидності, що зумовлена ефективною адсорбцією сполуки з великим вмістом гідрофобних груп до гідрофобної поверхні мембрани. Найбільш довгою бактерицидною дією відрізняються мембрани, що містять і своєму складі

сполуки IV, V, VI. Комплекси з металами підсилюють бактерицидну дію гуанідину в сполуках, також сполуки V та VI є нерозчинними у воді, тому їм не притаманна десорбція та вимивання з поверхні мембран, що в свою чергу сприяє подовженню тривалості бактерицидної дії та експлуатації мембран [228, 246, 247].

4.2.2. Узагальнення характеристик функціональних флуоровмісних мембран отриманих методом інверсії фаз

Метод інверсії фаз – це гнучка методика, що дозволяє одержати мембрани будь-якої морфології, за допомогою зміни параметрів процесу переходу полімеру із твердої фази в рідку. Як описано вище, два різних механізми формування мембран приводять до двох різних типів структур, при чому різниця між двома структурами характеризується часом, протягом якого відбувається фазове розділення рідина-рідина. Згідно наших досліджень, флуорополімер з ацетоном в якості розчинника, та водою в якості нерозчинника буде утворювати щільну мембрану (фазоутворення із запізненням). Якщо в якості розчинника використовувати ДМФА, а в якості нерозчинника – воду, то буде утворюватись пориста мембрана (миттєвий фазовий розпад). Також був описаний вплив концентрації полімеру та тривалості витримування полімерного розчину на повітрі перед осадженням на транспортні характеристики одержаних флуоровмісних мембран.

Розширити функціональні властивості флуоровмісних мембран можна введенням у формувальний розчин речовин, які нададуть поверхні мембран гідрофільності, заряду, бактерицидності, тощо.

Введення новосинтезованих мембранотвірних полімерів, що містять четвертинні амонієві групи, у формувальний розчин сприяє наданню мембранам бактерицидних властивостей. Четвертинні амонієві групи вводилися у мембрану у складі гуанідинвмісних олігомерів, які надавали поверхні мембран гідрофільності, заряду та зростання водопроникності.

Таблиця 4.14.

**Порівняльні характеристики мембран одержаних із флуорополімерів
методом інверсії фаз з додаванням різних компонентів у формувальну
композицію**

Сполука	Jv	R, %			Кут змочу- вання, °	Заряд ξ , мВ	m, %	Бактери- цидність через 30 діб, %
		ПЕГ ₃₅₀₀₀	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻				
ПВДФ-ТФЕ немодифі- кована	160	40	0	0	105	-11,19±0,2	22,1	0
I	189	0	67,8	5,7	57	+12,1±0,4	-	15
II	175	0	64,3	15,5	62	+11,0±0,4	-	20
III	163	35	48,5	19,8	70	+6,1±0,4	-	0
IV	457	0	35,5	0	55	+9,6±0,2	-	15
V	380	0	46,7	0	59	+11,5±0,5	-	90
VI	363	0	27,4	0	65	+7,1±0,3	-	59

Найсильнішу бактерицидну дію мають мембрани, що містять в своєму складі ГВО з великою кількістю йоногенних (гуанідинієвих) груп (сполуки I, IV, V), які, власне, і надають мембранам бактерицидності. Проте бактерицидність (100%) мембран, що містять сполуку I, менш стійка (15 діб), оскільки розчинна у воді сполука I легше десорбується і виводиться із структури мембрани. Найбільш сильна та тривала бактерицидна дія притаманна мембранам, що містять ГВО з комплексами металів, так як Ag та Cu (Табл. 4.14) підсилюють бактерицидну дію, більш того нерозчинні у воді сполуки V та VI добре затримуються в структурі мембран, що сприяє подовженню тривалості бактерицидної дії (90 діб у сполуки V та 59 діб у сполуки VI) [228, 236, 243, 246, 247].

4.3. Основи технології одержання поліакрилонітрильних мембран за допомогою об'ємного модифікування

Для одержання модифікованих поліакрилонітрильних мембран із заданими функціональними властивостями використовували склад формувального розчину та технологічні параметри, що були встановлені в розділі 3.3. раціональні технологічні представлені в таблиці 3.6.

4.3.1. Отримання поліакрилонітрильних мембран введенням йоногенних олігомерів

Загальною проблемою в процесах експлуатації мембранних установок є біообростання полімерної мембрани, що спричиняє її руйнування, зменшення проникності за рахунок блокування пор та вторинне забруднення води продуктами метаболізму. Для запобігання біоабрудненню мембрани використовують метод модифікування мембран біоцидними речовинами, які надають мембрані нових властивостей: заряд, рН-чутливість, антибактеріальну дію, гідрофільність [237]. В попередніх розділах нами було показано, що не зважаючи на зміну параметрів формування мембран, їх гідрофільність у всіх випадках залишається низькою. Щоб створити високоселективну ультрафільтраційну ПАН мембрану, треба використати речовини, які б забезпечували гідрофільність її поверхні та сприяли формуванню більш тонкопористої структури. Підвищення гідрофільності та надання ПАН мембран є досі актуальним науковим завданням.

Завданням даної частини роботи було модифікувати поверхню ПАН мембран низькомолекулярним гуанідиновмісним олігомером (ПГМГ 5000) та дослідити транспортні та бактерицидні властивості одержаних мембран. Для модифікування використовували ПАН мембрани, сформовані методом інверсії фаз, як було описано вище.

Поліакрилонітрильні мембрани вже тривалий час застосовуються для вирішення різноманітних технологічних задач, однак, бактеріальне забруднення характерне для них як і для більшості відомих мембран.

Одним з підходів регулювання характеристик полімерних мембран, їхньої молекулярної архітектури та біосумісних властивостей є введення традиційних йоногенних ПАР як компонентів формувальних розчинів полімерів [232]. Однак в цьому випадку не вдається досягти необхідного рівня функціоналізації поверхні мембран в силу вимивання названих сполук як в процесі формування мембран, так і подальшої їхньої експлуатації. З метою надання мембранам функціональних властивостей в даній частині роботи було досліджено введення у матрицю мембрани низькомолекулярних полімерів, що містять четвертинні амонієві групи, які надають мембранам бактерицидності.

Таблиця 4.15.

Характеристики мембран одержаних із додаванням ПГМГ у формувальний розчин.

Склад полімеру	$C_{\text{наповнювача}}, \%$	$J_v, \frac{\text{л}}{\text{м}^2 \cdot \text{год}}$	R, %
ПАН	0	580	0
ПАН-ПГМГ	0,5	600	0
	1	500	2
	1,5	350	11
	2	200	16
	2,5	120	20
	3	110	22

Результати досліджень залежності продуктивності мембран (J_v), селективності від концентрації ПГМГ в формувальному розчині наведені в табл. 4.15.

Вивчено, що продуктивність сформованих ПАН – мембран в залежності від концентрації ПГМГ, спадає з ростом концентрації введеного гуанідинового олігомеру у п'ять разів та зростає селективність мембран до 22% щодо ПЕГ 35000.

Це засвідчує, що наявність ПГМГ-хлориду в формувальному розчині призводить до формування мембран з більш тонкопористою структурою.

Оскільки, ПГМГ-хлорид є водорозчинною речовиною, тому необхідно контролювати концентрації ПГМГ-хлориду у воді осаджувальної ванни під час формування мембрани, та в пермеаті під час фільтруванні води крізь мембрану із введеними агентами. Вимивання проводили в дистильованій воді протягом 1 години.

Таблиця. 4.16.

Десорбція ПГМГ-хлориду в процесі формування мембран

Концентрація ПГМГ-хлориду, мас. %	Вміст ПГМГ в мембрані, мг	Концентрація ПГМГ в осаджувальній ванні, мг/л	Концентрація ПГМГ у дистильованій воді, після відмивання, мг/л	Концентрація в пермеаті, після відмивання, мг/л
0	0	0	0	0
0,1	25	0	0	0
0,5	125	10,1	0	0
1	250	20,8	0	0
1,5	375	34,9	0	0
2	500	39,4	0	0
2,5	625	40,8	0	0
3,0	750	41,8	0	0

Отже, дослідивши його десорбцію із мембрани вимірюванням концентрації ПГМГ в формувальній ванні та після відмивання у пермеаті, можна зробити висновок, що зі збільшенням ПГМГ-хлориду у поливочному розчині, кількість ПГМГ-хлориду в осаджувальній ванні зростає до 0,5% від кількості введеного ПГМГ у мембрану (табл.4.16). Після відмивання мембрани у дистильованій воді, ПГМГ у воді не було виявлено. Для запобігання десорбції ПГМГ-хлориду з ПАН мембрани використовували зшивальний агент - епіхлоргідрин (ЕХГ) [248].

Зшивання проводили в процесі формування мембрани, для цього дистильовану воду в коагуляційній ванні змінили на суміш ЕХГ та гідроксиду натрію в еквімолярному співвідношенні. Час витримання мембрани в цій коагуляційній ванні становив 5, 10, 20 і 30 хв. Склад розчинів для формування

мембран та всі інші етапи формування мембрани не змінювали. Вивчення розділювальних характеристик отриманих мембран свідчить, що збільшення часу витримки мембран в коагуляційній ванні з ЕХГ призводить до зменшення об'ємного потоку води крізь мембрану та до зростання коефіцієнта затримки ПЕГ з різними молекулярними масами. Чим більша концентрація ПГМГ-хлориду у розчині, з якого сформовано мембрани, тим суттєвіші зміни спостерігаються в характеристиках мембрани. Наприклад, якщо для мембрани, сформованої з розчину, який містив 3 мас. % ПГМГ-хлориду, коефіцієнт затримання ПЕГ з ММ 35 000 дорівнює 100 %, то для мембрани, сформованої з розчину, що містив 0,5 мас. % ПГМГ-хлориду - лише 36 % (витримання в коагуляційній ванні цих мембран становило 30 хв.). Проведені дослідження з вивчення бактерицидних властивостей цих мембран засвідчили, що зшивання ПГМГ-хлориду з поліакрилонітрилом погіршує бактерицидні властивості мембран. Можливо, це спричинено участю функціональних груп, що надають ПГМГ-хлориду біоцидних властивостей, у зшиванні даної речовини з матеріалом мембрани [248].

Для якісного підтвердження наявності в мембрані бактерицидної добавки одержані ІЧ-спектри ПАН мембрани, сформованої без добавок, ПАН мембрани з ПГМГ-хлоридом та чистого ПГМГ-хлориду. У спектрі ПГМГ-хлориду інтенсивна смуга при 1620-1690 cm^{-1} відповідає деформаційним коливанням NH-груп. Дана смуга (1680 cm^{-1}) присутня і у спектрі поліакрилонітрильної мембрани, сформованої з ПГМГ-хлоридом.

Вимірювання ξ – потенціалу поверхні ПАН мембран, сформованих з додаванням у формувальну композицію ПГМГ-хлориду та мембран без нього, показало (табл. 4.17), що відбувається зміна електроповерхневих властивостей сформованих мембран по відношенню до початкових мембран, для яких характерний негативний поверхневий ξ – потенціал. Додавання катіоноактивного ПГМГ-хлориду викликає перезарядку поверхні, тобто мембрана набуває позитивного заряду.

Введення ПГМГ в структуру отриманих ПАН мембран, також, приводить до суттєвої гідрофілізації їх поверхні в порівнянні з мембраною без олігомеру, про

що свідчить істотне зменшення крайових кутів змочування поверхні отриманих мембран водою (табл.4.17).

Отже, гуанідинвімісні олігомери здатні змінювати властивості поверхні мембран за рахунок їх закріплення у структурі мембран, та вмісту катіоноактивних йоногенних груп, які впливають на зміну заряду поверхні та її гідрофільності.

Наявність йоногенних груп у полігексаметиленгуанідині, в структурі якого присутні позитивно заряджені групи із четвертинним амонієм, створює передумови для значної зміни розділювальних властивостей сформованих мембран по відношенню до низькомолекулярних електролітів.

Таблиця 4.17

Визначення заряду поверхні мембран (ξ – потенціал, мВ) сформованих у присутності ПГМГ

Вміст ПГМГ, мас %	ξ , мВ	Кут змочування, °
0	-11,2	86
0,1	-11	72
0,5	-9	58
1	-5,1	58
1,5	-1	55
2	2	46
2,5	5	33
3	9,1	33

Вимірювання проводили відносно розчину KCl концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ М

Для підтвердження цього припущення були проведені дослідження з вивчення селективного затримання йонів Ca^{2+} (табл.4.18).

Показано, що на отриманих ПАН-ПГМГ мембранах селективність вища в порівнянні з немодифікованою мембраною. Оскільки затримка таких речовин на заряджених мембранах демонструє прояв електрохімічного механізму затримання (на мембранах без введення ПГМГ у формувальну композицію спостерігається

незначне затримання Ca^{2+} -йонів). Чим більша величина позитивного заряду мембрани тим вище буде спостерігатись коефіцієнт затримання йонів Ca^{2+} .

Таблиця 4.18

Коефіцієнт затримання (R, %) мембран отриманих з формувальної композиції ПАН:ДМСО - 14:86 від вмісту ПГМГ-хлориду в ній

Вміст ПГМГ, мас %	R (Ca^{2+}), %		
	$1,0 \cdot 10^{-3}$ кмоль/м ³	$3,3 \cdot 10^{-3}$ кмоль/м ³	$1,1 \cdot 10^{-2}$ кмоль/м ³
%	ПАН-ПГМГ	ПАН-ПГМГ	ПАН-ПГМГ
0	0	0	0
1	35,0	28,3	18,2
1,5	40,9	30,1	22,3
2,0	42,7	39,3	29,3
2,5	60,1	43,1	40,7
3,0	67,2	47,2	45,6

Формування ПАН мембран із введеними ПГМГ у розчин полімеру приводить до значної зміни їх функціональних та транспортних характеристик, що підтверджує суттєвий їх вплив на властивості мембран. Отримані мембрани з введеним ПГМГ містять на поверхні та в об'ємі функціональні четвертинні амонієві групи. Їхня здатність не тільки пригнічувати ріст, а й знешкоджувати мікроорганізми, підтверджується результатами проведеного дослідження на предмет їх бактерицидної активності відносно грамнегативної бактерії *Escherichia coli* НВ 101 та грампозитивної бактерії *Staphylococcus aureus* ССМ 209 представлені табл. 4.19.

Отримані дані (табл. 4.19) свідчать, що найбільш ефективним щодо отримання бактерицидних мембран з гідрофілізованою поверхнею є вміст ПГМГ-хлориду в діапазоні 3 мас. %. Низькі концентрації ПГМГ у формувальній суміші призводять до утворення нестійкої бактерицидності мембран, а концентрації більші 3 мас % - не дозволяють отримати гомогенного розчину необхідного для формування мембран.

Таблиця. 4.19

Залежність бактерицидності мембран від вмісту ПГМГ в поливальному розчині при формуванні мембран методом інверсії фаз.

С, мас %	Ріст бактерій	
	<i>Escherichia coli</i> HB 101	<i>Staphylococcus aureus</i> ССМ 209
0,1	+	++
0,5	+	+
1	-	-
2	-	-
3	-	-

Примітка: “-” - ріст в мікроорганізмів відсутній, “+” – поодинокі колонії, “++++” – суцільний ріст; на початкові ПАН мембрані спостерігався суцільний ріст.

Тому оптимальним було проведення досліджень при концентрації ПГМГ 3 мас. %.

Таблиця 4.20

Залежність бактерицидної активності модифікованих 3% ПГМГ ПАН мембран від тривалості їх витримування у воді

Тривалість десорбції, діб	Ріст бактерій	
	<i>Escherichia coli</i> HB 101	<i>Staphylococcus aureus</i> ССМ 209
0	+	+
1	+	+
7	+	+
30	+	++
60	++	++

Примітка: “-” - ріст в мікроорганізмів відсутній, “+” – поодинокі колонії, “++++” – суцільний ріст; на початкові ПАН мембрані спостерігався суцільний ріст.

Вивчення впливу тривалості десорбції ПГМГ на бактерицидні властивості мембран представлено в таблиці 4.20, таким чином можна характеризувати отримані мембрани в залежності від терміну їх експлуатації.

Дослідження (табл. 4.20) показали що, ПАН мембрани модифіковані ПГМГ, проявляють бактерицидну дію протягом визначеного часу (до 60 діб), що в свою чергу сприяє подовженню тривалості бактерицидної дії та експлуатації мембран.

Розширення галузей застосування мембранних процесів викликає потребу в розробці мембран з новими властивостями, які передбачають поєднання високої продуктивності і селективності з необхідними гідрофільно-гідрофобними характеристиками, гемо- та біосумісністю, бактерицидністю, тощо [237]. Обробка мембран високомолекулярними поверхнево-активними речовинами (ПАР), які на відміну від низькомолекулярних ПАР дають стійкий довготривалий ефект, є однією з найбільш простих та ефективних [236]. Як показано в роботі [156], наявність ЗОС на поверхні мембран приводить до суттєвої зміни їх розділювальних характеристик та дає можливість гідрофілізувати їх поверхню. Тому, застосування ЗОС, як наповнювачів, при формуванні мембран сприятиме прояві в таких мембранах переваг окремих компонентів, а в багатьох випадках одержанню мембран з вищою продуктивністю, селективністю та стійкістю до забруднювачів. Наявність йоногенних груп у структурі мембран зумовлює також їх застосування як заряджених, заряд селективних, іонообмінних мембран та мембран з додатковими функціями. Тому, метою даної роботи було дослідження закономірностей отримання ПАН мембран введенням ЗОС катіонного типу у формувачний розчин, та дослідження їх функціональних властивостей і вивчення транспортних характеристик. Крім того, ЗОС характеризуються наявністю гідрофільної олігооксіпропіленової складової трипроменевої розгалуженої будови, на кінцях якої містяться три піридинійхлоридні групи – $N^+C_5H_5Cl^-$ [241], четвертинний азот якої має надавати мембрані антибактеріальні властивості. Експериментально був підібраний склад розчину для формування ПАН мембран із суміші ПАН:(ДМФА-Х):Х, де Х – концентрація ЗОС в діапазоні від 0,1 до 3 мас. %. Як відомо, додавання високомолекулярних компонентів у формувальний розчин приводить до зміни архітектури пор мембрани та, відповідно, водопроникності мембрани. Таким чином, введення ЗОС у формувальний розчин викликати зміню її транспортних властивостей в порівнянні з мембраною без

нього. Результати досліджень залежності продуктивності мембран (J_v), селективності від концентрації ЗОС в формувальному розчині наведені в табл. 4.21.

Показано, що продуктивність сформованих ПАН – мембран в залежності від концентрації ЗОС, знижується з ростом концентрації введеного ЗОС (табл. 4.21) та зростає селективність мембран із 11% до 43% щодо ПЕГ 35000. Це засвідчує, що наявність катіонного ЗОС в формувальному розчині призводить до формування мембран з більш тонкопористою структурою. Як свідчать проведені досліді десорбції ЗОС із поверхні мембран у водних розчинах не відбувається.

Таблиця 4.21.

Транспортні характеристики ПАН мембран від концентрації ЗОС

Склад полімеру	C, %	$J_v, \frac{\text{л}}{\text{м}^2 \cdot \text{год}}$	R, %
ПАН	0	177	11
ПАН-ЗОС	0,1	182,4	4,5
	0,5	176	10,3
	1	164	23,8
	1,5	140	33,5
	2	110	39,7
	2,5	90	43,2
	3	81	46

Визначення ξ – потенціал поверхні ПАН мембран, сформованих з додаванням у формувальну композицію ЗОС та мембран без нього, показало (табл. 4.22), що відбувається зміна електроповерхневих властивостей сформованих мембран по відношенню до початкових мембран, для яких характерний негативний поверхневий ξ – потенціал. Додавання катіоноактивного ЗОС викликає перезарядку поверхні, тобто мембрана набуває позитивного заряду. Крім того, введення ПГМГ в структуру отриманих ПАН мембран, також, приводить до суттєвої гідрофілізації їх поверхні в порівнянні з вихідною мембраною, про що свідчить істотне зменшення крайових кутів змочування поверхні отриманих мембран водою (табл.4.22). Отже, ЗОС здатні змінювати властивості поверхні мембран за рахунок їх закріплення у структурі мембран, та

вмісту катіоноактивних йоногенних груп, які впливають на зміну заряду поверхні та її гідрофільності.

Таблиця 4.22.

Визначення заряду поверхні мембран (ξ – потенціал, мВ) сформованих у присутності ПГМГ

Вміст ПГМГ, мас %	ξ , мВ	Кут змочування, °
0	-11,2	86
0,1	-11	68
0,5	-10	59
1	-9,2	58
1,5	-8	52
2	-5,2	48
2,5	-1	45
3	3	31

Вимірювання проводили відносно розчину KCl концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ М

Наявність йоногенних груп у ЗОС, в структурі якого присутні позитивно заряджені групи із четвертинним амонієм, створює передумови для значної зміни розділювальних властивостей сформованих мембран по відношенню до низькомолекулярних електролітів. Для підтвердження цього припущення були проведені дослідження з вивчення селективного затримання іонів Ca^{2+} (табл.4.23).

Таблиця 4.23.

Селективність (коефіцієнт затримання R, %) мембран отриманих з формувальної композиції ПАН:ДМФА - 14:86 від вмісту ЗОС в ній

Вміст ЗОС, мас %	R (Ca^{2+}), %		
	$1,0 \cdot 10^{-3}$ кмоль/м ³	$3,3 \cdot 10^{-3}$ кмоль/м ³	$1,1 \cdot 10^{-2}$ кмоль/м ³
%			
0	0	48,3	38,2
1	55,0	50,1	42,3
1,5	60,9	59,3	49,3
2,0	62,7	63,1	60,7
2,5	80,1	67,2	65,6
3,0	87,2	48,3	38,2

Показано, що на отриманих ПАН-ЗОС мембранах селективність вища в порівнянні з немодифікованою мембраною. Оскільки затримка таких речовин на заряджених мембранах демонструє прояв електрохімічного механізму затримання (на мембранах без введення ЗОС у формувальну композицію спостерігається незначне затримання Ca^{2+} -йонів). Чим більша величина позитивного заряду мембрани тим вище буде спостерігатись коефіцієнт затримання йонів Ca^{2+} .

Отримані ПАН мембрани, модифіковані ЗОС, містять на поверхні та в об'ємі функціональні четвертинні амонієві групи. Їхня здатність не тільки пригнічувати ріст, а й знешкоджувати мікроорганізми, підтверджується результатами проведеного дослідження на предмет їх бактерицидної активності відносно грамнегативної бактерії *E. coli* НВ 101 та грампозитивної бактерії *S. aureus* ССМ 209 представлені табл.4.24.

Таблиця. 4.24.

Залежність бактерицидності мембран від вмісту ЗОС в поливальному розчині при формуванні мембран методом інверсії фаз

С, мас %	Ріст бактерій	
	<i>Escherichia coli</i> НВ 101	<i>Staphylococcus aureus</i> ССМ 209
0,1	++	++
0,5	++	+
1	+	+
2	+	+
3	-	-

Показано (табл. 4.24), що найбільш ефективним щодо отримання бактерицидних мембран з гідрофілізованою поверхнею є вміст ЗОС у кількості 3 мас. %. Низькі концентрації ПГМГ у формувальній суміші призводять до утворення нестійкої бактерицидності мембран.

Вивчення впливу тривалості десорбції ЗОС на бактерицидні властивості мембран представлено в табл. 4.25, таким чином можна характеризувати отримані мембрани в залежності від терміну їх експлуатації.

Таблиця 4.25.

Залежність бактерицидної активності модифікованих 3% ЗОС ПАН мембран від тривалості їх витримування у воді

Тривалість десорбції, діб	Ріст бактерій	
	<i>Escherichia coli</i> НВ 101	<i>Staphylococcus aureus</i> ССМ 209
0	-	-
1	+	+
7	+	+
30	+	++
60	++	++

Дослідження (табл. 4.25) показали що, ПАН мембрани модифіковані ЗОС, проявляють бактерицидну дію протягом визначеного часу (до 30 діб), що в свою чергу сприяє подовженню тривалості бактерицидної дії та експлуатації мембран.

4.3.2. Узагальнення характеристик функціональних ПАН мембран отриманих методом інверсії фаз

Враховуючи викладене в попередньому підрозділі, ПАН з ДМФА як розчинником та водою - нерозчинником буде утворювати при низьких температурах щільну мембрану, при 22°C – широкопористу мембрану. Якщо як розчинник використовувати ДМСО, а нерозчинник – воду, то буде утворюватись пориста мембрана. Також був описаний вплив концентрації полімеру та тривалості витримування полімерного розчину на повітрі перед осадженням, температурна обробка на транспортні характеристики одержаних ПАН мембран.

Були отримані методики для розширення функціональних властивостей ПАН мембран введенням у формувальний розчин функціональних ті антибактеріальних речовин (ЗОС, ПГМГ), які надають поверхні мембран гідрофільності, заряду, бактерицидності, тощо.

Вивчення гідрофільності отриманих мембран показало, що після введення антибактеріальних наповнювачів в об'єм ПАН мембран незалежно від їх хімічної природи, спостерігається суттєва гідрофілізацію поверхні (рис.4.6). Дослідження зміни значення ξ -потенціалу поверхні мембран (рис. 4.7) показало, що ПАН

мембрана змінює початкове значення електроповерхневого заряду мембрани від -11,2 мВ до +9,0 мВ (для ПАН-ПГМГ) та до +3,1 мВ (для ПАН-ЗОС).

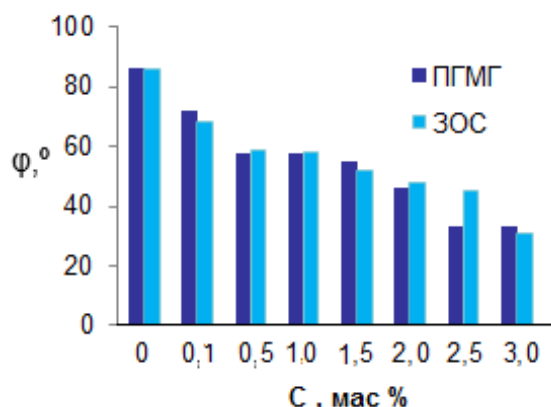


Рис. 4.6. Залежність кута змочування мембрани водою (θ , °) від концентрації наповнювача (1- ЗОС, 2- ПГМГ).

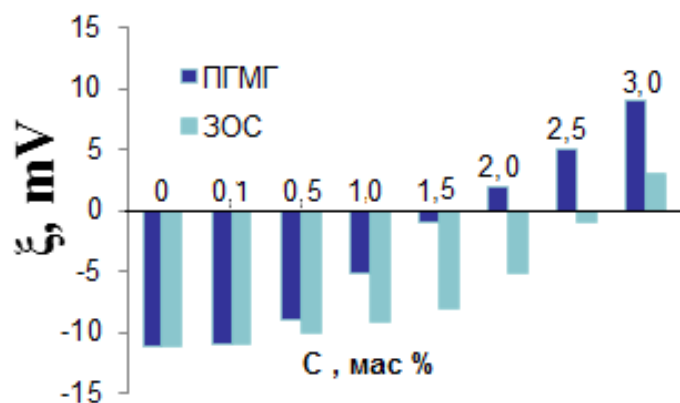


Рис.4.7. Залежність поверхневого заряду (ξ , мВ) від концентрації наповнювача (1- ЗОС, 2- ПГМГ).

Такий результат свідчить наявність великої кількості аміногруп на поверхні мембрани. Показано, що збільшення концентрації антибактеріальних добавки (ЗОС і ПГМГ) у формувальному розчині до 3% приводить до формування більш тонкопористої структури для мембран, модифікованих ПГМГ та ЗОС, що в свою чергу приводить до зменшення водопроникності мембран (рис.4.8), та зростання коефіцієнта затримання по відношенню до ПЕГ 35000 (рис.4.9).

Показано (табл.4. 26), що при конценртрації бактерицидів 2 мас.% і більше мембрани набувають антибактеріальних властивостей.

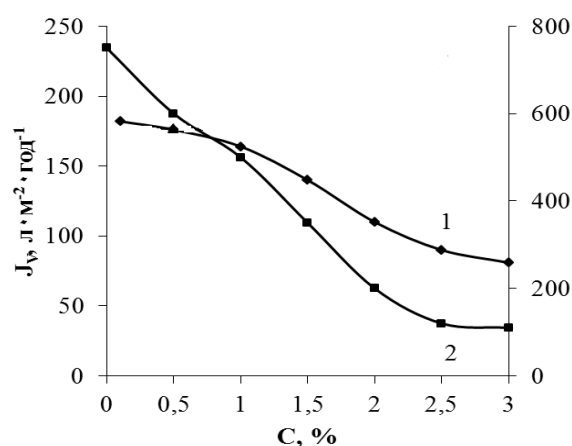


Рис. 4.8. Залежність водопроникності (J_v , л·м²·год⁻¹) мембран від концентрації (C, %) наповнювача (1- ЗОС, 2- ПГМГ).

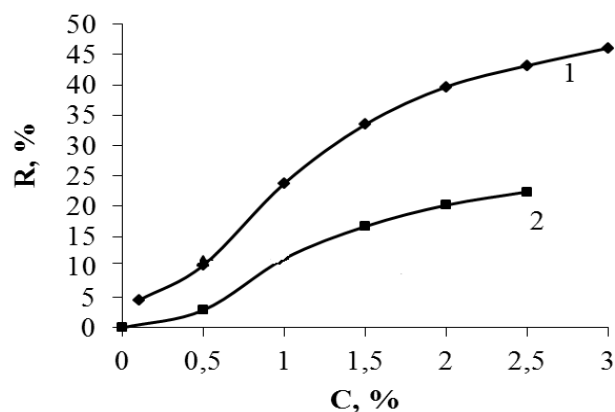


Рис. 4.9. Залежність коефіцієнту затримання ПЕГ35000 (R, %) від концентрації наповнювача (C, %) (1- ЗОС, 2- ПГМГ).

Низькі концентрації (<2%) у формувальній суміші спричиняють нестійку бактерицидність мембран, яка з часом може зменшуватись за рахунок вимивання їх з поверхні та пор мембран.

Таблиця 4.26

Залежність бактерицидності мембран від вмісту в ній антибактеріальної сполуки (С, мас%)

С, мас %	Бактерицидність мембран, %			
	<i>Escherichia coli</i> НВ 101		<i>Staphylococcus aureus</i> ССМ 209	
	ЗОС	ПГМГ	ЗОС	ПГМГ
0	+++++	+++++	+++++	++++
1	+	++	+	+
1,5	-	+	-	+
2	-	+	-	+
2,5	-	-	-	-
3	-	-	-	-

Примітка: “-” - ріст в мікроорганізмів відсутній, “+” – поодинокі колонії, “++++” – суцільний ріст; на початкові ПАН мембрани спостерігався суцільний ріст.

Вивчення впливу тривалості десорбції антибактеріальних добавок на бактерицидні властивості мембран наведено в табл. 4.27, таким чином можна характеризувати отримані мембрани в залежності від терміну їх експлуатації.

Таблиця 4.27

Залежність бактерицидної активності ПАН мембран від тривалості їх витримування у воді

Антибактеріальний агент	Ріст бактерій <i>Escherichia coli</i> НВ 101/ <i>Staphylococcus aureus</i> ССМ 209						
	τ, днів						
	0	10	20	30	40	50	60
ПАН	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++
ПАН-ЗОС	-/-	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+++ / +++
ПАН-ПГМГ	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	++ / ++

Введення в поливочний розчин олігомерних сполук, що містять четвертинні амонієві групи або гуанідинові групи - ЗОС та ПГМГ - у кількості 3%, сприяє

покращенню транспортних характеристик, зростанню гідрофільності, появи заряду поверхні, що в свою чергу зумовлює електрохімічний механізм затримання по відношенню до низькомолекулярних електролітів (Ca^{2+}). Для мембран, із введеним ЗОС характерна поява бактеріостатичних властивостей впродовж 40 діб. Найбільш сильна та тривала бактерицидна дія до 30 діб притаманна мембранам, що містять 3% ПГМГ.

Враховуючи викладене, для об'ємного модифікування полімерних мембран у процесі їх формування синтезовано нові йоногенні і комплексні сполуки з олігомерами лінійної та розгалуженої будови з функціональними гуанідинієвими, піридинієвими, сульфатними групами, олігоетер-гуанідинієвими комплексами з йонами металів. 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.

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.

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 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.

РОЗДІЛ 5

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

Для надання мембранам заданих функціональних властивостей використовували фізичні, фізико-хімічні та хімічні методи модифікування поверхні (рис.5.1):



Рис. 5.1. 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

5.1.1. Активування поверхні ПЕТФ мембран

Імобілізація антибактеріальних агентів на неактивованій поверхні ПЕТФ не знайшла практичного використання, тому що бактерицидні речовини при

експлуатації легко вимиваються. Для ефективної іммобілізації бактерицидного агенту на інертну поверхню мембран необхідне попереднє активування цієї поверхні, утворення на ній відповідних реакційноздатних груп. Ці групи повинні бути комплементарними до бактерицидних агентів. Найпоширенішим способом, утворення реакційноздатних функціональних груп на поверхні ПЕТФ є хімічна обробка останньої за допомогою ініціаторів прищепленої полімеризації, її омилення та окислення [249]. 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.

Схематичне зображення стадій модифікування поверхні ПЕТФ мембрани зображено на рис. 5.21.

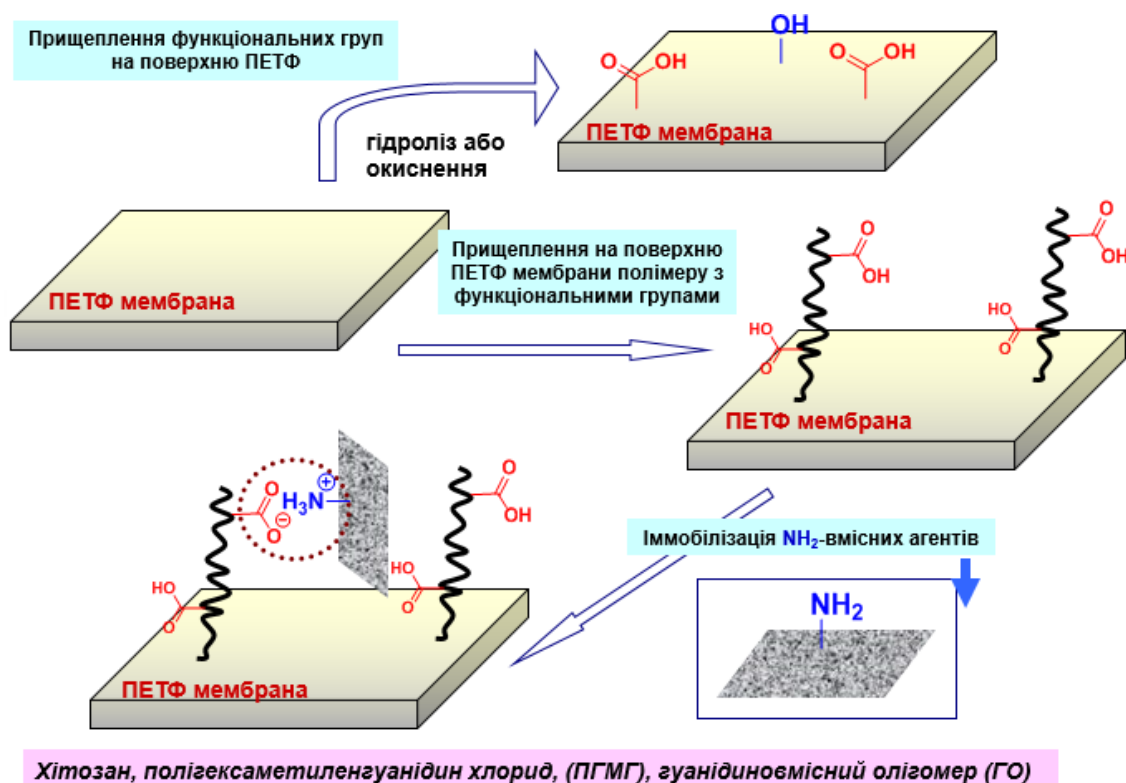


Рис. 5.21. Схематичне зображення стадій модифікування поверхні ПЕТФ мембрани.

5.1.1.1. Омилення поверхні ПЕТФ мембран

Високотемпературний лужний гідроліз легко приводить до появи на поверхні ПЕТФ мембран активних гідроксильних та карбоксильних груп, здатних до взаємодії з позитивно зарядженими аміно- чи гуанідиновими групами антибактеріального полімеру. В літературі описані методи гідролізу поверхні ПЕТФ, який знаходиться у вигляді плівок, волокон та гранул. Однак на даний час методика активування поверхні трекових ПЕТФ мембран омиленням відсутня.

В даній роботі омилення та окислення поверхні трекових ПЕТФ мембран проводили з врахуванням робіт [249] за наступною схемою предствленою на рис.5.2:

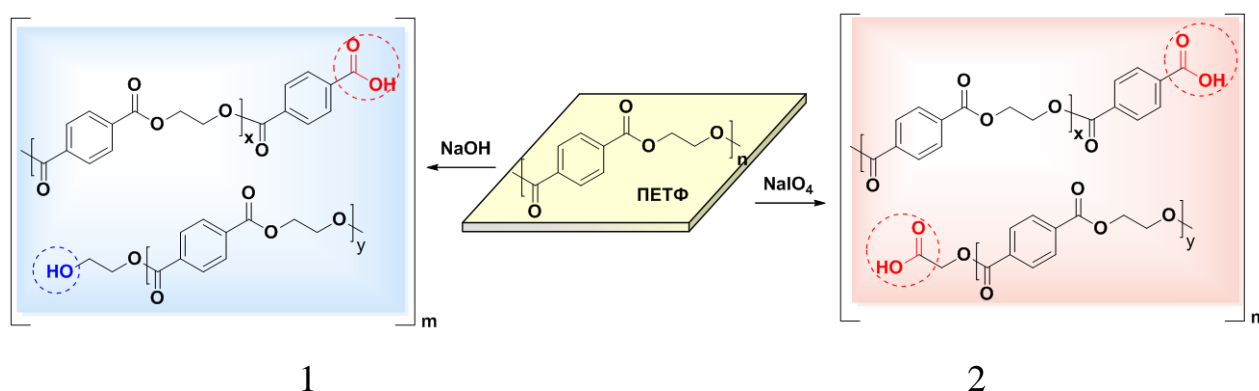


Рис. 5.2. Схема процесу омилення (1) та окислення (2) поверхні ПЕТФ мембран

Технологічні умови гідролізу підбирали виходячи з міркувань збереження міцності та продуктивності мембран та не надто тривалого часу модифікування.

Лужний гідроліз також приводить до зміни фізико-хімічних властивостей поверхні мембран.

Однак як видно з табл. 5.1, розроблена методика гідролізу ПЕТФ мембран приводить до значної гідрофілізації їх поверхні, на що вказує зменшення кута змочування від 59,3° до 43,6°. Це відбувається за рахунок утворення полярних реакційноздатних гідроксильних та карбоксильних груп на поверхні мембран.

Таблиця 5.1

Вплив тривалості (τ , хв) та температури (T , °C) гідролізу на значення кутів змочування поверхні мембран водою

Кути змочування, °				
T , °C	20	40	60	70
τ , хв.				
0	59,3°	59,3°	59,1°	59,0°
5	58,7°	57,9°	56,2°	55,6°
10	55,7°	54,1°	51,5°	-
20	53,2°	50,3°	45,5°	-
40	53,1°	48,6°	43,6°	-
60	52,6°	46,4°	-	-

“-“ – *деструкція*

З цієї табл. 5.1 видно, що тривалий гідроліз мембран за температури 70 °C призводить до значної деструкції ПЕТФ мембран. Так гідроліз ПЕТФ мембран за 70 °C в 1 М розчині NaOH призводить до її руйнування вже після 10 хв. обробки. Проведення гідролізу за 60 °C та тривалості модифікування 20-25 хв. не суттєво змінює структуру мембран.

З рис. 5.3 видно, що зі збільшенням тривалості гідролізу зростає і водопроникність мембран. Причиною цього є часткове руйнування естерових зв'язків ПЕТФ при гідролізі [251].

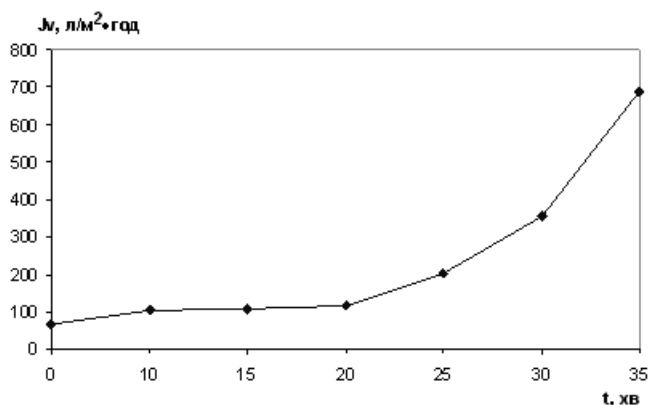


Рис.5.3. Вплив тривалості гідролізу на водопроникність мембран (1 М NaOH, t °C = 60 °C)

Це узгоджується з даними в табл. 5.2, яка показує часткову втрату маси мембрани.

Таблиця 5.2

Вплив тривалості гідролізу (τ , хв.) на зміну маси ($\Delta M_{\text{гідр.}}$) мембрани

τ , хв	10	15	20	25	30	35
$\Delta M_{\text{гідр.}}$, %	-1,40	-4,01	-5,02	-7,69	-9,66	-12,96

Це відбувається за рахунок деструкції полімеру в процесі гідролізу та вимивання його ділянок в оточуюче середовище – воду (вимірювання втрати маси проводилися на електронних аналітичних терезах з похибкою вимірювання 0,0001 г або 0,23 %).

Технологічно раціональні умови проведення процесу активування поверхні ПЕТФ мембран способом омилення (табл. 5.3).

Таблиця 5.3

Технологічні умови активування поверхні ПЕТФ мембран способом омилення

Стадії	Параметри технологічного процесу	Показники
Обробка лугом	концентрація NaOH	1 М
	температура	20-70 °С
	тривалість	10-60 хв.
Промивання	промивна рідина	H ₂ O дист.
	температура	20 ± 2 °С
	тривалість	2 год.
Висушування	температура	40 °С
	тривалість	0,5-2 год.

5.1.1.2. Окислення поверхні ПЕТФ мембран

Окислення поверхні мембран проводили з використанням перйодату натрію за наступною схемою представленою на рис. 5.2.

Порівняльний аналіз ІЧ спектрів поверхні неактивованої мембрани та мембрани, окисненої по цій методиці, показує для останньої зростання інтенсивності валентних коливань подвійного зв'язку С=О карбоксильної групи на частоті 1713,34 см⁻¹, а також валентних коливань одинарного зв'язку С–О

карбоксильної групи на частоті 1054,09 cm^{-1} . Це вказує на додаткову появу цих груп на поверхні мембрани при її активуванні періодатом натрію.

Слід зазначити, що для мембран активованих по цій же методиці але в середовищі аргону інтенсивність смуг поглинання зростає. Останнє узгоджується з роботами інших авторів [252] по модифікуванню поверхні ПЕТФ, в яких показано, що в інертній атмосфері кількість утворених функціональних груп більша. На відміну від активування поверхні мембран за методом лужного гідролізу, активування поверхні мембран періодатом натрію не приводить до зміни маси та водопроникності мембрани, а впливає лише на її приповерхневий шар. При окисненні поверхні мембран періодатом натрію відбувається збільшення кількості поверхневих карбоксильних груп та, як наслідок, зміна електроповерхневих властивостей мембран. Результати вимірювання ξ – потенціалу поверхні модифікованих та немодифікованих мембран наведені в табл. 5.4.

Таблиця 5.4

Залежність ξ -потенціалу поверхні ПЕТФ мембран від умов активування розчином періодату натрію ($C_{\text{NaIO}_4} = 0,1 \text{ M}$)

		ξ , мВ			
		60	70	80	90
τ , хв.	T , °C				
	0	-9,85	-9,85	-9,85	-9,85
	30	-10,26	-10,48	-11,12	-11,65
	60	-11,80	-12,15	-12,24	-12,27
	120	-12,12	-12,72	-12,70	-12,75
	180	-12,25	-12,75	-12,76	-12,77

τ – тривалість модифікування, хв.; T – температура середовища, °C

Як видно з табл. 5.4, поверхня немодифікованої трекової ПЕТФ мембрани має невеликий негативний ξ – потенціал внаслідок наявності на цій поверхні малої кількості карбоксильних груп, які утворилися при травленні треків в процесі пороутворення.

При окисненні поверхні мембран періодатом натрію, як показують ІЧ спектри, концентрація карбоксильних груп на цій поверхні істотно зростає. Це є наслідком розриву естерних зв'язків та доокиснення гідроксильних груп, що

з'явилися в місці розриву цих зв'язків. Це спричиняє збільшення від'ємного ξ – потенціалу поверхні мембран з -9,85 мВ до значення -12,7 мВ. Тривале окиснення не приводить до подальшої зміни ξ – потенціалу.

Окиснення поверхні ПЕТФ мембран збільшує і її гідрофільність. Для не модифікованої мембрани кут змочування поверхні мембран водою складає 60°, для мембрани, окисленої NaIO_4 - 48°.

Технологічно раціональні умови проведення процесу активування поверхні ПЕТФ мембран способом окиснення (табл. 5.5).

Таблиця 5.5

Технологічні умови активування поверхні ПЕТФ мембран способом окиснення

Стадії	Параметри технологічного процесу	Показники
Обробка NaIO_4	концентрація NaIO_4	0,1 М
	температура	60-90 °С
	тривалість	0,5-3 год.
Промивання	промивна рідина	H_2O дист.
	температура	20 ± 2 °С
	тривалість	2 год.
Висушування	температура	40 °С
	тривалість	0,5-2 год.

Таким чином, нами розроблено методику активування поверхні трекових ПЕТФ мембран її окисненням NaIO_4 . Наслідком такого окиснення є додаткова поява карбоксильних полярних груп, які спричиняють суттєве зростання гідрофільності мембран (кут змочування водою зменшується з 60° до 48°) та зростання негативного ξ – потенціалу поверхні мембран (з -9,85 мВ до -12,7 мВ). Нами визначені також оптимальні умови проведення процесу активування поверхні мембран: концентрація розчину NaIO_4 0,1 М, за температури 70 °С, тривалість модифікування 2 год [250].

5.1.1.3. Прищеплена полімеризація МАК на поверхню ПЕТФ мембран за різних ініціюючих систем

Для монофункціоналізації поверхні ПЕТФ використовуються мономери – акрилова, метакрилова кислота, акриламід, та інші [261], які після полімеризації перетворюються у відповідні полімери. Відомо [260], що при роботі мембрани на її поверхні з'являються переважно грамнегативні бактерії. Для модифікування мембран найбільш ефективним засобом нейтралізації цих бактерій є використання бактерицидних агентів, що мають позитивний поверхневий заряд. Для міцного зв'язування останніх з поверхнею мембран, необхідне попереднє нанесення електронегативного монофункціонального шару. З цією метою утворення карбоксильних груп на поверхні ПЕТФ мембран за допомогою прищепленої полімеризації акрилової кислоти та її похідних вважається перспективним [254].

Прищеплену полімеризацію МАК на поверхні ПЕТФ мембран проводили за наступною схемою представленою на рис. 5.4.

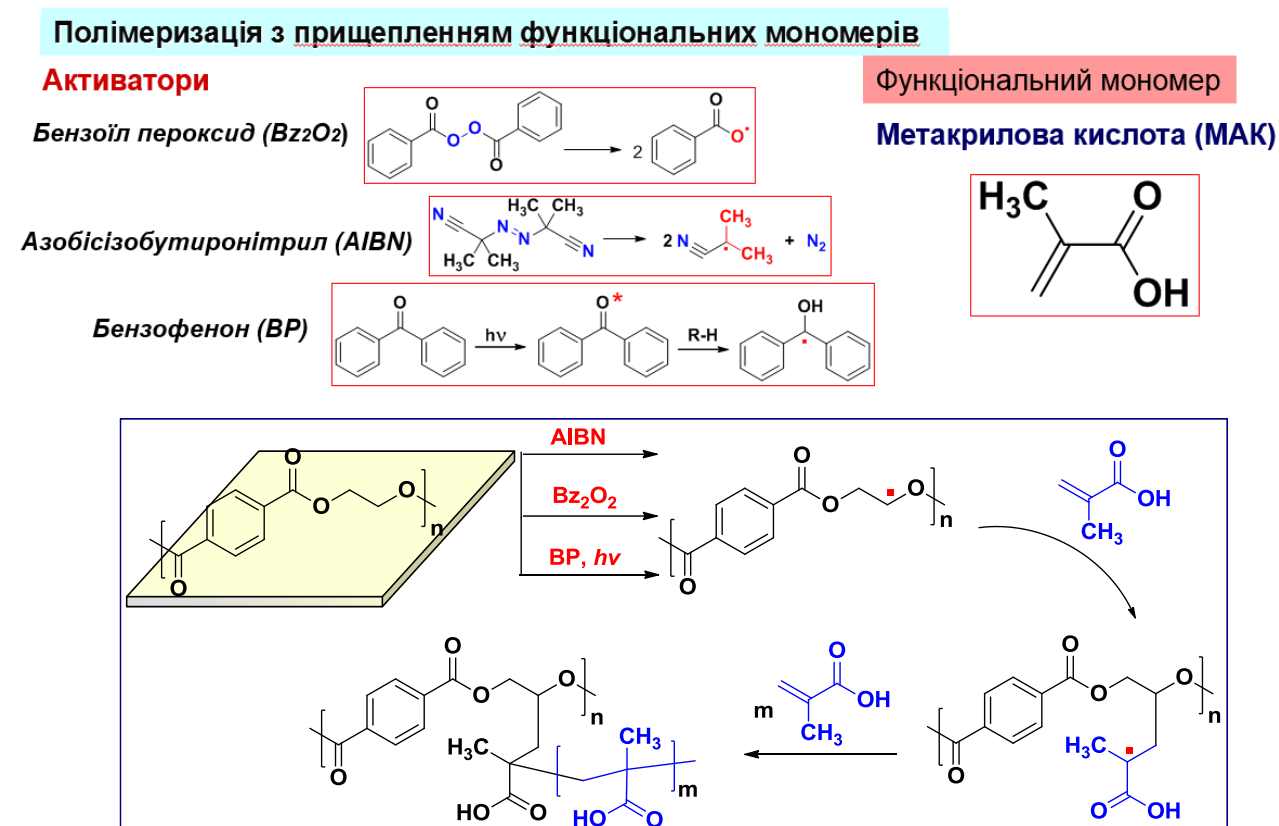


Рис. 5.4. Схема процесу прищепленої полімеризації МАК на поверхні ПЕТФ мембран за різних ініціюючих систем

УФ-ініційована прищеплена полімеризація ПМАК на поверхні ПЕТФ мембран

Основними перевагами методу фотоініційованої прищепленої полімеризації є: легкість утворення макрорадикалів; велика кількість активних центрів на поверхні мембран та у мономері; простота, енергетична вигідність і рентабельність процедури. Часто УФ-ініційована прищеплена полімеризація проводиться для гідрофілізації поверхні гідрофобних мембран [252].

Навіть при відносно малих ступенях модифікування поверхні мембран цій методиці, прищеплені шари полімерів змінюють властивості поверхні мембрани, її гідрофільність [251].

Позитивною ознакою такої процедури є те, що руйнування основного полімеру в масі не відбувається, тобто полімер в об'ємі зберігає основні властивості, які мала початкова мембрана, а модифікування відбувається лише в приповерхневому шарі.

На рис. 5.5. показано вплив концентрації ініціатору полімеризації бензофенону в розчині на кількість прищепленої ПМАК та на рис. 5.6. вплив тривалості модифікування на ступінь прищеплення ПМАК на ПЕТФ мембрані.

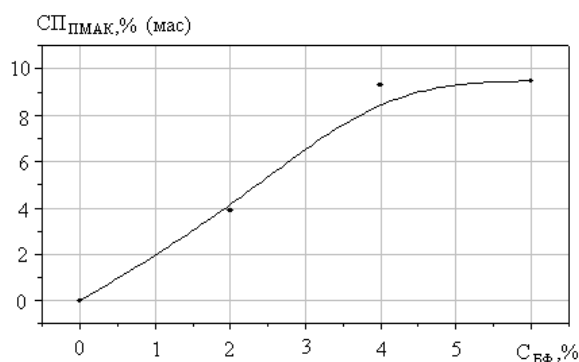


Рис. 5.5. Вплив концентрації ($C_{БФ}$, %) бензофенону на ступінь прищеплення ПМАК ($СП_{ПМАК}$, %) до поверхні ПЕТФ мембран (тривалість витримування в БФ 20 хв)

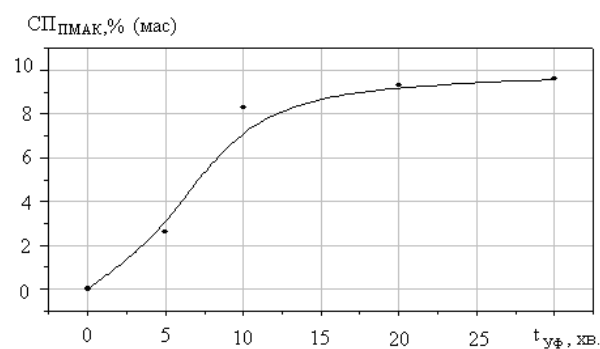


Рис. 5.6. Вплив тривалості УФ-ініційованої прищепленої полімеризації ($t_{УФ}$, хв) та концентрації розчину бензофенону ($C_{БФ}$, %) на ступінь прищеплення ПМАК ($СП_{ПМАК}$, %) на ПЕТФ мембрані (концентрація розчину МАК 10 %, концентрація БФ 4 %)

Як видно з рис. 5.5, збільшення концентрації бензофенону в розчині до 4 % приводить до зростання ступеня прищеплення, що можна пояснити збільшенням кількості активних центрів на поверхні мембрани. Слід зазначити, що при

концентраціях вище за 6 % спостерігається втрата механічної міцності мембрани, тому подальше збільшення концентрації ініціатора є недоцільним. З рис. 5.6 видно, що чим триваліший процес прищепленої полімеризації, тим більше зростає ступінь прищеплення ПМАК, але це зростання відбувається лише до певного значення (тривалість модифікування 20 хв.) і в подальшому майже не змінюється.

Таблиця 5.6

Вплив концентрації розчину МАК на ступінь прищеплення ПМАК

$C_{\text{МАК}}, \%$	$СП_{\text{ПМАК}}, \%$
1	2,6
3	4,5
5	7,2
10	9,3
15	9,8

**Тривалість УФ- ініційованої прищепленої полімеризації – 20 хв, концентрація розчину БФ 4 %*

Результати, що наведені на рисунках 5.5, 5.6 та в табл. 5.6 показують, що УФ-ініційована полімеризація МАК є ефективною для модифікування мембран. На ступінь прищеплення ПМАК впливають: концентрація розчину бензофенону (2–6 %), тривалість опромінювання мембрани (5–30 хв) та концентрація розчину мономеру (1 – 15 %). В ході досліджень виявлено, що оптимальними умовами прищепленої полімеризації МАК, при яких досягається значне прищеплення ПМАК і не руйнується мембрана, є концентрація розчину БФ 4 %, час опромінювання 20 хв. та концентрація розчину МАК 10 %.

Встановлено, що прищеплення ПМАК до поверхні ПЕТФ мембран призводить до зменшення їх водопроникності, можливо, за рахунок часткового перекривання пор прищепленим полімером. В таблиці 5.5 наведені дані по зміні величини водопроникності мембран після проведення прищепленої УФ-ініційованої полімеризації МАК на їх поверхні.

Як видно із табл. 5.7, найбільша зміна водопроникності модифікованих мембран спостерігається при максимальних ступенях прищеплення ПМАК. При малих ступенях прищеплення ПМАК (1-3 %) водопроникність зменшується в 2 рази.

**Вплив концентрації розчину МАК ($C_{\text{МАК}}$, %) на водопроникність (J_v)
модифікованих мембран**

$C_{\text{МАК}}$, %	J_v ПМАК, л/м ² *ГОД
0	143
1	120
3	67
5	28
10	16
15	15,8

Аналіз ІЧ спектру поверхні модифікованої ПМАК мембрани свідчить про зростання інтенсивності валентних коливань зв'язку С=О карбоксильної групи ($1706,42 \text{ см}^{-1}$) відносно немодифікованої мембрани (рис. 5.7).

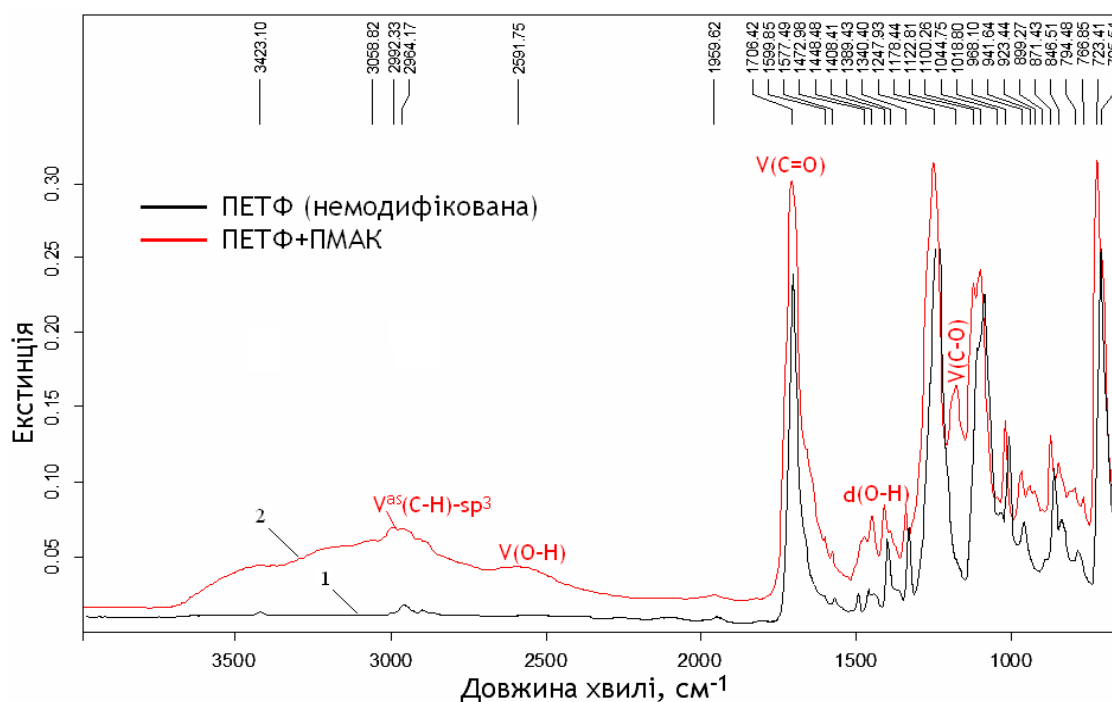


Рис. 5.7. ІЧ спектри поверхні мембран: немодифікованої (1) та модифікованої методом УФ-ініційованої прищепленої полімеризації МАК (2) ($SP_{\text{ПМАК}}$ 9,3 %).

На ІЧ-спектрах поверхні мембрани з'являється також смуга поглинання $3423,10 \text{ см}^{-1}$, що відповідає валентним коливанням О-Н зв'язку, також смуга $2964,17 \text{ см}^{-1}$, що відповідає валентним асиметричним коливанням CH_3 -групи поліметакрилової кислоти і смуга $1178,44 \text{ см}^{-1}$, яка відповідає валентним

коливанням С-О зв'язку. Прищеплення поліметакрилової кислоти додатково підтверджується і зростанням інтенсивності деформаційних коливань О-Н карбоксильної групи на частоті $1408,41 \text{ см}^{-1}$.

Електроповерхневі властивості мембран при модифікуванні ПМАК також змінюються. При прищепленні ПМАК (концентрація МАК 10 %) до поверхні мембран відбувається зниження ξ -потенціалу мембрани з $-9,93 \pm 0,22$ мВ до $-14,28 \pm 0,43$ мВ яке обумовлене додатковою появою на їх поверхні значної кількості карбоксильних груп. Але зі збільшенням тривалості модифікування поверхневий заряд мембран з часом змінюється мало. Це вказує на те, що кількість поверхневих груп при подальшій прищепленій полімеризації МАК на поверхні ПЕТФ збільшується несуттєво.

Прищеплення поліметакрилової кислоти змінює і гідрофільність поверхні мембран. Гідрофілізацію одержаних цим методом модифікування мембран вивчали, вимірюванням крайових кутів змочування. Для немодифікованої ПЕТФ мембрани кут змочування становить 60° , для мембрани, модифікованої прищепленою ПМАК – 43° . Отримані результати свідчать про істотну гідрофілізацію поверхні модифікованої мембрани в порівнянні з немодифікованою ПЕТФ мембраною.

Технологічно раціональні умови проведення процесу активування поверхні ПЕТФ мембран способом окиснення (табл. 5.8).

Таблиця 5.8

Технологічні умови активування поверхні ПЕТФ мембран

Стадії	Параметри технологічного процесу	Показники
Спосіб активування		
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.

		<i>Продовження табл.5.8.</i>
	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 ₂ O дист.
	температура	70-90 °C
	тривалість	2 год.
Висушування	температура	40 °C
	тривалість	0,5-2 год.

Таким чином, визначені технологічні умови модифікування ПЕТФ мембран: концентрація розчину бензофенону 4 % при кімнатній температурі, час опромінювання УФ світлом в середовищі аргону 20 хв. та концентрація розчину МАК 10 %. Отримані при оптимальних умовах модифікування ПМАК мембрани мають наступні характеристики: $СП_{\text{ПМАК}} = 9,3 \%$, $J_{\text{вПМАК}} = 16 \text{ л/м}^2 \cdot \text{год}$, ξ -потенціал $_{\text{ПМАК}} = -14,28 \pm 0,43 \text{ мВ}$. Показано також, що в ході модифікування суттєво зростає гідрофільність мембран (крайовий кут змочування водою змінюється з 60° до 43°). Карбоксильні групи, що утворилися внаслідок цього модифікування на поверхні трекових ПЕТФ мембран, в подальшому ми використали як реакційно здатні центри для з'язування речовин з антибактеріальними властивостями [250].

Vz₂O₂ ініційована прищеплена полімеризація ПМАК на поверхню ПЕТФ мембран

Метод хімічного ініціювання прищепленої полімеризації вважається ефективним, тому що не викликає значної деструкції тіла мембрани та дає максимальний вихід радикалів на поверхні.

Для прищепленої полімеризації можуть бути використані такі хімічні ініціатори: бензоїл пероксид, пероксид водню, азобісізобутиронітрил, йони церію

[249]. Для ініціювання прищепленої полімеризації акрилових мономерів ефективним ініціатором є пероксид бензоїлу [252]. З аналізу літератури можна зробити висновок, що найбільш ефективно прищеплена полімеризація ПМАК на поверхні ПЕТФ мембран в системі ПЕТФ-метакрилова кислота-бензоїл пероксид досягається при температурі 80 – 95 °С протягом 1 – 4 годин. Це зумовлено тим, що вже при 80 °С розпочинається процес ініціювання з формуванням оксибензоїльних радикалів, які стають активними центрами для подальшої кополімеризації. Хімічно ініційовану прищеплену полімеризацію МАК на поверхні ПЕТФ мембран в присутності ініціатора Vz_2O_2 проводили за схемою наведеною на рис. 5.4.

Молекула Vz_2O_2 при температурі розкладається з утворенням двох бензоїлових радикалів, які взаємодіють з поверхнею ПЕТФ мембран, відриваючи від неї атом гідрогену, з утворенням макрорадикалу на полімерному ланцюгу. Отримані макрорадикали ініціюють полімеризацію МАК. МАК утворює негативно заряджений полімерний шар на поверхні ПЕТФ, який може бути використаний для електростатичного зв'язування катіоновмісних антибактеріальних агентів. Вплив тривалості хімічно-ініційованої прищепленої полімеризації МАК на ступінь її прищеплення на поверхні мембран показано в табл. 5.9.

Таблиця 5.9

Вплив тривалості прищепленої полімеризації (τ , год) МАК в присутності ініціатора Vz_2O_2 на ступінь прищеплення ПМАК

τ , год.	СП _{ПМАК} , %
0,5	0,8
1,0	1,9
1,5	2,3
2,0	2,5
2,5	2,5
3,0	2,4

**Концентрація водного розчину МАК 10 %, $T=80$ °С*

Як видно з табл. 5.9, чим триваліший процес Vz_2O_2 ініційованої прищепленої полімеризації, тим більше зростає ступінь прищеплення ПМАК. Тобто відбувається взаємодія реакційно здатних центрів, що утворилися при активуванні поверхні

мембран ініціатором Vz_2O_2 з молекулами МАК та поступове заповнення поверхневого шару мембран ПМАК. Вплив температури полімеризації МАК з ініціатором Vz_2O_2 на ступінь прищеплення ПМАК наведено в табл. 5.10.

Таблиця 5.10

Вплив температури полімеризації (T , °C) МАК в присутності ініціатора Vz_2O_2 на $СП_{ПМАК}$

T , °C	60	65	70	75	80	85	90
$СП_{ПМАК}$, %	0,9	1,6	2,1	2,3	2,5	2,4	2,4

Концентрація водного розчину МАК 10 %, $\tau = 2$ год.

З табл. 5.10 видно, що максимальний ступінь прищеплення ПМАК ($СП_{ПМАК} = 2,5$ %) спостерігається для ПЕТФ мембран при таких умовах полімеризації: температура 80 °C, концентрація МАК 10 %, тривалість процесу полімеризації 2 год. Збільшення ступеню прищеплення ПМАК з підвищенням температури зумовлене ростом швидкості дифузії мономеру до поверхні мембран. Крім того збільшується швидкість реакції утворення радикалів через розпад ініціатора та швидкість росту полімерного ланцюга. Подальше підвищення температури призводить до збільшення швидкості процесу обриву полімерних ланцюгів, що ростуть, і тим самим до падіння ступеню прищеплення [253].

Вплив концентрації водного розчину МАК на ступінь прищеплення ПМАК показано в табл. 5.11. Збільшення концентрації розчину МАК до 10 % приведе до зростання ступеня прищеплення ПМАК. З підвищенням концентрації до 15 %, ступінь прищеплення зменшується, оскільки починає переважати процес гомополімеризації мономеру в розчині.

Таблиця 5.11

Вплив концентрації розчину МАК ($C_{МАК}$, %) на ступінь прищеплення ПМАК в присутності ініціатора Vz_2O_2

$C_{МАК}$, %	1	3	5	10	15
$СП_{ПМАК}$, %	0,6	1,4	2,1	2,5	2,3

Тривалість прищепленої полімеризації $\tau = 2$ год, $T=80^\circ C$

Результати, що наведені в табл. 5.9-5.11 показують, що прищеплена полімеризація МАК, хімічно-ініційована за допомогою Vz_2O_2 , приводить до утворення на поверхні полімерних мембран шару прищепленої ПМАК, кількість якої залежить як від тривалості процесу (0,5–3 год), температури (60–90 °С), так і від концентрації розчину мономеру (1–15 %). В ході досліджень виявлено, що оптимальними умовами прищепленої полімеризації МАК є тривалість процесу модифікування 2 год, температура 80 °С та концентрація розчину МАК 10 %.

Водопроникність мембран залежить від розміру та кількості наскрізних пор, ступеня гідрофільності їх поверхні та стеричних факторів. Транспортні характеристики мембран, модифікованих ПМАК в присутності ініціатора Vz_2O_2 , наведені в табл. 5.12.

Прищеплення ПМАК до поверхні ПЕТФ мембрани призводить до деякого зменшення їх водопроникності (табл. 5.12), що є наслідком утворення шару прищепленого полімеру на поверхні мембрани.

Таблиця 5.12

Влив умов модифікування ПЕТФ мембран розчином МАК ($C_{МАК} = 10\%$) в присутності ініціатора Vz_2O_2 на їх водопроникність (J_v)

		$J_v, \text{л/м}^2 \cdot \text{год}$			
		60	70	80	90
$T, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{хв.}$				
	0	187,83	188,08	189,12	188,52
	30	134,98	126,75	129,46	142,46
	60	124,22	106,05	102,03	105,82
	120	113,19	97,46	92,60	96,14
	180	108,05	94,24	93,38	99,23

τ – тривалість модифікування, хв; T – температура розчину, °С

Відомо [262], що підвищення гідрофільності мембран приводить до утворення тонкого шару зв'язаної води на її поверхні, що, суттєво зменшує схильність мембран до забруднення і полегшує регенерацію мембран при їх експлуатації.

Таблиця 5.13

Залежність крайового кута змочування ПЕТФ мембрани водою від умов проведення процесу прищепленої полімеризації МАК в присутності ініціатора Vz_2O_2

		Кут змочування, °			
τ , хв	T , °C	60	70	80	90
0		59,3°	59,1°	59,3°	59,3°
30		57,8°	55,6°	54,2°	52,7°
60		52,4°	48,7°	46,8°	45,6°
120		48,2°	45,5°	44,6°	44,8°
180		46,7°	44,9°	44,8°	44,7°

τ – тривалість модифікування, хв; T – температура розчину, °C

Як видно з табл. 5.13, зі збільшенням тривалості процесу прищепленої полімеризації МАК на поверхні ПЕТФ мембрани в інтервалі температур 60-90 °C у 10 % розчині МАК спостерігається зменшення значення крайових кутів змочування з 59,3° (не модифікована мембрана) до 44,6° (модифікована мембрана). Останнє значення кута змочування досягається при проведенні полімеризації при температурі 80 °C протягом 2 год. Подальше збільшення часу процесу полімеризації не змінює значення кута змочування, що вказує на досягнення максимальної гідрофільності мембран при модифікуванні цим полімером.

Заряд поверхні мембрани зумовлений дисоціацією йоногенних груп, що входять до складу матеріалу мембрани, або хімічно зв'язаних із мембранною матрицею макромолекул прищепленого на неї іншого полімеру. ПЕТФ завдяки наявності незначної кількості карбоксильних груп має слабокислотний характер, чому відповідає невеликий за величиною негативний ξ – потенціал поверхні. При іммобілізації шару ПМАК на поверхню мембрани, спостерігається зростання її негативного заряду за рахунок збільшення кількості кислотних груп, що ілюструє табл. 5.14.

Таблиця 5.14

Залежність ξ -потенціалу поверхні ПЕТФ мембран від умов прищепленої полімеризації МАК в присутності ініціатора Vz_2O_2 на її поверхні

		ξ , мВ			
T , °C		60	70	80	90
τ , хв.					
0		-9,89±0,25	-9,89±0,15	-9,89±0,17	-9,89±0,25
30		-12,38±0,14	-14,51±0,33	-16,37±0,26	-17,14±0,18
60		-16,03±0,23	-18,79±0,27	-19,76±0,28	-19,39±0,34
120		-17,34±0,26	-19,92±0,19	-20,89±0,32	-20,88±0,32
180		-19,49±0,17	-19,87±0,25	-20,88±0,13	-20,14±0,19

τ – тривалість модифікування, хв; T – температура розчину, °C

З табл. 5.14 видно, що стабілізація заряду поверхні досягається вже після полімеризації МАК на поверхні мембран протягом 2 год при 80 °C. Подальше збільшення тривалості процесу полімеризації не приводить до зміни величини ξ -потенціалу. Це є наслідком утворення постійної кількості карбоксильних груп на поверхні ПЕТФ мембрани, які визначають її електроповерхневі властивості.

Технологічно раціональні умови проведення процесу активування поверхні ПЕТФ мембран способом хімічно ініційованої полімеризації МАК з Vz_2O_2 (табл. 5.15).

Таблиця 5.15

Технологічні умови активування поверхні ПЕТФ мембран

Спосіб активування		
Хімічно ініційована полімеризація МАК з Vz_2O_2		
Стадії	Параметри технологічного процесу	Показники
Хімічне ініціювання + прищеплення	концентрація Vz_2O_2	0,05-0,25 % мас.
	концентрація МАК	1-15 % мас.
	температура	60-90 °C
	тривалість	0,5 - 3 год.
Промивання	Параметри стадій промивання та висушування відповідають таким як наведені вище для способу омилення	
Висушування		

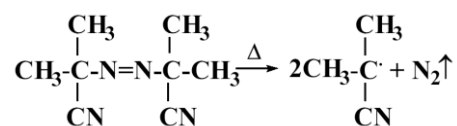
Враховуючи викладене, встановлено, що насичення поверхні ПЕТФ мембрани ПМАК досягається за таких технологічних умов: тривалості процесу полімеризації 2 год. та температурі 80 °C. Концентрація розчину МАК складає

10 %, а кількість пероксиду бензоїлу 0,1 %. В цих умовах досягається максимальний ступінь прищеплення полімеру 2,02 %, кут змочування 44,6° та ξ -потенціал поверхні -20,89 мВ [250].

AIBN ініційована прищеплена полімеризація поліметакрилової кислоти на поверхню трекових поліетилентерефталатних мембран

Для радикальної полімеризації мономерів як ініціатори процесу широко використовують і азосполуки. Серед них найбільшого поширення набув 2,2'-азо-біс-ізобутиронітрил (AIBN) [249]. Він може виступати як фото, так і термоініціатором. Здатність AIBN до термічного розпаду – важлива його перевага, оскільки термоініційована полімеризація не потребує дорогого обладнання та складного апаратного оформлення і температура розкладу AIBN 50-70 °С [249] не викликає деструкції більшості полімерів.

AIBN розкладається за схемою:



Розклад 2,2'-азо-біс-ізобутиронітрилу, на відміну від бензоїлпероксиду, не супроводжується окисненням ПЕТФ, але не такий активний, оскільки ефект резонансної стабілізації знижує ефективність передачі первинного радикалу на іншу молекулу. Проте AIBN менше впливає на структуру та міцність матеріалу, який модифікують, тому його більше застосовують саме для прищепленої полімеризації [249].

Ще одна перевага AIBN, порівняно, наприклад, з бензоїл пероксидом – вибухобезпечність. Окрім того, AIBN – найдоступніший ініціатор серед близьких за активністю.

Хімічно ініційовану прищеплену полімеризацію МАК на поверхні ПЕТФ мембран в присутності ініціатора AIBN проводили за наступною схемою представленою на рис. 5.4.

Вплив тривалості полімеризації МАК ініційованої AIBN на ступінь прищеплення ПМАК до поверхні ПЕТФ мембрани представлено на рис. 5.16.

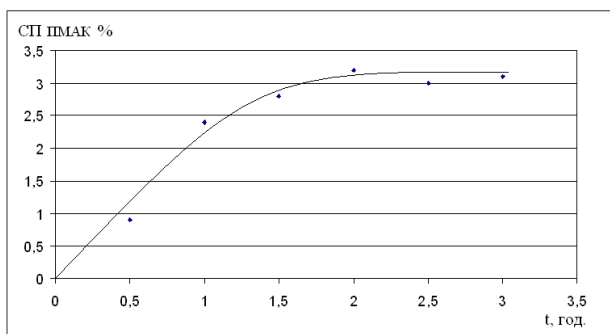


Рис. 5.16. Вплив тривалості хімічно-ініційованої AIBN прищепленої полімеризації (τ , год.) на ступінь прищеплення ПМАК ($СП_{\text{ПМАК}}$, %) до поверхні ПЕТФ мембрани ($C_{\text{МАК}} = 10\%$, $C_{\text{AIBN}} = 1,5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $T = 70^\circ\text{C}$).

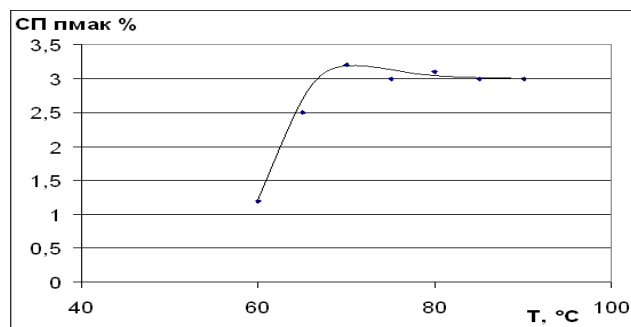


Рис. 5.17. Вплив температури хімічно-ініційованої AIBN прищепленої полімеризації МАК (T , $^\circ\text{C}$) на ступінь прищеплення ПМАК ($СП_{\text{ПМАК}}$, %) до поверхні ПЕТФ мембрани (концентрація розчину МАК 10%, $C_{\text{AIBN}} = 1,5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $\tau = 2$ год).

З рис. 5.16 видно, що чим триваліший був процес прищепленої полімеризації, тим більше зростає ступінь прищеплення ПМАК. Але це зростання відбувається лише до певної величини і в подальшому змінюється мало незалежно від часу модифікування.

Дані приведені на рис. 5.17 показують, що прищеплена полімеризація МАК ініційована AIBN відбувається найефективніше при 70°C . У цих умовах ступінь прищеплення ПМАК є максимальним і складає 3,2%. Зростання ступеня прищеплення зумовлене тим, що з підвищенням температури полегшується дифузія мономеру до поверхні мембран та збільшується швидкість утворення макрорадикалів. Такі ефекти посилюються завдяки наближенню температури модифікування до температури склування ПЕТФ, що провокує радикальні реакції. Всі ці фактори сприяють збільшенню кількості активних реакційноздатних центрів на поверхні мембран. Поява максимуму на кривій залежності ступеню прищеплення від температури обробки є результатом врівноваження двох процесів – процесу прищепленої полімеризації ПМАК та процесу обриву ростучого ланцюга.

Вплив концентрації мономеру МАК у розчині на ступінь прищеплення ПМАК показано на рис. 5.18.

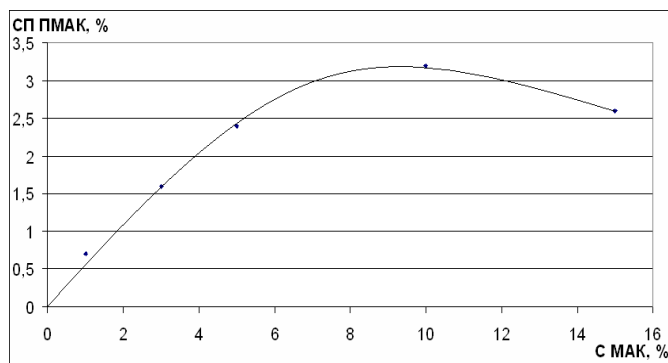


Рис. 5.18. Вплив концентрації МАК у розчині ($C_{\text{МАК}}$, %) на ступінь прищеплення ПМАК ($СП_{\text{ПМАК}}$, %) до поверхні ПЕТФ мембран ($\tau = 2$ год, $C_{\text{AIBN}} = 1,5 \times 10^{-3}$ М, $T = 70$ °С)

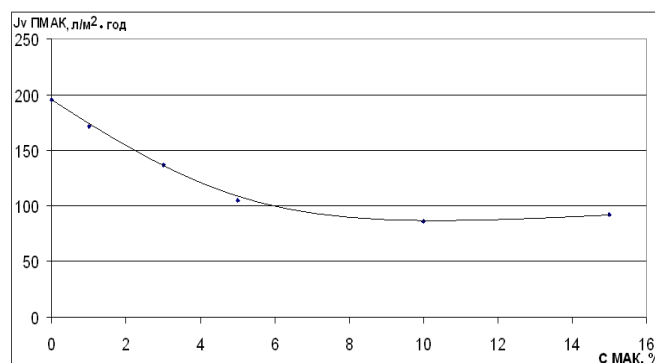


Рис. 5.19. Вплив концентрації МАК ($C_{\text{МАК}}$, %) в розчині на водопроникність (J_v) модифікованих мембран (тривалість прищепленої полімеризації $\tau = 2$ год, $C_{\text{AIBN}} = 1,5 \times 10^{-3}$ М, $T = 70$ °С)

Як видно з рис. 5.19, збільшення концентрації МАК у розчині до 10 % веде до зростання ступеня прищеплення ПМАК. Але з підвищенням концентрації мономеру до 15 %, ступінь прищеплення зменшується, завдяки посиленню процесу гомополімеризації мономеру в розчині.

Результати, що наведені на рис. 5.16-5.19 показують, що раціональними умовами хімічно ініційованої АІВН прищепленої полімеризації МАК є: концентрація розчину АІВН $1,5 \times 10^{-3}$ М, тривалість процесу полімеризації – 2 год, температура – 70 °С та концентрація розчину МАК – 10 %.

На ІЧ - спектрах поверхні мембрани після проведення АІВН-ініційованої прищепленої полімеризації МАК з'являється смуга поглинання $3423,10 \text{ см}^{-1}$, що відповідає валентним коливанням О-Н зв'язку в розчинах розведених кислот, смуга $2964,17 \text{ см}^{-1}$, яка відповідає валентним асиметричним коливанням CH_3 – групи прищепленої ПМАК, смуга $1178,44 \text{ см}^{-1}$, яка відповідає валентним коливанням С-О зв'язку. Прищеплення ПМАК підтверджує і зростання інтенсивності деформаційних коливань О-Н зв'язку в кислотах на частоті $1408,41 \text{ см}^{-1}$.

Прищеплення ПМАК до поверхні ПЕТФ мембран призводить до зменшення їх водопроникності через часткове перекривання пор. На рис. 5.19 наведені дані по зміні величини водопроникності мембрани після проведення хімічно ініційованої АІВН прищепленої полімеризації МАК на її поверхні.

Таким чином, транспортні характеристики одержаних мембран можна контролювати змінюючи параметри процесу полімеризації. Для збільшення показників проникності, можна використовувати мембрани з більшим розміром пор.

Визначення ξ -потенціалу дає змогу оцінити ефективність модифікування мембран ПМАК. Результати вимірювання ξ -потенціалу поверхні модифікованих та немодифікованих мембран. Порівняння цих значень показують, що при іммобілізації ПМАК відбувається зміна електроповерхневих властивостей ПЕТФ мембран (рис. 5.20).

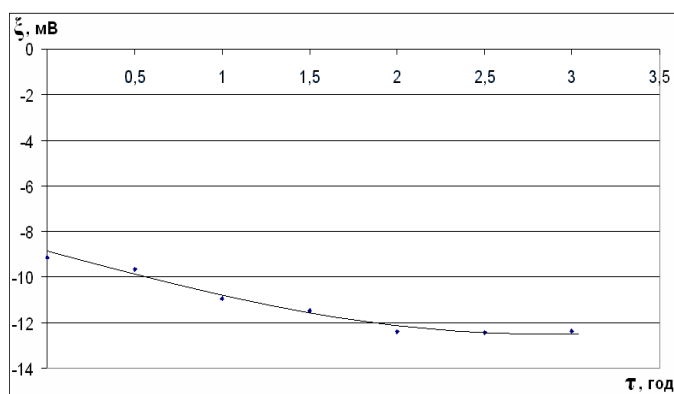


Рис. 5.20. Вплив тривалості хімічно-ініційованої АІВН прищепленої полімеризації ПМАК (τ, год.) на ξ -потенціал поверхні мембран (концентрація розчину МАК 10 %, $C_{\text{AIBN}} = 1,5 \times 10^{-3}$ М, $T = 70$ °С).

Як зазначено в попередніх розділах, поверхня немодифікованої трекової ПЕТФ мембрани має невеликий негативний ξ – потенціал $-9,12 \pm 0,58$ мВ. При прищепленні ПМАК по методиці з використанням ініціатора АІВН до поверхні мембран відбувається зниження ξ – потенціалу мембрани з $-9,12 \pm 0,58$ мВ до $-12,38 \pm 0,34$ мВ за рахунок появи на ній карбоксильних груп. Зі збільшенням тривалості модифікування мембрани її поверхневий заряд перестає змінюватись. Це є наслідком того, що кількість поверхневих карбоксильних груп при подальшій прищепленій полімеризації МАК вже не збільшується. З рис. 5.20 можна визначити, що процес прищеплення ПМАК до поверхні мембрани завершується через 2 години.

Для немодифікованих ПЕТФ мембран кут змочування становив 60° , для мембран, модифікованих ПМАК в присутності ініціатора АІВН – 45° .

Технологічно раціональні умови проведення процесу активування поверхні ПЕТФ мембран способом хімічно ініційованої полімеризації МАК з Vz_2O_2 (табл. 5.16).

Таблиця 5.16

Технологічні умови активування поверхні ПЕТФ мембран

Спосіб активування		
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		

З проведених експериментів можна зробити наступні висновки. Розроблено методику хімічно ініційованої AIBN прищепленої полімеризації МАК на поверхні трекових ПЕТФ мембран, яка дає можливість отримати максимальний ступінь прищеплення ПМАК 3,2 %. Визначено оптимальні умови прищеплення ПМАК за цією методикою: тривалість полімеризації 2 год, температура 70 °С, концентрація мономеру МАК 10 %, концентрація ініціатора AIBN $1,5 \times 10^{-3}$ М. Модифіковані за оптимальних умов мембрани мають наступні робочі характеристики: ступінь прищеплення ПМАК 3,2 %, об'ємний потік 86 л/м²год., крайовий кут змочування 45°, ξ -потенціал поверхні мембран $-12,38 \pm 0,34$ мВ. Закріплення ПМАК на поверхні мембран підтверджено методом ІЧ-спектроскопії. Вимірюванням крайового кута змочування поверхні мембран водою доведено, що під час модифікування суттєво зростає гідрофільність поверхні мембран [250].

5.1.2. Іммобілізація антибактеріальних агентів на поверхню активованих поліетилентерефталатних мембран

Активування поверхні мембран по методикам, наведеним вище, створює на ній реакційноздатні полярні карбоксильні групи, здатні до подальшого зв'язування катіоноактивних нітрогенвмісних антибактеріальних агентів природного та

синтетичного походження: хітозану, полігексаметиленгуанідин хлориду (ПГМГ) та гуанідинвмісного олігомеру (ГО). Зазначені речовини виявляють не лише бактерицидну активність, але й високу біосумісність з тканинами людини, низьку токсичність та здатність до біодеструкції [253, 254]. Окрім того, модифікування такими речовинами приводить до суттєвої гідрофілізації поверхні мембрани та надання їй позитивного заряду. Оцінку гідрофілізації поверхні та наявність на ній певного заряду проводили через вимірювання крайового кута змочування поверхні мембрани водою та визначення ξ - потенціалу поверхні мембран. Схематичне зображення стадій модифікування поверхні ПЕТФ мембрани зображено на рис. 5.21.

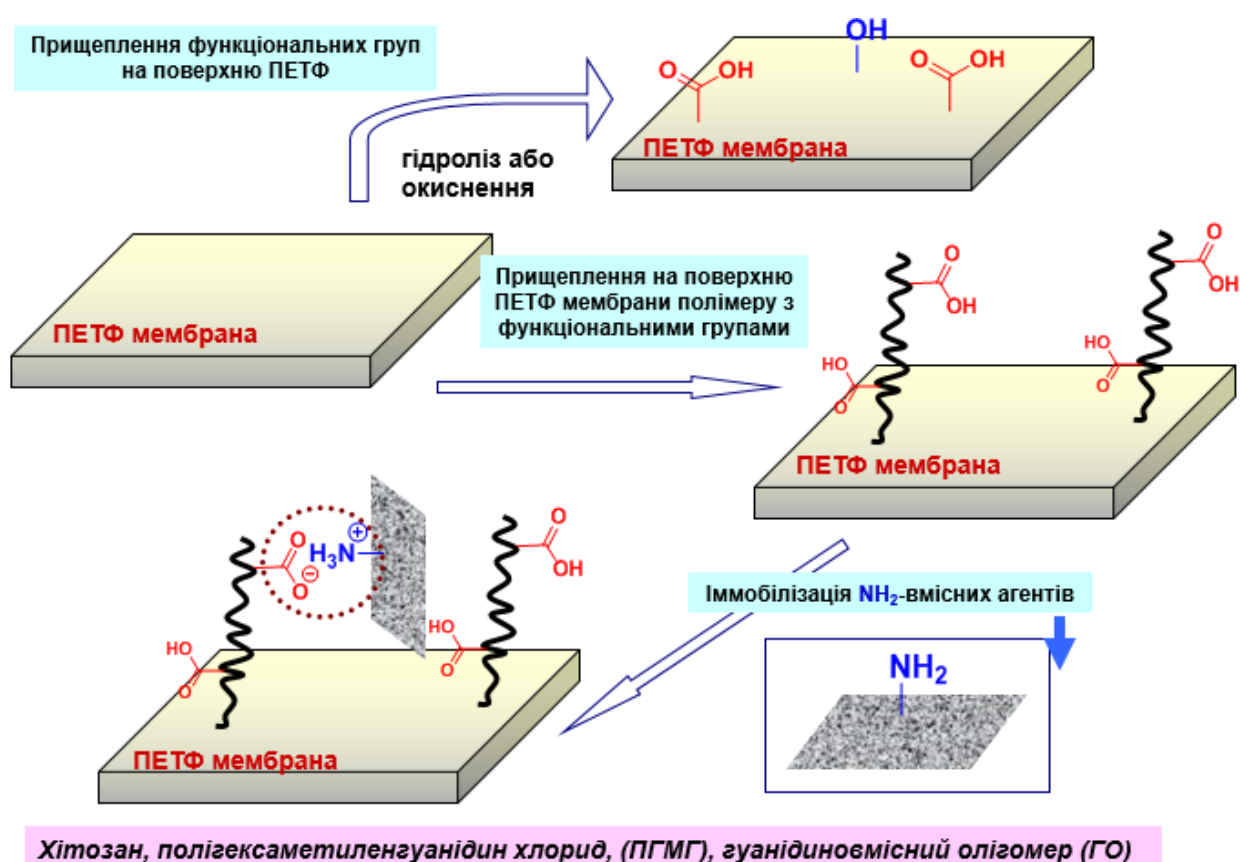


Рис. 5.21. Схематичне зображення стадій модифікування поверхні ПЕТФ мембрани.

Схематичне зображення імобілізації катіоноактивних нітрогенвмісних антибактеріальних агентів природного та синтетичного походження: хітозану, полігексаметиленгуанідин хлориду (ПГМГ) та гуанідинвмісного олігомеру (ГО) на поверхні ПЕТФ мембрани зображено на рис. 5.22.

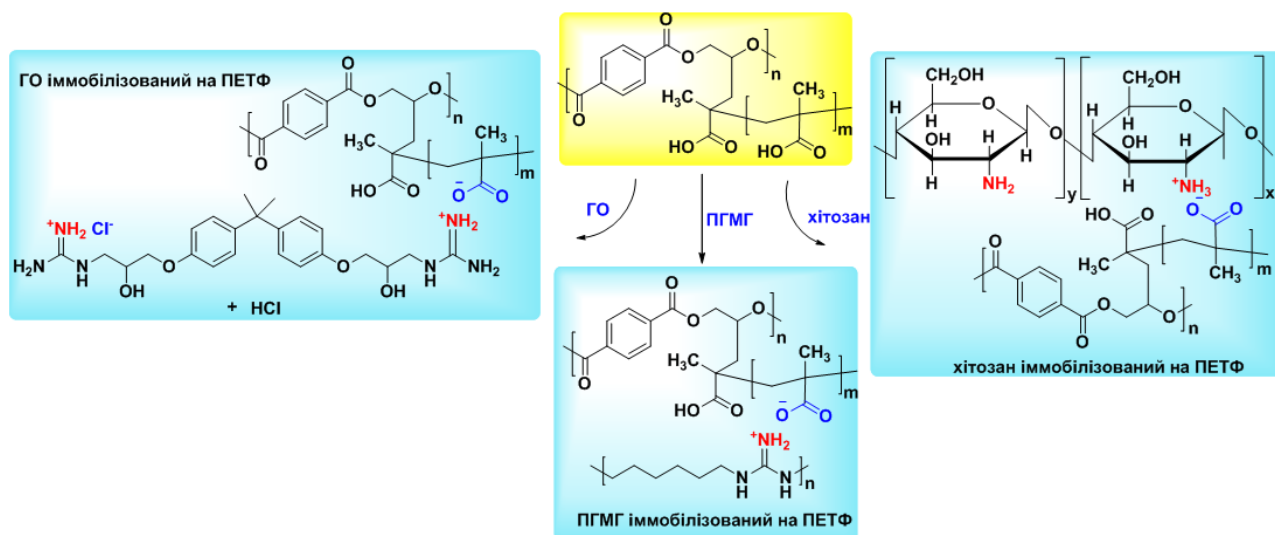


Рис. 5.22. Схематичне зображення стадій модифікування поверхні ПЕТФ мембрани.

Порівняння значень ζ - потенціалу на межі поділу поверхня мембрани-вода і поверхня мембрани-розчин бактерицидного агента вказує на механізм зв'язування катіоактивних полімерів з активованою поверхнею ПЕТФ мембран. Схематично цей механізм представлено на рис. 5.23.

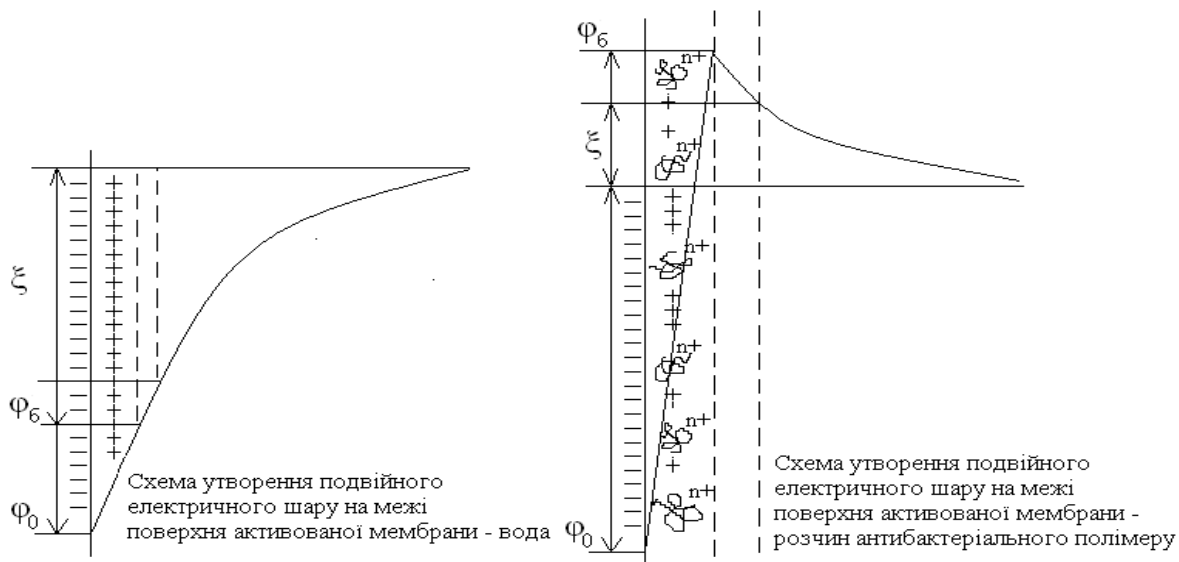


Рис. 5.23. Механізм зв'язування катіоактивних полімерів з активованою поверхнею ПЕТФ мембран

Подвійний електричний шар (ПЕШ) біля поверхні активованої мембрани містить карбоксильні групи, які надають поверхні негативного заряду і є потенціал визначальними іонами. Протиіонами ПЕШ є іони Na^+ , які частково

входять до адсорбційного шару Штерна, а частково до шару Гуї. У водному розчині антибактеріального агенту полікатиони частково заміщають в шарі Штерна протиіони Na^+ і внаслідок значного позитивного заряду на їх макромолекулах, відбувається перезарядка ξ -потенціалу мембран з негативного на позитивний. Тобто, зв'язування поліелектролітів з поверхнею мембрани відбувається через входження полікатионів в адсорбційний шар Штерна ПЕШ. Це вказує на електростатичний механізм зв'язування бактерицидних полімерів з активованою поверхнею мембрани [250].

5.1.2.1. Іммобілізація хітозану на активовану поверхню поліетилентерефталатних мембран

Іммобілізація хітозану ефективно відбувається на поверхні, що містить групи кислотного характеру. Запропоновані вище методики активування поверхні обумовлюють появу на ній значної кількості карбоксильних полярних груп, здатних до взаємодії з аміногрупами макромолекул хітозану.

Схема іммобілізації хітозану на поверхні ПЕТФ мембрани, попередньо активованої прищепленою полімеризацією МАК показана на рис. 5.22. Така методика зв'язування макромолекул хітозану з активованою поверхнею ПЕТФ мембран дає змогу створити заряджену бактерицидну поверхню.

Відомо [248], що антибактеріальна активність хітозану проти бактерій типу *Escherichia coli* зростає з молекулярною масою полімеру. Тому в роботі використано хітозан з високою молекулярною масою (400 кДа).

З аналізу робіт [249, 253] нами для проведення іммобілізації хітозану використаний саме 2 % розчин хітозану в оцтовій кислоті при кімнатній температурі, оскільки підвищення концентрації розчину призводить до суттєвого збільшення його в'язкості та нерівномірного розподілу по поверхні (збільшення концентрації хітозану в 1-2 % розчині оцтової кислоти з 2 до 4 % призводить до збільшення в'язкості приблизно в 30 разів) [251].

Імобілізацію хітозану на поверхню ПЕТФ мембран підтверджують ІЧ спектри модифікованої поверхні мембран, які отримані методом БПВВ (рис. 5.24).

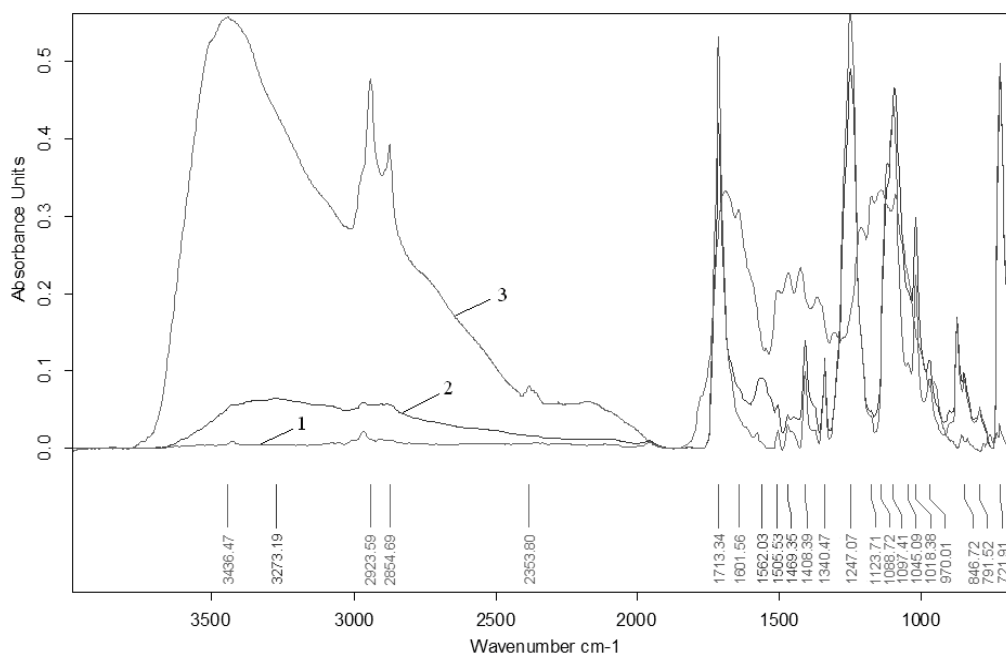


Рис. 5.24. ІЧ спектри хітозану (2), немодифікованої (1) та модифікованої хітозаном (3) ПЕТФ мембран

Після проведення іммобілізації хітозану на активованій поверхні мембран на ІЧ-спектрах з'являється смуга поглинання $3436,47 \text{ cm}^{-1}$, що відповідає валентним симетричним коливанням вільної NH_2 групи, а також смуга поглинання $3273,19 \text{ cm}^{-1}$, що відповідає валентним коливанням зв'язаної NH групи. Порівняння ІЧ-спектрів поверхні мембрани з іммобілізованим хітозаном та вихідного хітозану показує, що відбувається зміщення смуги валентних коливань вільної аміногрупи, що є наслідком зв'язування макромолекул хітозану з активованою поверхнею ПЕТФ мембрани.

Імобілізація хітозану на гідролізовану поверхню поліетилентерефталатних мембран

Як видно з рис. 5.25, на поверхні ПЕТФ мембрани, гідролізованої при $60 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 20 хв., спостерігається найбільший ступінь прищеплення хітозану.

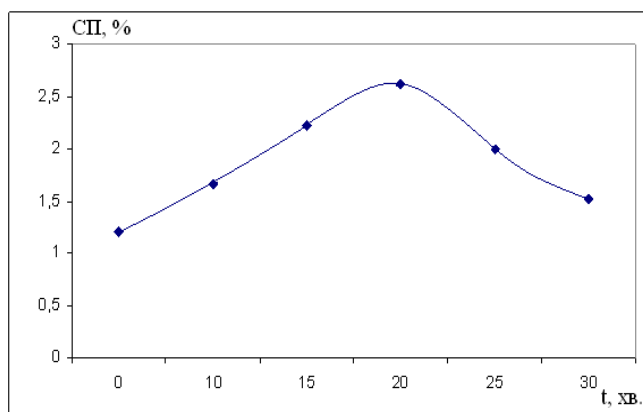


Рис. 5.25. Вплив тривалості гідролізу поверхні ПЕТФ мембран (τ , хв) на ступінь прищеплення (СП, %) хітозану до неї ($t_{\text{гидр.}} = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_{\text{NaOH}} = 1 \text{ M}$, витримування в розчині хітозану 120 хв).

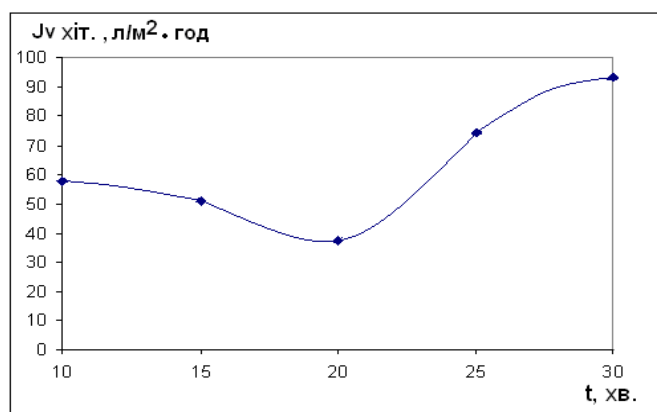


Рис. 5.26. Вплив тривалості гідролізу поверхні ПЕТФ мембрани (τ , хв) на водопроникність (J_v , $\frac{\text{л}}{\text{м}^2 \times \text{год}}$) модифікованої мембрани (витримування в розчині хітозану 120 хв).

Прищеплення хітозану до поверхні ПЕТФ мембран призводить до зменшення їх водопроникності, що демонструє рис. 5.26. Це відбувається через часткове перекривання пор адсорбованим полімером. Але при збільшенні тривалості гідролізу поверхні ПЕТФ мембрани відбувається збільшення її водопроникності через збільшення діаметру пор. Це підтверджує факт втрати маси мембрани в умовах значної тривалості (30 хв при $60 \text{ }^\circ\text{C}$) процесу гідролізу. Найбільше падіння водопроникності при іммобілізації хітозану спостерігається для зразків, гідролізованих протягом 20 хв. (рис. 5.26), що відповідає найбільшому ступеню прищеплення хітозану (рис. 5.25).

Враховуючи викладене, для іммобілізації хітозану на поверхні ПЕТФ мембран оптимальними були обрані такі умови проведення процесу гідролізу: температура $60 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 M розчин NaOH, тривалість гідролізу 20 хв.

Вивчення зміни ξ -потенціалу поверхні ПЕТФ мембрани при іммобілізації на неї хітозану може свідчити про ефективність модифікування мембрани. З даних табл. 5.17 видно, що при модифікуванні трікових ПЕТФ мембран хітозаном відбувається зміна електроповерхневих властивостей (зміна заряду поверхні) мембрани. Остання має невеликий негативний заряд поверхні, але вже через 30 хв. модифікування поверхні мембран хітозаном відбувається перезарядка

поверхні, тобто заряд немодифікованої мембрани $-9,89 \pm 0,75$ мВ, змінюється до $+8,22 \pm 0,63$ мВ [250].

Таблиця 5.17

ξ-потенціал поверхні мембран від тривалості іммобілізації хітозану

τ, год	ξ, мВ
0	$-9,89 \pm 0,75$
0,5	$+8,22 \pm 0,63$
1	$+15,85 \pm 0,38$
2	$+18,85 \pm 0,13$
3	$+18,95 \pm 0,24$
24	$+19,15 \pm 0,45$

Зростання ξ-потенціалу поверхні мембран відбувається протягом перших двох годин модифікування до $+18,85$ мВ. Подальше збільшенням тривалості процесу модифікування мало змінює поверхневий заряд. Це може свідчити про адсорбційне насичення поверхні та пор мембрани хітозаном.

Модифіковані ПЕТФ мембрани досліджені на бактерицидну здатність щодо грам-негативної бактерії *Escherichia coli* НВ. Результати дослідження наведені в табл. 5.18.

Таблиця 5.18

Бактерицидність ПЕТФ мембрани в залежності від тривалості її витримування в розчині хітозану

τ, год	Бактерицидність, %
0	0
1	65
2	100
3	100

(витримування в 2 % розчині хітозану 2 год.)

Таким чином, бактерицидні властивості мембран зростають зі збільшенням кількості хітозану, іммобілізованого на поверхні, і виходять на плато при адсорбційному насиченні поверхні ПЕТФ мембран хітозаном при тривалості модифікування 2 год.

Таблиця 5.19

Зміна бактерицидних властивостей мембрани, модифікованої хітозаном, від тривалості їх витримування у воді

τ, діб	Бактерицидність, %
0	100
3	100
10	100
20	100
30	95

(витримування в 2 % розчині хітозану 2 год.)

Як показують дані табл. 5.19, при іммобілізації хітозану на гідролізовану поверхню ПЕТФ мембрани бактерицидні властивості останньої залишаються стабільними впродовж більш ніж 20 діб їх експлуатації [250, 251].

Іммобілізація хітозану на поверхню поліетилентерефталатних мембран окислену періодатом натрію

Вплив умов попереднього активування поверхні ПЕТФ мембрани розчином періодату натрію на ступінь прищеплення хітозану представлено в табл. 5.20.

Таблиця 5.20

Вплив умов активування поверхні ПЕТФ мембран розчином NaIO_4 на ступінь прищеплення до неї хітозану

Ступінь прищеплення хітозану, %				
$T, ^\circ\text{C}$	60	70	80	90
$\tau, \text{хв.}$				
30	2,76	4,07	3,08	2,32
60	3,14	9,49	8,79	6,88
120	3,39	6,26	5,84	5,53
180	2,83	5,40	4,32	3,47

τ – тривалість активування, хв; T – температура розчину, $^\circ\text{C}$

Дані табл. 5.20 свідчать, що іммобілізація хітозану на поверхні активованих мембран відбувається найефективніше, якщо обробку розчином NaIO_4 проводити при 70°C протягом 60 хв. За таких умов ступінь прищеплення хітозану є максимальним і складає 9,49 %. Зростання ступеня прищеплення зумовлене тим, що з підвищенням температури полегшується дифузія NaIO_4 до поверхні мембран та збільшується швидкість реакцій окиснення, що сприяє збільшенню кількості активних реакційноздатних центрів на поверхні мембран. Такі ефекти посилюються при наближенні температури окиснення до температури склування ПЕТФ. Проте надмірне підвищення температури при збільшенні часу процесу модифікування призводить до часткової деструкції мембрани і втрати маси зразка.

Іммобілізація хітозану на поверхні ПЕТФ мембран призводить до зменшення їх водопроникності (табл. 5.21) за рахунок часткового перекривання пор.

Таблиця 5.21

Влив умов активування ПЕТФ мембран розчином NaIO_4 на їх водопроникність після обробки хітозаном

Водопроникність, J_v , л/м ² *год				
$T, ^\circ\text{C}$	60	70	80	90
τ , хв.				
30	70,41	56,92	53,42	80,42
60	72,93	41,07	42,35	76,37
120	61,27	47,02	48,70	80,85
180	69,38	45,13	51,24	96,49

τ – тривалість активування, хв; T – температура розчину, $^\circ\text{C}$

В табл. 5.22 наведені дані по зміні ступеня гідрофільності поверхні мембран після іммобілізації хітозану на їх поверхні, який оцінювали по значенню крайового кута змочування поверхні мембран водою.

Іммобілізація хітозану на поверхні ПЕТФ мембран попередньо окиснених NaIO_4 приводить до підвищення їх гідрофільності, на що вказує зменшення величини крайового кута змочування поверхні мембран водою. Зі збільшенням тривалості обробки мембран розчином NaIO_4 величина кута змочування мембран

водою зменшується із $59,2^\circ$ (немодифікована мембрана) до $43,5^\circ$ при 60 хв обробки і залишається незмінною при збільшенні тривалості окиснення, тому подальша їх обробка розчином NaIO_4 не є доцільною [250].

Таблиця 5.22

**Вплив умов активування поверхні ПЕТФ мембран розчином NaIO_4
на її гідрофільність після обробки хітозаном**

		Кут змочування, °			
$T, ^\circ\text{C}$		60	70	80	90
$\tau, \text{хв.}$					
0		$59,2^\circ$	$59,2^\circ$	$59,3^\circ$	$59,1^\circ$
30		$54,4^\circ$	$49,5^\circ$	$48,6^\circ$	$48,2^\circ$
60		$52,6^\circ$	$43,5^\circ$	$44,5^\circ$	$43,7^\circ$
120		$48,2^\circ$	$43,3^\circ$	$43,2^\circ$	$43,5^\circ$
180		$44,7^\circ$	$43,4^\circ$	$43,5^\circ$	$43,4^\circ$

τ – тривалість активування, хв; T – температура розчину, $^\circ\text{C}$

З даних табл. 5.20-5.22 обрані оптимальні умови іммобілізації хітозану на поверхні ПЕТФ мембран: температура 70°C , $0,1\text{ M}$ розчин NaIO_4 , тривалість процесу активування 1 година.

Вивчення змін ξ -потенціалу поверхні мембран дає змогу оцінити ефективність модифікування мембрани хітозаном. На рис. 5.27 наведена залежність ξ -потенціалу поверхні мембран від тривалості процесу іммобілізації хітозану.

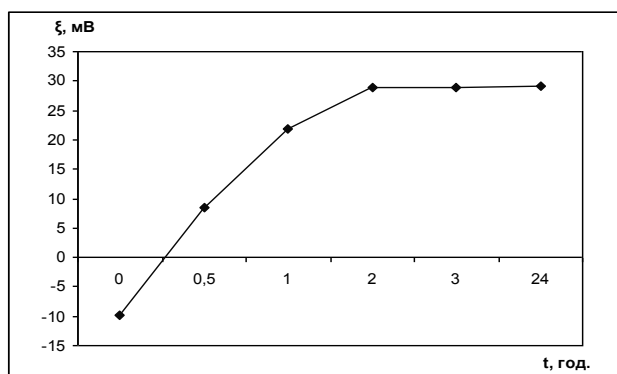


Рис. 5.27. Залежність ξ -потенціалу поверхні мембран від тривалості іммобілізації хітозану

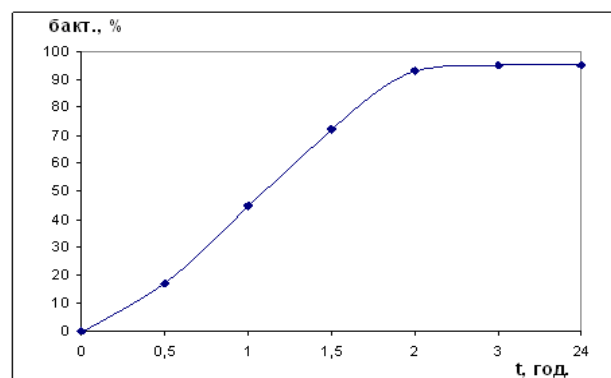


Рис. 5.28. Бактерицидна активність мембрани в залежності від тривалості витримування її в 2% розчині хітозану

При окисненні поверхні мембран NaIO_4 відбувається несуттєве зниження ξ – потенціалу мембрани з -10 до -12 мВ. Після іммобілізації полікатіоніту хітозану

протягом 30 хв відбувається перезарядка поверхні і вона набуває позитивного заряду, тобто заряд немодифікованої хітозаном мембрани -12 мВ змінюється до +8,45 мВ.

Модифіковані хітозаном ПЕТФ мембрани були досліджені на бактерицидну активність щодо грам-негативної бактерії *Escherichia coli* НВ. З рис. 5.28 видно, що мембрани, модифіковані описаним вище способом, при іммобілізації на них хітозану протягом 2 годин характеризуються 100 % антибактеріальною активністю, яка залишається стабільною при збільшенні тривалості модифікування розчином хітозану (табл. 5.23). Таким чином, бактерицидна активність мембран зростає зі збільшенням кількості хітозану, іммобілізованого на поверхні і досягає максимуму при повному адсорбційному насиченні поверхні мембран [250].

При застосуванні мембран з антибактеріальною активністю велике значення має не лише наявність самого антибактеріального ефекту, але й важливим є термін, протягом якого цей ефект зберігається. Нами виявлено, що модифіковані по описаній вище схемі мембрани проявляють бактеріостатичну, а не бактерицидну активність. Через деякий час ріст бактерій на модифікованій поверхні відновлюється. Бактерицидна активність модифікованих хітозаном мембран протягом 2 год від тривалості їх зберігання у дистильованій воді представлена в табл. 5.23.

Таблиця 5.23

Залежність бактерицидної активності мембран від тривалості їх зберігання у дистильованій воді

τ, діб	Бактерицидна активність, %
0	100
3	100
10	100
20	100
30	99

Отже (табл.5.23), бактерицидна активність залишається стабільною впродовж більш ніж 20 діб їх зберігання у воді, після чого рівень бактерицидної

активності дещо спадає, можливо, за рахунок часткової десорбції хітозану з поверхні мембрани у водне середовище [250, 262].

Іммобілізація хітозану на попередньо прищеплений шар поліметакрилової кислоти

Результати визначення ступеня прищеплення хітозану до поверхні модифікованих ПМАК мембран (прищепленою в присутності ініціатора Vz_2O_2) в залежності від умов модифікування представлені в табл. 5.24.

Таблиця 5.24

Влив тривалості процесу модифікування ПМАК поверхні ПЕТФ мембран на ступінь прищеплення хітозану до цієї поверхні

		Ступінь прищеплення хітозану, %			
		60 °C	70 °C	80 °C	90 °C
τ , хв.	T , °C				
30		0,8	1,7	2,1	1,9
60		2,2	3,3	3,8	2,9
120		2,6	4,2	4,9	3,2
180		2,4	3,5	4,7	2,7

τ – тривалість модифікування, хв.; T – температура середовища, °C

З табл. 5.24 видно, що на ПЕТФ мембранах, процес модифікування ПМАК поверхні яких проводили в умовах 80 °C протягом 2 год., спостерігається найбільший ступінь прищеплення хітозану. З даних, наведених в табл. 5.25 видно, що за цих умов процесу модифікування досягається і рівномірне покриття мембрани шаром ПМАК.

Таблиця 5.25

Влив тривалості модифікування ПМАК (τ , хв.) на водопроникність (J_v) мембран після обробки хітозаном

		J_v , л/м ² ·год			
		60 °C	70 °C	80 °C	90 °C
τ , хв.	T , °C				
30		120,05	94,34	98,46	92,01
60		102,60	68,39	68,38	67,49
120		82,23	66,23	55,54	63,99
180		79,39	70,92	69,90	72,78

τ – тривалість модифікування, хв.; T – температура середовища, °C

Імобілізація хітозану на поверхню ПЕТФ мембран, модифікованих попереднім прищепленням ПМАК, призводить до зменшення їх водопроникності (табл. 5.25). Можливо, це відбувається внаслідок часткового перекривання пор мембрани. Але значного зменшення водопроникності мембран не спостерігається.

Максимальне зменшення водопроникності при імобілізації хітозану на поверхні попередньо модифікованої ПМАК мембрані спостерігається для мембрани, модифікованих ПМАК протягом 2 годин при температурі 80 °С (табл. 5.25). Ці умови відповідають найбільшому ступеню прищеплення ПМАК та найбільшому ступеню прищеплення хітозану (табл. 5.24).

З аналізу даних табл. 5.24 та 5.25, для імобілізації хітозану на поверхні ПЕТФ мембран, попередньо модифікованих ПМАК, були обрані такі технологічні умови модифікування: температура 80°C, концентрація розчину МАК 10 %, тривалість модифікування 2 год.

Ефективність імобілізації хітозану на попередньо модифікованих ПМАК мембранах оцінювали по значенню ξ -потенціалу поверхні мембран. Зміна ξ -потенціалу поверхні мембран внаслідок її модифікування хітозаном наведена на рис. 5.29.

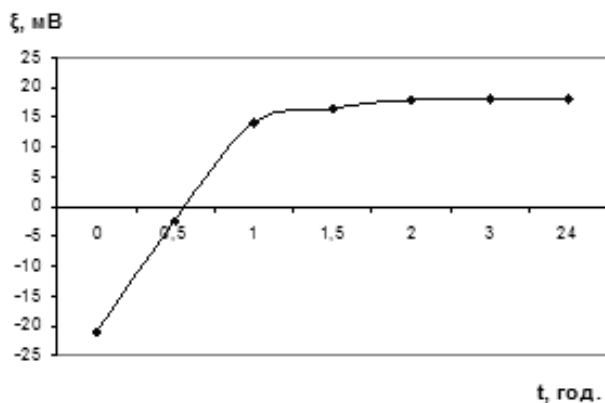


Рис. 5.29. ξ - потенціал поверхні мембран модифікованих ПМАК від тривалості процесу імобілізації хітозану

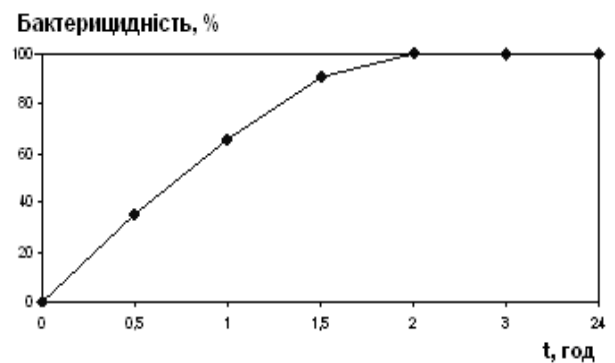


Рис. 5.30. Бактерицидна активність модифікованої ПМАК мембрани в залежності від тривалості витримування цієї мембрани в розчині хітозану

З даних (рис. 5.29), видно, що в результаті модифікування тріакових ПЕТФ мембран хітозаном відбувається зміна електроповерхневих властивостей початкових

мембран, що мають невеликий поверхневий негативний заряд. Через 60 хв. контакту модифікованої мембрани з розчином хітозану відбувається перезарядка поверхні, тобто заряд модифікованої ПМАК мембрани який складав -20,89 мВ після іммобілізації хітозану змінюється до значення +14,26 мВ. Зі збільшенням тривалості модифікування до 2 год. поверхневий заряд з часом досягає значення +18,04 мВ і далі не змінюється. З рис. 5.30 видно, що при витримуванні мембрани, попередньо модифікованої ПМАК, в розчині хітозану протягом 2 год. бактерицидність мембрани досягає 100 % і залишається стабільною при збільшенні часу контакту цієї мембрани з хітозаном [250, 254].

Таблиця 5.26

Значення крайового кута змочування поверхні попередньо модифікованих ПМАК мембран з прищепленим хітозаном

Тип мембрани	Кут змочування, θ
ПЕТФ немодифікована	60°
ПЕТФ+ПМАК	45°
ПЕТФ+ПМАК+хітозан	45°

Одержані значення крайових кутів змочування модифікованих мембран (табл. 5.26) свідчать про суттєву гідрофілізацію поверхні вихідних мембран. Кут змочування немодифікованої ПЕТФ мембрани становить 60°. Прищеплення ланцюгів ПМАК та хітозану зменшує значення кута змочування до 45°, що свідчить про суттєву гідрофілізацію поверхні мембран. Модифіковані ПЕТФ мембрани були досліджені на бактерицидну активність щодо грамнегативної бактерії *Escherichia coli* НВ. Бактерицидна активність отриманих мембран в залежності від терміну їх витримування у воді представлена в табл. 5.27.

Таблиця 5.27

Залежність бактерицидної активності модифікованих хітозаном мембран від тривалості їх витримування у воді

τ , діб	0	10	20	30	40	50	60
Бактерицидність, %	100	100	100	100	99	99	95

Як видно з табл. 5.27, бактерицидні властивості отриманих мембран з прищепленим хітозаном залишаються стабільними впродовж більш ніж 30 діб їх витримування у воді. Протягом цього часу ріст тестових культур *E. coli* HB 101 був відсутнім. Це говорить про високу стійкість антибактеріального шару і робить можливим використання таких мембран на практиці. При іммобілізації хітозану на шар ПМАК відбувається зміна поверхневого заряду мембран зі значення -20,89 мВ до +18,04 мВ, а контактний кут змочування поверхні мембрани водою зменшився з 60° до 45°, що свідчить про її суттєву гідрофілізацію [250].

5.1.2.2. Іммобілізація ПГМГ на активовану поверхню ПЕТФ мембран

Іммобілізація ПГМГ на активованій поверхні ПЕТФ мембран наведена на рис. 5.22.

Для підтвердження іммобілізації ПГМГ були зняті ІЧ-спектри з немодифікованої мембрани та мембрани після іммобілізації ПГМГ. ІЧ-спектри цих мембран наведені на рис. 5.31. У модифікованій мембрани спостерігається поява характеристичних смуг поглинання на частоті 3430 cm^{-1} (валентні коливання N-H групи), 1577 cm^{-1} (валентні коливання C=N групи), 1660 cm^{-1} (деформаційні коливання N-H групи), що свідчить про закріплення ПГМГ на поверхні мембран.

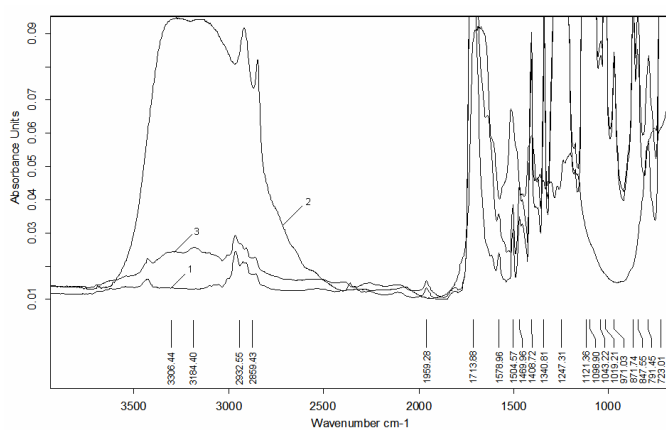


Рис. 5.31. ІЧ спектри мембран: початкової ПЕТФ мембрани (1), полігексаметиленгуанідину (2) та ПЕТФ мембрани, модифікованої ПГМГ (3)

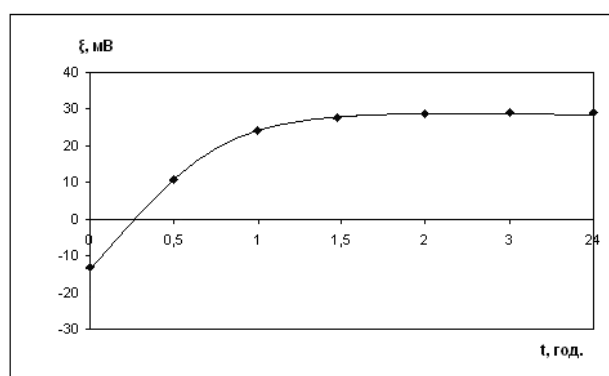


Рис. 5.32. ξ -потенціал поверхні мембран від тривалості іммобілізації ПГМГ

Зміна ξ -потенціалу поверхні модифікованої ПГМГ мембрани підтвержує прищеплення йоногенного полімеру ПГМГ до її поверхні. Результати вимірювання ξ -потенціалу наведено на рис. 5.32.

З даних рис. 5.32 видно, що внаслідок модифікування поверхні ПЕТФ мембран ПГМГ відбувається зміна електроповерхневих властивостей відносно початкової мембрани. Поверхня немодифікованої, але активованої мембрани, має поверхневий негативний заряд обумовлений дисоційованими карбоксильними групами, утвореними на поверхні мембран. Але через 60 хвилин обробки активованої мембрани розчином полікатионіту ПГМГ, кожна елементарна ланка якого містить позитивно заряджений гуанідиній-іон, відбувається перезарядка поверхні. Тобто заряд активованої мембрани $-14,28$ мВ, змінюється внаслідок модифікації до $+23,98$ мВ. Після досягнення адсорбційного насичення поверхні та пор мембрани ПГМГ, коли подальше його прищеплення вже більше не відбувається, ξ -потенціал поверхні мембран досягає свого максимуму і в подальшому майже не змінюється. Результати вимірювання ξ -потенціалу також свідчать про залежність величини заряду модифікованих ПГМГ мембран від тривалості процесу модифікування. Збільшення тривалості процесу модифікування приводить до росту величини ступеня прищеплення, а отже і більшого позитивного заряду поверхні. Однак після насичення поверхні мембрани ПГМГ ξ -потенціал вже майже не змінюється і подальше модифікування вже не доцільне. Тому основні характеристики модифікованих мембран: зокрема, ступінь прищеплення ПГМГ, продуктивність, селективність та гідрофільність їх поверхні – вимірювали для мембран, чия поверхня досягла адсорбційного насичення полімером-модифікатором.

Таблиця 5.28

Ступінь прищеплення ПГМГ та експлуатаційні характеристики

Тип мембрани	СП, мас. %	J_v , л/м ² ·год	R, %
ПЕТФ немодифікована	-	195	25
ПЕТФ+ПМАК (УФ)	9,3	85	46
ПЕТФ+ПМАК (УФ) + ПГМГ	11,2	56	73

З табл. 5.28 видно, що при модифікуванні мембран йоногенними речовинами продуктивність мембран по воді зменшується та збільшується їх затримувальна здатність по ПЕГ. Отже транспортні характеристики одержаних мембран можна контролювати, змінюючи параметри процесу полімеризації. Якщо умови використання полімерної системи потребуватимуть значно вищих показників проникності, то в якості матриці можна використовувати високопористі мембрани з більшим розміром пор [250].

В табл. 5.29 наведені значення крайових кутів змочування поверхні мембран після активування ПМАК та модифікування ПГМГ.

Таблиця 5.29.

Значення крайового кута змочування поверхні мембран після активування ПМАК та модифікування ПГМГ

Тип мембрани	Кут змочування, θ
ПЕТФ немодифікована	60°
ПЕТФ+ПМАК (УФ)	43°
ПЕТФ+ПМАК (УФ) + ПГМГ	40°

Кут змочування поверхні немодифікованої ПЕТФ мембрани становить 60°, тобто поверхня цієї мембрани є низькогідрофільною. УФ ініційоване прищеплення йоногенних ланцюгів ПМАК (активування поверхні) та іммобілізація ПГМГ на ПМАК (модифікування поверхні) зменшує значення кута змочування до 43° та 40° відповідно, що вказує на гідрофілізацію поверхні мембран.

Отже нами розроблено методику іммобілізації полігексаметиленгуанідин хлориду на поверхні трекових мембран активованих за допомогою УФ-ініційованої прищепленої полімеризації МАК. Прищеплення ПГМГ на поверхні активованої мембрани підтверджено методом ІЧ-спектроскопії. При іммобілізації ПГМГ на шар ПМАК відбулася зміна ξ -потенціалу поверхні мембран з $-14,28 \pm 0,43$ мВ до $+23,98 \pm 0,42$ мВ. Крайовий кут змочування поверхні мембрани водою зменшився з 60° до 40°, що свідчить про її суттєву гідрофілізацію [250].

Мембрани, що отримані за допомогою зв'язування ПГМГ з шаром ПМАК,

характеризуються 100 % бактерицидною активністю і зберігають її протягом 56 діб.

5.1.2.3. Іммобілізація гуанідинвмісного олігомеру на активовану поверхню поліетилентерефталатних мембран

Іммобілізацію ГО на поверхню ПЕТФ мембран, попередньо модифіковану ПМАК, представлено на рис. 5.22.

Для підтвердження іммобілізації ГО на активовану поверхню мембран порівнювалися ІЧ-спектри немодифікованої мембрани та мембрани з іммобілізованим ГО. Порівняння ІЧ-спектрів цих мембран показано на рис. 5.33.

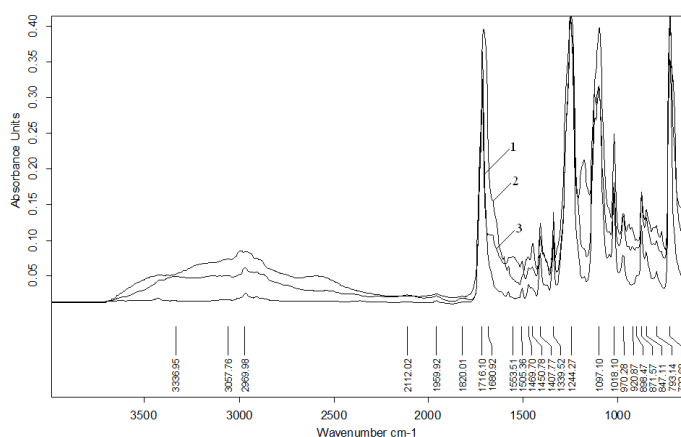


Рис. 5.33. ІЧ спектри немодифікованої (1), активованої ПМАК (2) та модифікованої ГО (3) поверхні мембран

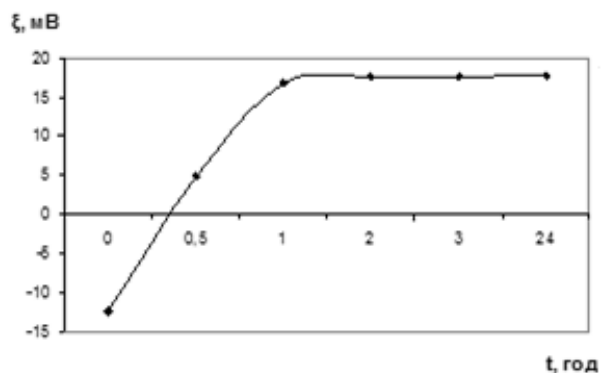


Рис. 5.34. ξ -потенціал поверхні мембран від тривалості іммобілізації ГО

Іммобілізація ГО на поверхню ПЕТФ мембран, попередньо модифіковану ПМАК, привела до появи нового піку поглинання 3450 cm^{-1} , який відповідає валентним коливанням N-H зв'язку в гуанідиновій групі та піку 1180 cm^{-1} , що відповідає валентним коливанням C-N зв'язку в ГО. Із підвищенням ступеню прищеплення ГО до поверхні мембран, зростає інтенсивність цих піків. Абсорбція при 1716 cm^{-1} є типовою для ароматичних C-N та карбонільних C=O сполук. Тому тут спостерігається зростання інтенсивності та поява додаткового піку при 1680 cm^{-1} після модифікування мембран ПМАК [250, 254].

Зміна ξ -потенціалу поверхні ПЕТФ мембран до та після іммобілізації ГО свідчить про ефективність модифікування мембран ГО та підтверджує прищеплення йоногенного полімеру ГО до поверхні ПЕТФ мембран. З даних рис. 5.34. видно, що

в результаті модифікування трекових ПЕТФ мембран ГО відбувається зміна електроповерхневих властивостей початкових мембран. Як зазначено на рис. 5.34 та відмічалось в попередніх підрозділах, поверхня вихідної мембрани має негативний заряд, що утворюється при дисоціації карбоксильних груп поверхні. Через 60 хвилин контакту активованої мембрани з розчином полікатіоніту ГО, кожна елементарна ланка якого містить позитивно заряджений гуанідиній-іон, відбувається перезарядка поверхні, тобто заряд поверхні мембрани модифікованої ПМАК, що мав значення $-12,37$ мВ, змінився на $+16,80$ мВ. Після 1 години процесу модифікування поверхневий заряд з часом не змінюється що свідчить про те, що відбувається адсорбційне насичення поверхні мембрани ГО і подальша його іммобілізація на поверхні активованої мембрани не відбувається [250, 254]..

Результати вимірювання ξ -потенціалу показують залежність величини заряду мембрани від початкової концентрації розчину модифікатора та тривалості процесу модифікування. З їх більшенням росте ступінь прищеплення ГО.

В табл. 5.30 наведений максимальний ступінь прищеплення ГО на поверхні мембран, а також значення продуктивності для початкових та модифікованих мембран.

Таблиця 5.30

**Ступінь прищеплення ПМАК та ГО
та продуктивність модифікованих мембран**

Тип мембрани	Ступінь прищеплення, мас. %	Продуктивність, л/м ² ·год
ПЕТФ немодифікована	-	195
ПЕТФ+ПМАК (AIBN)	3,2	86
ПЕТФ+ПМАК (AIBN) + ГО	7,6	68

З табл. 5.30 видно, що при модифікуванні мембран досягається ступінь прищеплення полімеру 7,6 %, але при цьому дещо зменшується продуктивність мембран по воді. Причиною зменшення продуктивності мембран після модифікування її поверхні ПМАК та додатково ГО є часткове блокування пор прищепленим полімером.

Гідрофілізацію поверхні мембран модифікованих ПМАК та додатково оброблених ГО вивчали вимірюванням крайових кутів змочування поверхні водою (табл. 5.31).

Таблиця 5.31

Значення крайового кута змочування немодифікованої та модифікованих ПМАК та ГО мембран

Тип мембрани	Кут змочування, θ
ПЕТФ немодифікована	60°
ПЕТФ+ПМАК (AIBN)	45°
ПЕТФ+ПМАК (AIBN) + ГО	42°

Значення крайових кутів змочування модифікованих ПМАК та ГО мембран, що наведені в табл. 5.31 свідчать про гідрофілізацію поверхні початкової мембрани. Так кут змочування поверхні немодифікованої ПЕТФ мембрани становить 60°, тобто поверхня даного матеріалу є слабо гідрофільною. Прищеплення до поверхні мембран ланцюгів ПМАК та ПГМГ зменшує значення кута змочування відповідно до 45° та 42°, що свідчить про суттєву гідрофілізацію поверхні мембран.

Модифіковані ГО мембрани були досліджені на бактерицидну активність щодо грам-негативних бактерій *E. coli* НВ та грам-позитивних бактерій *S. aureus*. Результати дослідження бактерицидної активності цих мембран наведені в табл. 5.32.

Таблиця 5.32

Антибактеріальна активність модифікованих ГО ПЕТФ мембран по відношенню до бактерій *E. coli* НВ та *S. aureus*

Метод модифікування ПЕТФ мембрани	Час, діб					
	<i>E. coli</i>			<i>S. aureus</i>		
	1	28	56	1	28	56
Фізична адсорбція ГО	-	++	+++	-	-	+
ПМАК+ ГО	-	-	-	-	-	-
Контроль	++++			++++		

З даних, наведених в табл. 5.32 видно, що бактерицидна активність мембран модифікованих ГО становить 100 % і залишається незмінною протягом 56 діб.

Отже, розоблена методика іммобілізації ГО на поверхні трекових мембран, активованих за допомогою AIBN-ініційованої прищепленої полімеризації МАК. Закріплення ГО на поверхні мембран підтверджено методом ІЧ-спектроскопії. З підвищенням ступеню прищеплення ГО інтенсивність цих піків зростає. При іммобілізації ГО на шар ПМАК відбувається зміна ξ -потенціалу мембран з -12,37 мВ до +16,80 мВ. Крайовий кут змочування поверхні мембрани водою зменшився з 60° для вихідної мембрани до 42° для мембрани, модифікованої ГО, що вказує на суттєву гідрофілізацію її поверхні.

Мембрани, що отримані за допомогою зв'язування ГО з шаром ПМАК, характеризуються 100 % бактерицидною активністю і зберігають її протягом 56 діб [250, 254].

5.1.2.4. Комплексоутворення модифікованих хітозаном поліетилентерефталатних мембран з іонами Ag^+ та Cu^{2+}

Природні бактерицидні речовини характеризуються відносно невеликою антибактеріальною активністю, порівняно з їх синтетичними аналогами. Але вони характеризуються нетоксичністю та біосумісністю. Наприклад, хітозан тільки пригнічує ріст мікроорганізмів, але не знищує їх. Тому для посилення антимікробних властивостей модифіковані хітозаном мембрани обробляли розчинами неорганічних бактерицидних агентів $AgNO_3$ та $CuCl_2$. Хітозан внаслідок наявності в складі ланцюгів макромолекул NH_2 груп утворює стійкі хелатні комплекси з йонами металів.

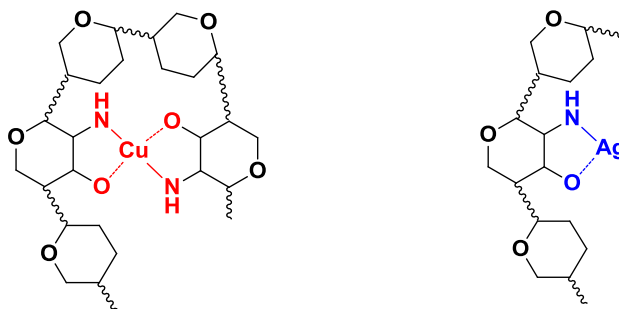


Рис.5.35. Комплекси хітозан- Cu^{2+} та хітозан- Ag^+

В цьому методі для ефективної іммобілізації хітозану на інертну поверхню ПЕТФ мембран нами використано активування поверхні мембран перйодатом натрію. Тому перед проведенням процесів комплексоутворення іммобілізованого хітозану з іонами металів проведені систематичні дослідження впливу NaIO_4 на здатність поверхні мембран зв'язувати хітозан [250].

При застосуванні мембран з антибактеріальної активністю велике значення має не лише наявність самого антибактеріального ефекту, але й важливим є термін, протягом якого цей ефект зберігається. Нами виявлено (табл. 5.33), що модифіковані хітозаном по описаній вище схемі мембрани проявляють бактеріостатичні, а не бактерицидні властивості. Через деякий час ріст бактерій на модифікованій поверхні відновлюється.

Як зазначено на початку розділу, збільшити бактерицидну активність мембрани, поверхня якої оброблена хітозаном, можна за допомогою неорганічних бактерицидних агентів. Після додаткової обробки модифікованих хітозаном мембран розчинами AgNO_3 та CuCl_2 , бактерицидні властивості отриманих мембран суттєво покращуються, що ілюструє табл. 5.33.

Таблиця 5.33

Антибактеріальні властивості мембран, модифікованих хітозаном та оброблених розчинами AgNO_3 та CuCl_2

Тест-культура	хітозан			хітозан + CuCl_2			хітозан + AgNO_3			контроль
	термін зберігання (діб)									
	1	28	56	1	28	56	1	28	56	
<i>E. coli</i>	-	+	+	-	-	+	-	-	-	+++
<i>S. aureus</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+++

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

Дослідження антибактеріальних властивостей модифікованих мембран (табл. 5.33) показує, що мембрани, модифіковані розчинами AgNO_3 , характеризуються 100 % бактерицидною активністю і зберігають її протягом 56 діб. На мембранах, модифікованих розчинами хітозану та CuCl_2 ріст тестової культури грамнегативної бактерії *Escherichia coli* НВ 101 несуттєвий (поодинокі

колонії), а грампозитивної *Staphylococcus aureus* ССМ 209 не спостерігався. Це свідчить про те, що мембрани з іммобілізованим хітозаном та додатково модифіковані розчином CuCl_2 проявляють бактеріостатичні властивості та їхня антибактеріальна активність проявляється в інгібуванні росту мікроорганізмів на поверхні мембрани [250].

Таким чином, в результаті виконаних експериментальних досліджень одержано заряджені ПЕТФ мембрани з гідрофілізованою поверхнею, що проявляють антибактеріальні властивості, які залишаються стабільними тривалий час при відносно незмінній водопроникності. Показано, що утворення комплексів хітозан-купрум та хітозан-аргентум на поверхні мембрани суттєво підвищує антимікробні властивості мембран, надаючи їм бактерицидного ефекту. Цей метод модифікування може бути рекомендований для запобігання біологічного забрудненню гідрофобних мембран у процесах водоочищення [250].

5.1.3. Порівняння ефективності модифікування мембран антибактеріальними агентами для різних методик активування їх поверхні

Нами визначалась найбільш ефективна методика модифікування мембран з наданням їм антибактеріальних властивостей. Для цього в роботі нами були попередньо досліджені наступні методики хімічного та фізико-хімічного активування інертної поверхні початкових ПЕТФ мембран: окиснення поверхні перйодатом натрію, омилення її в розчині NaOH та прищеплена полімеризація до цієї поверхні МАК. Прищеплення поліметакрилової кислоти проводили трьома способами: УФ-ініційованою прищепленою полімеризацією та за допомогою хімічних ініціаторів полімеризації AIBN та Vz_2O_2 . Як було показано вище, на поверхні були утворені реакційноздатні карбоксильні групи, що здатні зв'язувати катіонактивні нітрогенвмісні антибактеріальні агенти природного та синтетичного походження: хітозан, полігексаметиленгуанідин хлорид та гуанідинвмісний олігомер.

Ступінь модифікування мембран антибактеріальними агентами характеризували за величиною ступеня прищеплення полімеру-модифікатора.

Вимірювали також водопроникність мембран до та після іммобілізації полімерів-модифікаторів, гідрофільність та заряд поверхні модифікованих мембран. Ступінь прищеплення антибактеріальних агентів збільшувався, а водопроникність зменшувалась з тривалістю процесу модифікування. Але зміна цих характеристик для всіх модифікованих мембран з часом модифікування відбувались лише до певного значення, яке в подальшому залишалось стабільним. Це є наслідком адсорбційного насичення поверхні мембран полімером-модифікатором (рис. 5.35).

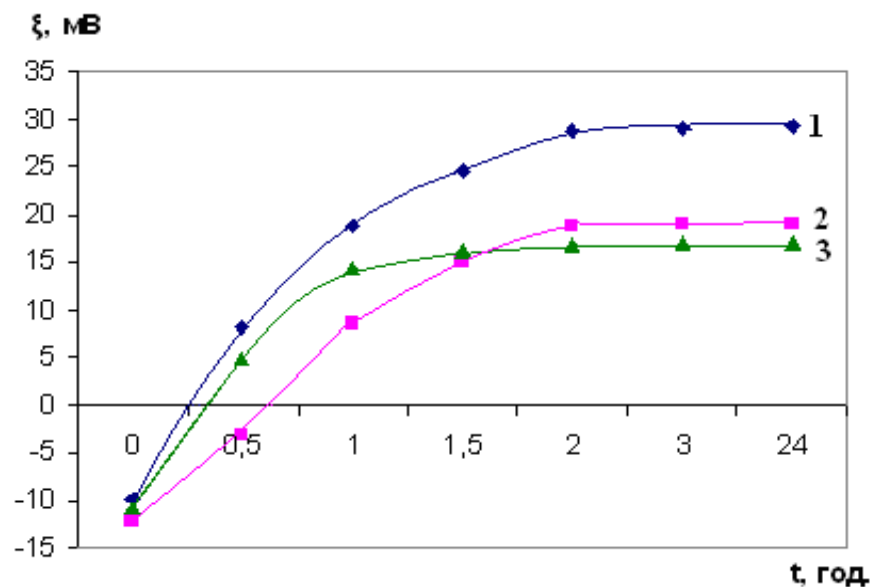


Рис. 5.35. ξ -потенціал поверхні ПЕТФ мембран від тривалості іммобілізації антибактеріальних агентів: 1 – ПГМГ, 2 – хітозану, 3 – ГО.

На рис. 5.35 наведені для прикладу значення ξ -потенціалу поверхні мембрани в залежності від тривалості процесу модифікування поверхні мембран антибактеріальними полімерами – ПГМГ, хітозаном та ГО. Як видно з рис. 5.35, адсорбційне насичення поверхні мембрани настає при 1 год обробки розчином ГО і 2 год при обробці поверхні розчинами ПГМГ та хітозану.

Змінюючи метод та умови процесу модифікування, ми можемо одержати мембрани з потрібними нам кінцевими характеристиками: різною гідрофільністю, значенням ξ -потенціалу, кількістю прищепленого полімеру, продуктивністю та селективністю мембран. На рис. 5.36 наведені основні характеристики мембран за технологічно раціональних умов проведення процесу модифікування

антибактеріальними агентами з використанням різних методик активування поверхні мембран [250].

Найбільш ефективною виявилася іммобілізація ПГМГ на шар ПМАК, який прищеплений методом УФ ініційованої полімеризації. При такому способі іммобілізації антибактеріальних агентів досягається їх найбільше прищеплення (11,2 мас. %), тоді як у випадку інших видів активування поверхні, а також при фізичній адсорбції полімеру-модифікатора на поверхні неактивованої мембрани кількість іммобілізованого полімеру коливається лише в межах 2,8-9,3 мас. %. При іммобілізації ПГМГ вимірювання крайового кута змочування (60° для початкової мембрани та 40° для модифікованої) показало суттєву гідрофілізацію поверхні мембран, що прокращує такі їх робочі характеристики, як стійкість до забруднення та продуктивність.

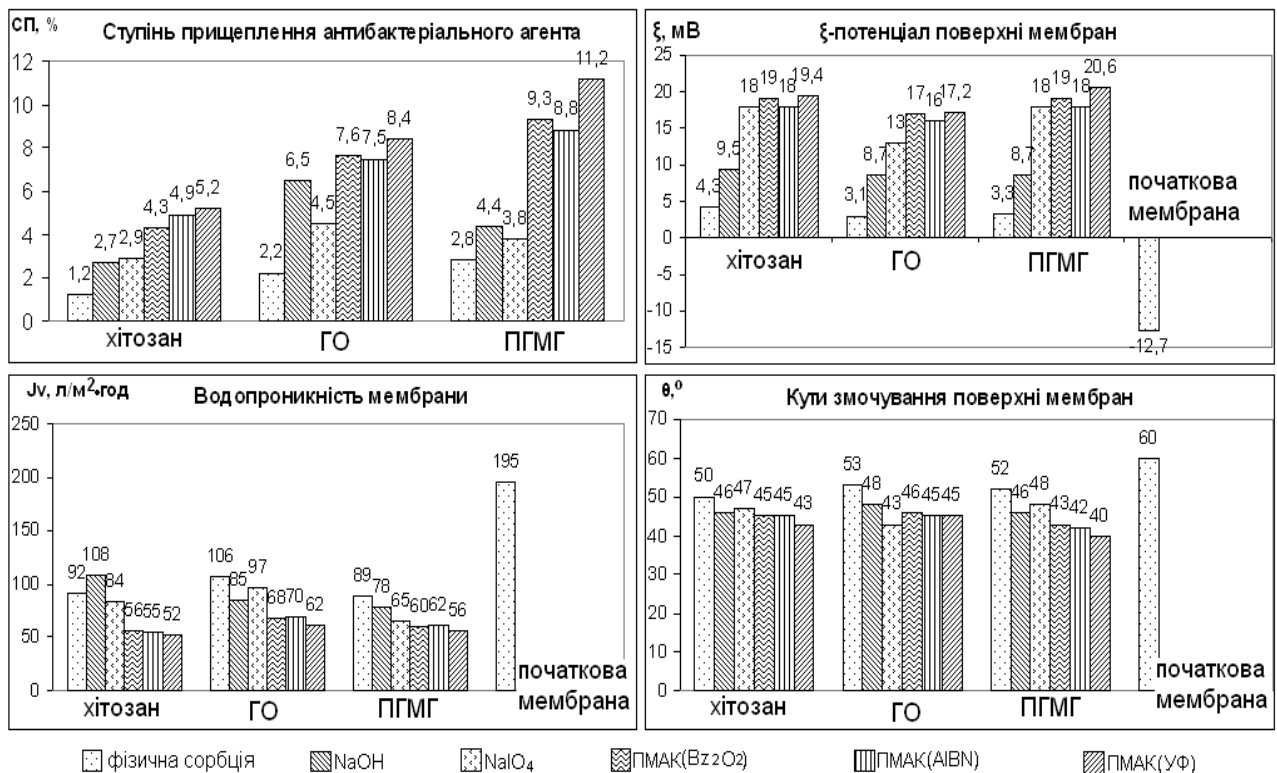


Рис. 5.36. Властивості трекових мембран модифікованих катіоактивними полімерними антибактеріальними агентами в залежності від початкових умов активування їх поверхні

Позитивні значення ξ - потенціалу поверхні мембран, модифікованих усіма досліджуваними антибактеріальними полімерами, вказує на ефективне заміщення

протионів на полікатиони полімеру-модифікатора в подвійному електричному шарі. При цьому відбувається зміна електроповерхневих властивостей мембран та заряду їх поверхні з негативного на позитивний від $-12 \pm 0,7$ мВ для початкової мембрани до $+20 \pm 0,6$ мВ при іммобілізації ПГМГ.

В даній роботі досліджений вплив рН середовища на експлуатаційні характеристики мембран активованої ПМАК та модифікованої ПГМГ. Активована ПМАК мембрана містить у складі поверхні слабкі кислотні (карбоксильні) групи, а модифікована ПГМГ сильні основні (гуанідиній-іон) групи. Результати дослідження наведені в табл. 5.34.

Таблиця 5.34

Значення затримувальної здатності мембран при різних рН *

Тип мембрани	R, %				
	рН 3	рН 5	рН 6,75	рН 7	рН 9
ПЕТФ немодифікована	30	29	25	22	21
ПЕТФ+ПМАК (УФ)	30	65	46	44	42
ПЕТФ+ПМАК (УФ) + ПГМГ	92	83	86	88	60

* - як калібрант для вимірювання селективності мембран використовували поліетиленгліколь з молекулярною масою 35 000

Табл. 5.34 показує, що після активування та модифікування поверхні мембрани набули рН-чутливих властивостей. Сильний полікатионіт, яким є ПГМГ, перебуває у дисоційованому стані в діапазоні рН від 3 до 7. В лужному середовищі, тобто при $\text{pH} > 7$, транспортні характеристики мембран суттєво змінюються і затримувальна здатність мембран зменшується через конформаційні зміни полімерних ланцюгів. Останні набувають згорнутої конформації, яка полегшує проходження макромолекул калібранту. Важливою характеристикою заряджених поверхонь модифікованих мембран є електрокінетичний потенціал. Для проведення експерименту по впливу рН на значення ζ -потенціалу активованої та модифікованої мембрани готували розчини електроліту із заданим значенням рН додаванням соляної кислоти та гідроксиду натрію у 1×10^{-3} М КСІ [250].

Таблиця 5.35

Значення ζ -потенціалу поверхні мембран при різних рН

Тип мембрани	ζ -потенціал, мВ			
	рН 3,8	рН 5,0	рН 6,5	рН 7,5
ПЕТФ немодифікована	-3,24±0,64	-5,57±0,23	-9,93±0,22	-12,35±0,46
ПЕТФ+ПМАК (УФ)	-13,21±0,43	-15,48±0,72	-18,28±0,43	-19,91±0,32
ПЕТФ+ПМАК(УФ)+ПГМГ	21,91±0,58	22,21±0,37	23,98±0,42	25,16±0,69

Була досліджена здатність мембран змінювати заряд поверхні під впливом зміни рН розчину. Значення ζ -потенціалу поверхні ПЕТФ мембрани активованої ПМАК та модифікованої ПГМГ при різних значеннях рН електроліту наведені в табл. 5.35. Характер залежності електрокінетичного потенціалу від рН середовища для всіх мембран, включаючи мембрану з немодифікованою поверхнею, однаковий. З табл. 5.35 видно, що в кислому середовищі мембрани мають позитивний ζ -потенціал, що обумовлений впливом на ζ -потенціал поверхні мембран катіонів калію, який міститься в електроліті. У лужному середовищі кількість дисоційованих карбоксильних груп зростає, що приводить до зменшення ζ -потенціалу поверхні початкових мембран та мембран, модифікованих ПМАК. Зміна конформації іммобілізованих полімерів від розгорнутої до згорнутої на поверхні досліджуваних мембран у лужному середовищі відбувається через нейтралізацію позитивного заряду атому нітрогену гуанідинової групи [258, 263].

Як видно із результатів табл. 5.36, наявність полімеру-модифікатора на поверхні мембрани приводить до підвищення її бактерицидної активності щодо обох видів бактерій.

Встановлено, що мембрани, отримані при іммобілізації ПГМГ та ГО, характеризуються 100 % бактерицидною активністю щодо грампозитивних бактерій (*S. aureus* ССМ 209) та високою біоцидною активністю щодо грамнегативних бактерій (*E. coli* ВЕ). Отримані бактерицидні мембрани тестовано протягом 56 діб та вивчена стабільність їхніх функціональних і транспортних властивостей. Зокрема, бактерицидна активність мембран активованих через окислення їх поверхні NaIO_4 , а також з прищепленим шаром ПМАК при УФ та

при хімічному активуванні процесу полімеризації складає 100 %.

У мембран з іммобілізованим хітозаном ріст поодиноких колоній спостерігали через місяць їх витримування у воді. Тобто модифіковані хітозаном мембрани проявляють бактеріостатичні, а не бактерицидні властивості. Після додаткової обробки модифікованих мембран розчинами AgNO_3 та CuCl_2 , бактерицидні властивості таких мембран суттєво покращуються. Мембрани, модифіковані хітозаном та оброблені розчином AgNO_3 , характеризуються 100 % бактерицидною активністю і зберігають її протягом 56 діб. На мембранах, модифікованих хітозаном та оброблених розчином CuCl_2 ріст тестової культури грамнегативної бактерії *Escherichia coli* НВ 101 був несуттєвим (поодинокі колонії), а грампозитивної *Staphylococcus aureus* ССМ 209 – взагалі не спостерігався. Тобто утворення комплексів хітозан-купрум та хітозан-аргентум на поверхні мембрани суттєво підвищує антибактеріальні властивості мембран, надаючи їм бактерицидного ефекту.

Таблиця 5.36

Антибактеріальні властивості мембран залежно від початкових умов їх активування

Метод модифікування	<i>E. coli</i>			<i>S. aureus</i>		
	термін зберігання (діб)					
	1	28	56	1	28	56
Контроль (початкова мембрана)	++++			++++		
Фізична сорбція ПГМГ/ГО	–	++	+++	–	–	+
NaOH + ПГМГ/ГО	–	–	++	–	–	–
NaIO ₄ + ПГМГ/ГО	–	–	–	–	–	–
ПМАК + ПГМГ/ГО (AIBN)	–	–	–	–	–	–
ПМАК + ПГМГ/ГО (Bz ₂ O ₂)	–	–	–	–	–	–
ПМАК + ПГМГ/ГО (УФ)	–	–	–	–	–	–
Фізична сорбція хітозану	–	++	+++	–	–	+
NaIO ₄ + хітозан	–	+	++	–	–	–
NaIO ₄ + хітозан + CuCl ₂	–	–	+	–	–	–
NaIO ₄ + хітозан + AgNO ₃	–	–	–	–	–	–

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

Як результат серії експериментів, виконаних для підбору технологічного режиму іммобілізації функціональних речовин на поверхні ПЕТФ мембран, було встановлено технологічно раціональні параметри, наведенні у табл. 5.37.

Таблиця 5.37

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 ₂ O 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.
Стадії	Параметри технологічного процесу	Показники
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	

Таким чином, з усіх досліджених в роботі трекових ПЕТФ мембран, модифікованих антибактеріальними нітрогенвмісними сполуками, найвищу бактерицидну активність мали мембрани, модифіковані ПГМГ та ГО, іммобілізованими на шарі ПМАК або на активованій NaIO_4 поверхні мембран, а також мембрани, модифіковані комплексом хітозан-аргентум [250, 264].

5.2. Дослідження процесу адсорбції заряджених олігомерних сполук на поверхні полісульфонових мембран

Серед багатьох методів модифікування поверхні гідрофобних мембран одним з найбільш ефективних і простих є обробка високомолекулярними поверхнево-активними речовинами (ПАР), які на відміну [260] від низькомолекулярних ПАР дають стійкий довготривалий ефект. Тому, метою даної роботи було дослідження закономірностей процесу адсорбції заряджених олігомерних сполук катіонного та аніонного типів на поверхні полісульфонових мембран, їх функціональних властивостей і вивчення розділювальних характеристик отриманих мембран.

Саме для вирішення цієї проблеми, в даній роботі були використані катіоногенні та аніоногенні ПАР – олігоуретанові заряджені сполуки (ЗОС) з молекулярними масами 4200 і 4100 г·моль⁻¹, відповідно. ЗОС характеризуються наявністю гідрофільної олігооксіпропіленової складової трипроменевої розгалуженої будови, на кінцях якої містяться три піридинійхлоридні групи – $\text{N}^+\text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}^-$ [241] у випадку катіонних ПАР та наявністю гідрофільної олігооксіпропіленової складової трипроменевої розгалуженої будови, на кінцях якої містяться три сольові групи $-\text{OSO}_3\text{K}$ у випадку аніонних ПАР. Ці сполуки за хімічною будовою близькі до класичних ПАР з тією відмінністю, що йонні групи входять до складу жорстких блоків олігоуретану, які зв'язані між собою гнучким неполярним ланцюгом різної довжини.

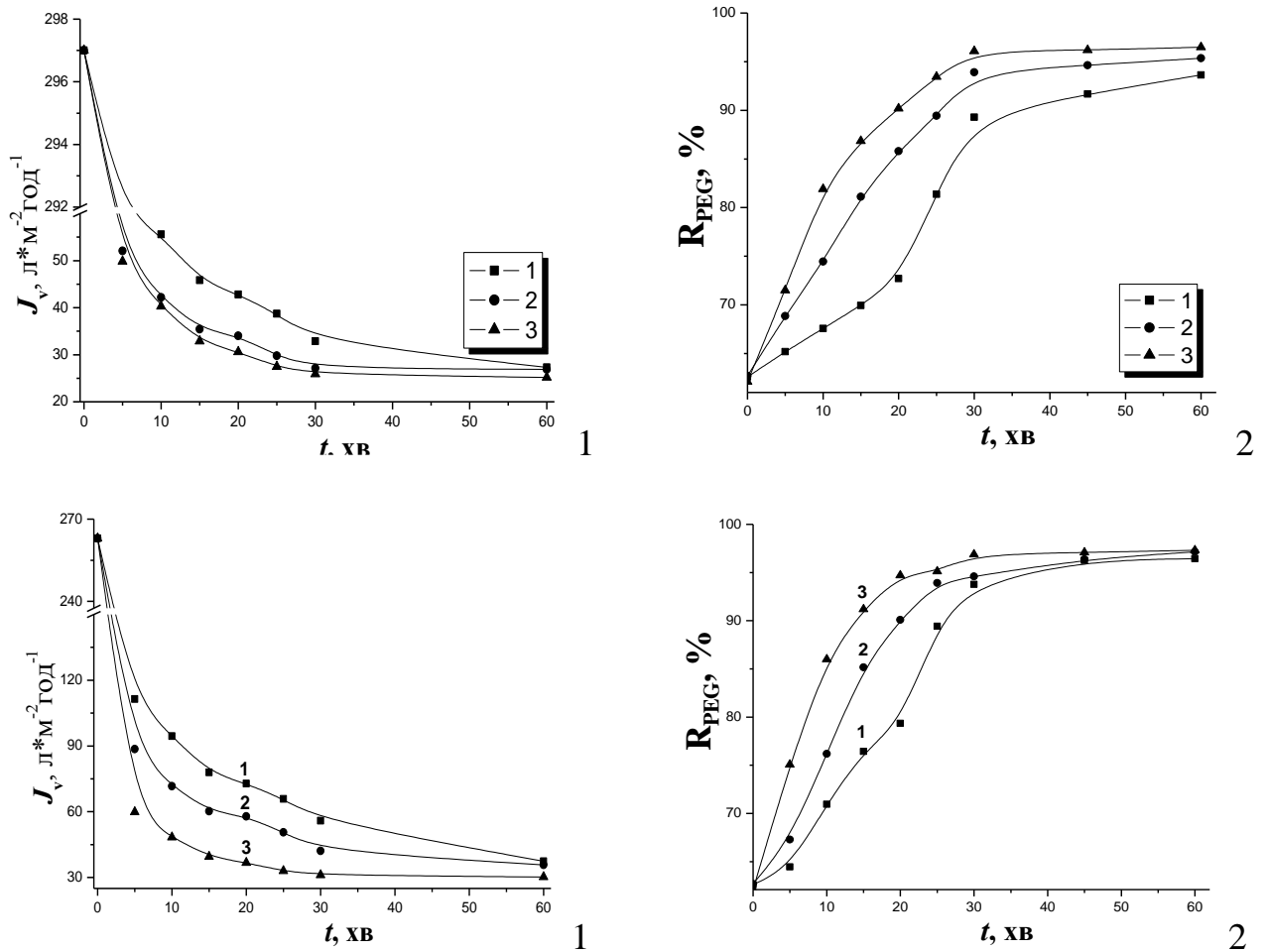


Рис.5.37. Залежність продуктивності (J_v), та коефіцієнту затримання поліетиленгліколю (R_{PEG}), % ПС мембранами від тривалості їх модифікування розчинами ЗОС різної концентрації відповідно: 1 – 0,1%, 2 – 0,5%, 3 – 1%. *1, 2 – результати досліджень модифікування ПС мембран катіонними та аніонними ЗОС відповідно.

Як видно з рис.5.37, такий характер кривих може свідчити про те, що відбувається практично повне адсорбційне насичення поверхні та пор мембрани модифікатором, і подальша сорбція олігомеру вже більше не відбувається. Не дивлячись на те, що швидкість сорбції залежить від концентрації вихідних розчинів, повне адсорбційне насичення настає, приблизно, через 35 хв. сорбції, для трьох різних концентрацій.

Також були проведені дослідження з вивчення коефіцієнту затримання йонів Ca^{2+} при фільтрації його розчинів різної концентрації на модифікованих мембранах, оскільки затримка таких електролітів на позитивно заряджених

мембранах демонструє прояв електрохімічного механізму затримання (Табл. 5.38).

Таблиця 5.38

Вимірювання крайових кутів змочування (гідрофілізація) та селективність немодифікованих і модифікованих полісульфонових мембран катіонними ЗОС* в залежності від тривалості модифікування τ , хв.

τ , хв.	Кут змочення	Коефіцієнт затримання (R), % йонів Ca^{2+} вихідних розчинів різної концентрації.		
		$0,1 \cdot 10^{-2}$, моль/л	$0,5 \cdot 10^{-2}$, моль/л	$1,0^{-2}$, моль/л
0	67	0	0	0
2	60	27,5	25,5	22,2
5	56	59,9	50,6	37,9
10	50	70,5	63,2	46,8
20	50	77,5	65,7	50,0
30	48	81,1	67,4	51,2
60	46	82,8	69,3	51,8

*Концентрація ЗОС у водному розчині - 1,0 %, $\Delta P = 100$ КПа, $t = 20,8^{\circ}\text{C}$.

При співставленні отриманих даних видно, що при незначній модифікації затримання йонів Ca^{2+} поступово зростає зі збільшенням тривалості контакту, тоді як при довготривалому модифікуванні спостерігається сильне затримання йонів Ca^{2+} вже через 10 хв. контакту (Табл. 5.38.) Отримані результати свідчать про істотну гідрофілізацію поверхні мембрани по відношенню до не модифікованих мембран (Табл. 5.38.). Беручи до уваги такі фактори як концентрацію і колоїдно-хімічний стан розчину ЗОС, тривалість адсорбції, зміни продуктивності та селективності модифікованих мембран з часом, можна вважати, що оптимальною для модифікування досліджуваних ультрафільтраційних ПС мембран є концентрація ЗОС 1,0 %.

Мембрани, на зовнішній поверхні або на поверхні пор яких є функціональні групи, здатні до дисоціації з утворенням заякорених макроїонів (макрокатіонів або макроаніонів). Характер та інтенсивність взаємодії мембрана - гумінова речовина (ГР) залежать від хімічної природи матеріалу мембрани і її морфологічної структури. Гідрофобні мембрани, на відміну від гідрофільних, значною мірою схильні до забруднення ГР [265], з підвищенням молекулярної

маси і відповідно зі зростанням їх гідрофобності збільшується коефіцієнт затримки ГР.

Таблиця 5.39

Зміна крайових кутів змочування та селективності немодифікованих і модифікованих полісульфонових мембран аніонними ЗОС* в залежності від тривалості модифікування τ , хв.

τ , хв.	Кут змочування	Коефіцієнт затримання (R), %		
		SO ₄ ²⁻	ГК	БСА
0	67°	0	45,6	72,3
2	62°	0	47,3	75,2
5	59°	12,2	56,2	81,3
10	55°	15,6	64,4	85,6
20	47°	32,3	75,6	91,6
30	47°	46,5	80,3	94,9
60	47°	56,8	87,7	98,1

* $\Delta P = 100$ КПа, $t = 20,8$ °С.

У роботі [266] доведено, що фракції ГР, які найбільш інтенсивно поглинають в УФ частині спектра, тобто ті, які є більш гідрофобні, в першу чергу забруднюють поверхню мембран. Таким чином, затримка ГР призводить до перезарядки поверхні мембрани, модифікованої катіоноактивним ЗОС, та посилення електрохімічного механізму затримання. Одночасно для негативно заряджених мембран, модифікованих аніоноактивним ЗОС, сорбція ГР не вносить суттєвого вкладу в коефіцієнт їх затримання та посилення електрохімічного механізму затримання, зростання якого не спостерігається у випадку низькомолекулярного електроліту.

При гідрофілізації поверхні мембрани величина адсорбції білкових молекул та відповідно падіння продуктивності мембрани зменшуються [267]. Таким чином, актуальною є проблема гідрофілізації поверхні гідрофобних мембран, яка суттєво не впливає на її структуру та фізико-механічні властивості.

Вимірювання зміни ξ – потенціалу поверхні мембран модифікованих розчинами ЗОС катіонного та аніонного типу різної концентрації від тривалості їх експлуатації - τ , год. представлено в табл. 5.40.

Таблиця 5.40

Зміна ξ – потенціалу поверхні мембран від тривалості їх експлуатації - τ , год.

τ , год.	ξ , мВ					
	1	1*	2	2*	3	3*
0	9,5±0,3	-29,2±0,4	11,1±0,5	-33,5±0,2	11,8±0,2	-35,6±0,3
3	7,8±0,3	-27,8±0,3	8,6±0,3	-30,1±0,3	8,9±0,3	-31,1±0,2
6	7,5±0,4	-26,8±0,4	8,4±0,2	-29,8±0,5	8,7±0,2	-30,9±0,1

ξ потенціал немодифікованої мембрани - $-18,1 \pm 0,2$

1 – 3 - ПС мембрани модифіковані розчинами ЗОС катіонного та аніонного типу різної концентрації: 0,1%, 0,5%, 1,0 % відповідно.

Вимірювання проводили відносно розчину КСІ концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ М

Як показують дані табл. 5.40, оптимальним для модифікування мембран є розчин ЗОС концентрацією 1,0 %. Тому подальші наші дослідження проводили саме з цими мембранами. З одержаних в результаті вимірювання ξ – потенціалу поверхні мембран модифікованих катіонними та аніоноактивними ЗОС, видно, що відбувається зміна електроповерхневих їх властивостей відносно немодифікованих мембрани. Модифікування мембран катіонного та аніоноактивними ЗОС приводить до його зміни. Після 6 год. роботи мембрани (пропускання деіонізованої води) спостерігається зміна заряду поверхні мембрани, що можна пояснити частковим вимиванням ЗОС із „тіла” мембрани.

Вивчення залежності об'ємного потоку води від робочого тиску крізь модифіковану та немодифіковану мембрани показало, що об'ємний потік крізь немодифіковану мембрану вдвічі більший, ніж крізь мембрану, модифіковану катіоноактивною ЗОС, а на мембрані, модифікованій аніоноактивною ЗОС, об'ємний потік дорівнює близько 75 л/м²-год. Об'ємний потік води крізь немодифіковану мембрану зростає лінійно з підвищенням тиску, тоді як для модифікованих мембран величина об'ємного потоку від тиску збільшувалася не лінійно. Встановлено, що за зменшенням об'ємного потоку мембрани розташовуються в ряд: модифікована аніоноактивною ЗОС > немодифікована мембрана > модифікована катіоноактивною ЗОС. Низькі значення об'ємного потоку розчину білку крізь мембрану, модифіковану катіоноактивною ЗОС, можна пояснити тим, що вона має позитивний заряд поверхні і молекули білку

легко адсорбуються на ній внаслідок електростатичної взаємодії. Немодифікована мембрана має слабкий негативний поверхневий заряд, тому при фільтрації розчинів білків спостерігається їх слабе відштовхування від поверхні мембрани. Об'ємний потік розчину білку крізь мембрану, модифіковану аніоноактивною ЗОС, найвищий, що може бути пояснено відштовхуванням однойменно заряджених білкових молекул від поверхні мембрани [232].

Адсорбція йоногенних ЗОС приводить до отримання як позитивно так і негативно заряджених мембран, що додатково підтверджено вимірювання заряду їх поверхні. Встановлено значне зростання гідрофільності поверхні отриманих мембран за допомогою вимірювання крайових кутів змочування. Вивчення процесів розділення розчинів низькомолекулярних електролітів на немодифікованих та модифікованих мембранах після адсорбції ЗОС свідчить, що електростатичні взаємодії відіграють головну роль в селективному затриманні йоногенних речовин, та, зокрема, електролітів. Встановлено, що залежно від кількості ЗОС, адсорбованої на поверхні мембрани, коефіцієнт затримання йонів Ca^{2+} та SO_4^{2-} з водних розчинів з концентрацією відповідних солей CaCl_2 і Na_2SO_4 $0,1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-2}$ М суттєво підвищується на 82% та 56%, відповідно, порівняно з немодифікованими мембранами (0%). Так при використанні катіонних ЗОС відбувається зміна заряду поверхні мембрани з негативного ($-18,1 \pm 0,2$ мВ для немодифікованого зразка) на позитивний (ξ потенціал $+9,5 \pm 0,3$ мВ). В свою чергу, у випадку аніонних ЗОС відбувається зростання негативного заряду поверхні до $-30,9 \pm 0,1$ мВ. Визначені крайові кути змочування $55 - 47^\circ$ також підтвердили істотну гідрофілізацію поверхні мембран порівняно з не модифікованою мембраною (67°) [232].

5.3. Розроблення методів отримання функціональних флуоровмісних мембран модифікуванням поверхні та дослідження їх властивостей

Поверхня полімерних мембрани здатна активізуватись під впливом різного роду активаторів – ініціаторів, УФ-випромінювання, коронного розряду, озону або окисно-відновних систем – їх поверхню можливо легко модифікувати речовинами різної хімічної природи. Це в свою чергу дає змогу отримати мембрани із заданими характеристиками та властивостями, які конкретно

відповідають поставленій задачі розділення, – бактерицидними, біосумісними, високопродуктивними, високоселективними, рН-чутливими, біокаталітичними властивостями, тощо. Перспектива подальшого розширення сфер застосування флуоровмісних мембран пов'язана із гідрофілізацією та функціоналізацією їх поверхні з прищепленням полімерів, що містять полярні функціональні групи.

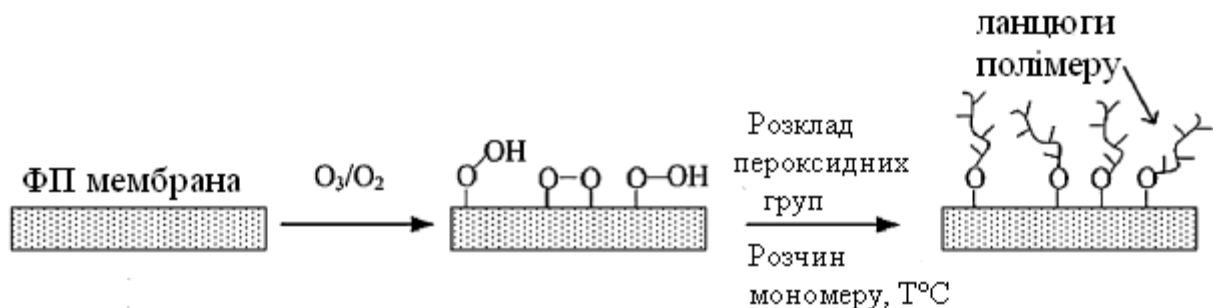
5.3.1. Активування поверхні флуоровмісних мембран

Для активування інертної поверхні флуорополімерів з метою подальшої функціоналізації із прищепленням мономерів може бути ефективно застосована низка хімічних та фізико-хімічних методів модифікування гідрофобних мембран.

5.3.1.1. Активування поверхні флуоровмісних мембран озоном

Обробка озоном є достатньо ефективним методом створення поверхневих пероксидних і гідропероксидних груп, при цьому швидкість їх накопичення є достатньо високою. Разом з тим недоліком такого ініціювання є можливе погіршення механічних властивостей полімерної матриці через деструкцію полімеру при тривалому озонуванні. Тому для ефективного модифікування та скорочення тривалості обробки доцільно використовувати термоактивацію поверхні полімерної мембрани нагрітим повітрям [279].

Враховуючи викладене, нашим завданням було розроблення методики фізико-хімічного модифікування поверхні озонованих флуоровмісних мембран із прищепленням полімеризацією функціональних мономерів та дослідження транспортних і функціональних характеристик отриманих мембран.



Наявність гідропероксидних або пероксидних групи, які введені в макромолекули їх озонуванням, опосередковано можна визначити через зміну

гідрофільності поверхні мембран, а саме за допомогою вимірювання крайового кута змочування водою (Табл. 5.41).

Таблиця 5.41

Зміна кутів змочування мембран водою в залежності від тривалості та температури озонування

Температура озонування	Мембрана без обробки	Озонування 20 хв	Озонування 40 хв	Озонування 60 хв	Озонування 80 хв	Озонування 100 хв
40°C	105°	105°	105°	103°	102°	102°
60°C	105°	103°	89°	50°	48°	47°

При озонуванні мембрани при 40°C протягом 120 хв. зменшення кута змочування не спостерігалось. Підвищення температури озонування до 60° приводило до зменшення величини кута змочування мембрани водою (Табл. 5.41).

Із табл. 5.41 видно, що за перші 40 хвилин озонування (60°C) кут змочування мембрани зменшився не суттєво. Після 60 хв. обробки мембран спостерігається значна зміна крайового кута змочення мембрани (з 89° до 50°). Тому для проведення полімеризації вінілових мономерів використовували мембрани після озонування протягом 60 хв при температурі 60°C [279].

Для якісного підтвердження утворення пероксидних та гідропероксидних груп були одержані ІЧ – спектри модифікованої та немодифікованої мембран. На озонованій мембрані з'являється смуга поглинання при частоті 3400 cm^{-1} , що відповідає валентним коливанням OH^\cdot - груп, які є частиною гідропероксидних груп.

Таким чином, активування поверхні мембран озоном приводить до утворення на поверхні пероксидних груп, що важливо для подальшого прищеплення полімерів до поверхні з метою їх функціоналізації [279].

5.3.1.2. УФ-ініціювання поверхні флуоровмісних мембран

Серед багатьох фізико-хімічних методів гідрофілізації поверхні гідрофобних мембран одним з найбільш ефективних є фото-ініційована прищеплена полімеризація функціональних мономерів. Цей метод базується на утворенні під

дією випромінювання макрорадикалів, радикалів чи йонів, які призводять до процесів прищеплення мономерів до поверхні мембрани. Така прищеплена полімеризація може відбуватись за рахунок ініціювання УФ-опроміненням: (а) полімерної плівки з наступним її зануренням в розчин мономеру (непряма, послідовна полімеризація), (б) полімерної плівки, зануреної в розчин мономеру (пряма, одночасна полімеризація), введених в кварцевий резервуар в атмосфері інертного газу [269, 274].

Для модифікування були використані концентрації БФ 1%, 2%, 4%, 10%, 30% у етанолі. Для перевірки ефективності прищеплення використали прищеплення ВП із 10% розчину. Спектром порівняння був флуорополімер, необроблений попередньо в розчині БФ. За даними ІЧ-спектроскопії найбільш оптимальним є використання 4% розчину БФ, оскільки при збільшенні концентрації БФ та часі модифікування кількість прищепленого мономера не збільшується. Це говорить про те, що БФ із 4% розчину повністю покриває поверхню ПВДФ мембрани, сорбується на ній із спиртового розчину, а після введення ПВДФ мембрани із сорбованим БФ у водний розчин мономеру, нерозчинний у воді БФ знаходиться і розпадається лише близько до поверхні, і утворює радикали на поверхні ПВДФ. Отже така його концентрація є технологічно раціональною для проведення прищеплення із водного розчину мономерів.

5.3.2. Прищеплення вінілових мономерів до поверхні активованих флуоровмісних мембран

5.3.2.1. Прищеплена полімеризація вінілових мономерів до поверхні озонованих флуоровмісних мембран

Прищеплення мономерів до поверхні флуоровмісних мембран досить ефективно відбувається за рахунок термічного розкладу гідропероксидних груп, які були утворені під час озонування, вже за 60°C [279].

Одним з основних чинників, які впливають на ступінь прищеплення вінілових мономерів до поверхні мембран є тривалість проведення полімеризації, при цьому всі інші умови залишаються незмінними для кожного проміжку часу. Тому було

досліджено вплив тривалості модифікування на ступінь прищеплення полімеру (Рис. 5.38. умови проведення: попередня обробка озonom 60 хв. за 60°C; а – ПВП (концентрація мономера 20% (мас)); б – ПАК (концентрація мономера 20% (мас)). На початкових стадіях реакції відбувається різкий ріст ступеня прищеплення, що можна пояснити тим, що протягом перших 90 хв. розкладається 75% пероксидних груп утворених на поверхні мембран під час озонування [94]. Оскільки основна частина утворених під час озонування пероксидних груп, за допомогою розкладу яких відбувається утворення радикалів вже прореагувала з мономером, тому після двох годин реакції прищеплення полімеру відбувається переважно за рахунок росту ланцюгів полімеру [279].

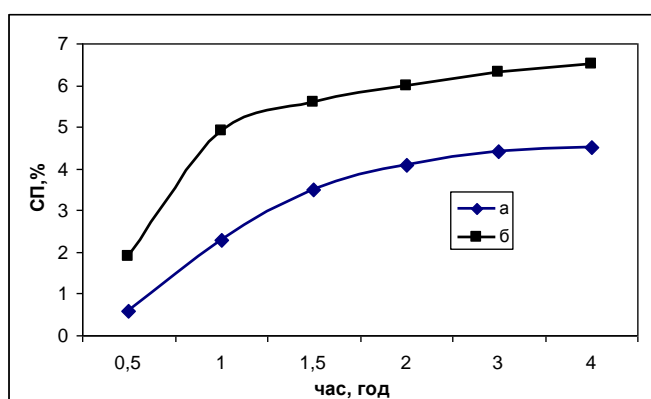


Рис. 5.38. Залежність ступеня прищеплення полімерів від тривалості модифікування.

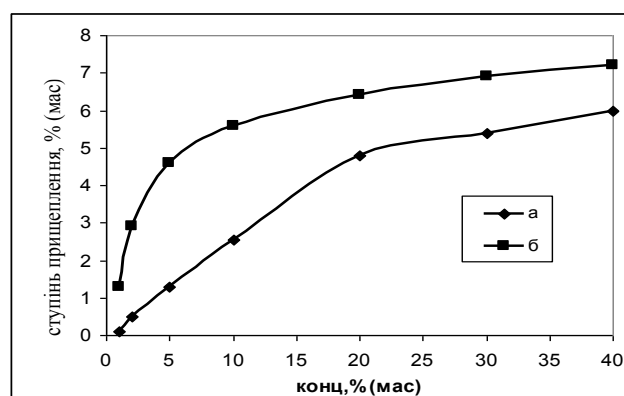


Рис. 5.39. Залежність ступеня прищеплення полімерів від концентрації мономерів у розчині. а – ПВП; б – ПАК.

Також з рис. 5.38 можна побачити, що прищеплення поліакрилової кислоти відбувається ефективніше ніж полівінілпіролідону, що можна пояснити меншим стеричним розміром акрилової кислоти, що дозволяє їй легше дифундувати під час реакції до поверхні мембрани. Із графіка, на рис. 5.39, залежності зміни ступеня прищеплення (СП) полімерів від концентрації мономерів (умови проведення: попередня обробка мембрани озonom 60 хв. за 60°C; тривалість прищеплення 4 год. за 60°C.) видно, що для ПВП на початкових концентраціях розчину мономеру спостерігається різке зростання СП, а при досяганні концентрації мономера 20% кількість прищепленого полімеру зменшується. Тому концентрацію вінілпіролідону 20% можна вважати оптимальною для прищепленої

полімеризації ПВП в цих умовах. У випадку акрилової кислоти різко зростає СП, і після досягання 10 %-ної концентрації мономеру збільшення СП відбувається в незначній мірі, крім того спостерігається збільшення утворення кількості гомополімеру в реакторі [236, 279].

Із аналізу ІЧ спектрів модифікованих мембран можна зробити висновок про прищеплення полімерів до поверхні досліджуваних мембран. Поява на спектрі флуоровмісної мембрани із прищепленим ПВП смуги поглинання при довжині хвилі 1640 см^{-1} відповідає валентним коливанням груп С=О в полівінілпіролідоні, що свідчить про хімічне прищеплення полімеру до поверхні мембрани. Спостерігається збільшення смуг поглинання при частотах 3400 см^{-1} та 1700 см^{-1} , що відповідають валентним та деформаційним коливанням зв'язків СН поліакрилової кислоти, та збільшення смуги поглинання при 1600 см^{-1} , що відповідає валентним коливанням груп С=О в поліакриловій кислоті.

Про зміну розмірів пор мембрани можна судити по вимірюванню коефіцієнта затримки нейоногенних низько- і високомолекулярних речовин різноманітної хімічної природи, зокрема, поліетиленгліколів (ПЕГ) з різними молекулярними масами.

Таблиця 5.42.

Вплив кількості прищепленого ПВП та ПАК (СП,%) на водопроникність (J_v) та коефіцієнт затримання ПЕГ₃₅₀₀₀ (R) флуоровмісних мембран

СП, %	J_v , л·м ² /год		$R_{\text{ПЕГ}}$, %		Кут змочування	
	ПВП	ПАК	ПВП	ПАК	ПВП	ПАК
Не модифікована	160		40		105°	
Озонована	175		35		50°	
1.0	170	171	38	36	54°	52°
2.0	166	168	44	42	51°	46°
5.0	161	165	53	50	47°	40°
4.0	158	162	64	61	44°	37°
6.0	151	157	77	72	39°	35°

На основі досліджень розділювальних властивостей мембран по відношенню до водних розчинів ПЕГ були отримані дані (табл. 5.42), за допомогою яких можна робити висновки про зміну розміру пор модифікованих мембран. Було виявлено, що прищеплення полімерів до поверхні мембран призводить до зменшення їх водопроникності (J_v) і збільшення коефіцієнта затримки ПЕГ (R), причому вказані ефекти тим помітніші, чим вищий спостерігається ступінь прищеплення ПВП.

Отже, у під час експерименту розроблено метод модифікування флуоровмісних мембран гідрофільними мономерами за допомогою активування їх поверхні озоном та встановлено залежність ступеня прищеплення від параметрів модифікування (тривалість прищеплення, концентрація мономера) та встановлені оптимальні умови для прищеплення ПВП та ПАК [236, 243, 279].

5.3.2.2. Прищеплена полімеризація вінілових мономерів до поверхні флуоровмісних мембран за допомогою УФ-ініційованої полімеризацією

Серед багатьох фізико-хімічних методів гідрофілізації поверхні гідрофобних мембран одним з найбільш ефективних є фото-ініційована прищеплена полімеризація функціональних мономерів. Цей метод базується на утворенні під дією випромінювання макрорадикалів, радикалів чи йонів, які призводять до процесів прищеплення мономерів до поверхні мембрани. Така прищеплена полімеризація може відбуватись за рахунок ініціювання УФ-опроміненням: (а) полімерної плівки з наступним її зануренням в розчин мономеру (непряма, послідовна полімеризація), (б) полімерної плівки, зануреної в розчин мономеру (пряма, одночасна полімеризація), введених в кварцевий резервуар в атмосфері інертного газу [249]. Найчастіше УФ-ініційовану прищеплену полімеризацію проводять з розчинів мономерів. Фото-ініційована полімеризація у багатьох випадках дозволяє проводити процеси модифікування багатьох полімерів та мембран за м'яких умов реакції [274].

З метою надання поверхні флуоровмісних мембран гідрофільних властивостей значний інтерес представляє модифікування мембран

прищепленням полівінілпіролідону (ПВП), завдяки його низькій токсичності та високій гідрофільності. Характерною особливістю його хімічної будови є наявність подвійного зв'язку і гетероциклу з атомом азоту, що входить до складу амідної групи [236].

Загальний процес УФ – ініційованої прищепленої полімеризації N-вініл-2-піролідону на поверхні флуоровмісних мембран показано на рис.5.40.

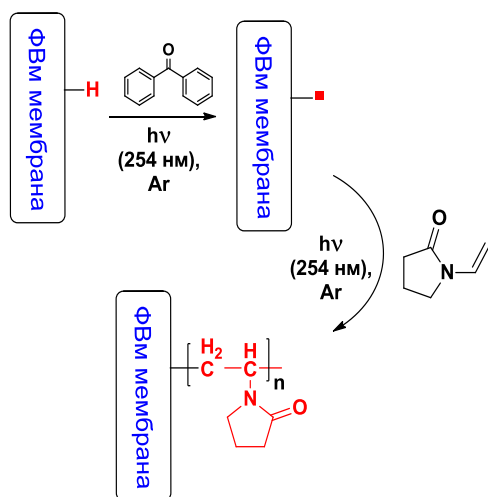


Рис.5.40. Схема УФ- ініційованої прищепленої полімеризації N-вініл-2-піролідону до поверхні флуоровмісних мембран.

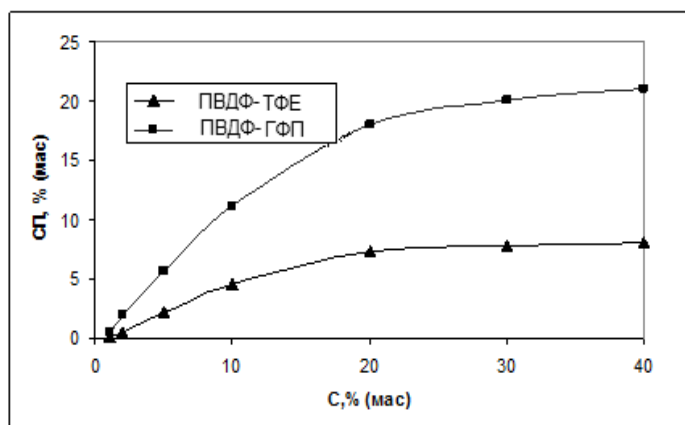


Рис. 5.41. Залежність ступеня прищеплення ПВП від концентрації мономера (тривалість прищеплення 20 хв.; конц. ініціатора 4 %(мас).

Залежність ступеня прищеплення ПВП від концентрації мономера показано на рис.5.41. При низьких концентраціях мономера спостерігається лінійний ріст ступеня прищеплення ПВП, а при підвищенні концентрації до 20 % досягається насичення поверхні полімером.

Дослідження впливу концентрації розчину бензофенону та тривалості витримки в ньому мембрани перед УФ-опроміненням на кількість прищепленого ПВП представлено в табл. 5.43.

Попереднє витримування мембрани у розчині фотоініціатора (бензофенона) та введення його у розчини мономерів сприяє перебігу одночасної прищепленої полімеризації як в об'ємі розчину так і на поверхні мембрани. Щоб під час прищепленої полімеризації запобігти реакціям переносу ланцюга у розчині, в

якості розчинника для мономера було використано воду, яка сприяла осадженню бензофенону у порах та на поверхні мембрани.

Таблиця 5.43

Вплив концентрації ($C_{\text{БФ}}$,%) та тривалості витримки (τ , хв.) в розчині бензофенону на ступінь прищеплення ($СП_{\text{ПВП}}$, %) полівінілпіролідону

$C_{\text{БФ}}$, %	СП _{ПВП} , %(мас)					
	ПВДФ-ТФЕ			ПВДФ-ГФП		
	10 хв	20 хв	30 хв	10 хв	20 хв	30 хв
0	0,6			1,9		
2	2,3	5,7	5,9	6,2	12,1	12,5
4	3,5	7,3	7,6	10,1	18,0	18,3
6	3,9	8,2	8,4	11,8	20,3	20,5

**Тривалість УФ- ініційованої прищепленої полімеризації – 20 хв., концентрація розчину N-вініл-2-піролідону 10%.*

Як видно з табл. 5.43, збільшення концентрації розчину бензофенону та тривалості витримки в ньому приводить до зростання ступеня прищеплення, що можна пояснити збільшенням активних центрів на поверхні мембрани, але при концентрації 6 % та тривалості витримки в розчині ініціатора більше ніж 20 хв. спостерігається втрата механічних характеристик мембран.

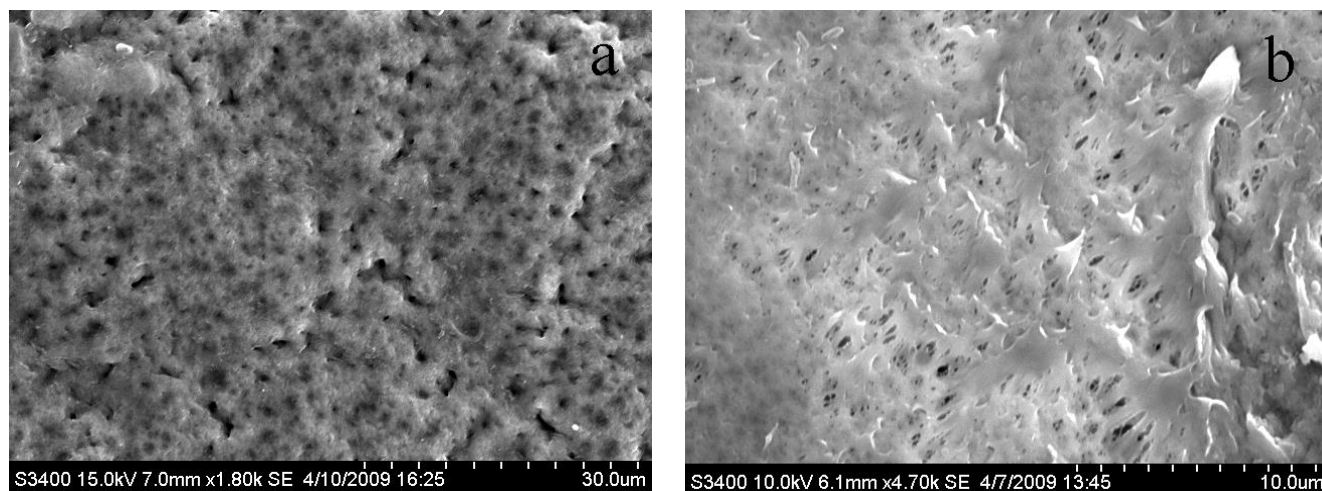


Рис. 5.42. СЕМ мікрофотографії поверхневих шарів немодифікованих (а) та з прищепленим ПВП (б) мембран. Полімер – ПВДФ-ТФЕ зі ступенем прищеплення ПВП 7,5.

Встановлено, що із збільшенням тривалості модифікування флуоровмісної мембрани до 20 хв. відбувається лінійний ріст ступеня прищеплення полівінілпіролідону (табл.5. 44). Із подальшим зростанням тривалості

полімеризації, ріст ступеня прищеплення стає незначним і майже не змінюється незалежно від тривалості модифікування [236].

Вивчення впливу природи флуоровмісного полімеру на ступінь прищеплення ПВП свідчить, що кількість прищепленого ПВП на поверхні мембрани, сформованої із полімеру ПВДФ-ГФП вища, ніж на поверхні мембрани з полімеру ПВДФ-ТФЕ.

Таблиця 5.44

Вплив тривалості УФ- ініційованої прищепленої полімеризації ($\tau_{\text{УФ}}$, хв.) та концентрації розчину бензофенону ($C_{\text{БФ}}$, %) на ступінь прищеплення полівінілпіролідону ($СП_{\text{ПВП}}$, %) до флуоровмісних мембран

$\tau_{\text{УФ}}$, хв.	$C_{\text{БФ}}$, %	$СП_{\text{ПВП}}$, %	
		ПВДФ-ТФЕ	ПВДФ-ГФП
0	0	0,0	0,0
5	2	0,9	2,3
	4	1,6	4,2
	6	2,0	5,1
10	2	2,2	4,8
	4	3,5	7,5
	6	4,1	9,7
15	2	3,9	8,1
	4	5,8	12,4
	6	6,3	13,6
20	2	5,7	12,1
	4	7,3	18,0
	6	8,2	20,3
30	2	6,5	14,9
	4	7,9	24,0
	6	8,5	25,4
40	2	7,3	17,0
	4	8,5	28,0
	6	8,8	29,0
60	2	8,4	19,0
	4	8,9	31,0
	6	9,1	31,5

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

Це можна пояснити стійкістю ПВДФ-ТФЕ до ультрафіолетового опромінення, що затрудняє утворення макрорадикалів на поверхні мембран, що обумовлює значно менший ступінь прищеплення ПВП порівняно із мембраною, сформованої з Аналіз ІЧ спектрів немодифікованих та модифікованих мембран дозволяє зробити висновок про хімічне прищеплення ПВП до поверхні флуоровмісних мембран. Так, із аналізу ІЧ-спектрів мембран видно, що поява смуги поглинання при частоті 1640 см^{-1} , на спектрах мембран із досліджуваних полімерів, відповідає валентним коливанням груп $\text{C}=\text{O}$ в полівінілпіролідоні і свідчить про хімічне прищеплення ПВП до поверхні мембран. Крім того, спостерігається зростання інтенсивності піку поглинання при 2950 см^{-1} , що відповідає валентним коливанням зв'язків $\text{C}-\text{H}$.

Відомо [249], що прищеплення полімерів до поверхні мембран суттєво впливає на їх транспортні та селективні характеристики, що пов'язано із перекриванням пор прищепленими полімерними шарами та зменшенням через це їх ефективного радіусу пор. Про зміну розмірів пор мембрани можна судити по вимірюванню коефіцієнта затримки нейногенних низько- і високомолекулярних речовин різноманітної хімічної природи, зокрема, поліетиленгліколів (ПЕГ) з різними молекулярними масами.

Таблиця 5.45 (а).

Вплив кількості прищепленого ПВП (СП,%) на на водопроникність (J_v) та коефіцієнт затримання ПЕГ (R) флуоровмісних мембран, виготовленх з полімеру ПВДФ-ТФЕ.

СП, %	J_v , л·м ² /год	R, %			Кут змочування
		ПЕГ _{10 000}	ПЕГ _{20 000}	ПЕГ _{35 000}	
0	160	0	15	40	100°
1,0	158	0	24	49	72°
2,0	155	0	32	53	65°
5,0	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°

На основі досліджень розділювальних властивостей мембран по відношенню до водних розчинів ПЕГ були отримані дані (табл. 5.45), за допомогою яких можна робити висновки про зміну розміру пор модифікованих мембран. Було виявлено, що при модифікуванні мембран ПВП відбувається зменшення її проникності (J_v) і збільшення коефіцієнта затримки ПЕГ (R), причому вказані ефекти тим більші, чим вищим був ступінь прищеплення ПВП до поверхні мембрани.

Таблиця 5.45 (б).

Вплив кількості прищепленого ПВП (СП,%) на водопроникність (J_v) та коефіцієнт затримання ПЕГ (R) флуоровмісних мембран, виготовлених з полімеру ПВДФ-ГФП.

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

Із аналізу вивчення залежності кута змочування мембран водою (табл. 5.45) можна зробити висновок про істотну гідрофілізацію поверхні модифікованих мембран по відношенню до немодифікованих мембран. Як видно з результатів табл. 5.45, із зростанням СП, % ПВП спостерігається зменшення крайового кута змочування мембран водою.

Розроблено методику УФ- ініційованої прищепленої полімеризації N-вініл-2-пірролідону до поверхні флуоровмісних мембран. Кількість прищепленого полівініл-2-пірролідону залежить, як від тривалості УФ-опромінювання мембран, так і від концентрації мономеру. Наявність прищепленого ПВП до поверхні мембран підтверджено ІЧ-спектроскопічними дослідженнями. Вимірювання крайових кутів змочування мембран водою свідчить про істотну гідрофілізацію їх поверхні. Отримані таким чином

флуоровмісні мембрани з гідрофільною поверхнею будуть надалі використані для вивчення роботи таких мембран в процесах розділення розчинів різних речовин з метою зменшення забруднення мембран. Крім того, подальше вивчення мембран, модифікованих прищепленим ПВП важливе для отримання мембран з біо- і гемосумісними властивостями. Отримані результати засвідчують, що застосований нами метод модифікації може бути використаний для надання гідрофільних властивостей широкому спектру гідрофобних мембран з метою їх ефективного застосування та подовження терміну експлуатації [236, 243].

Прищеплення сульфовмісних вінілових мономерів до поверхні ПВДФ

Для модифікування було обрано мономери, що містили подвійний зв'язок, який розривався при атакуванні його радикалами БФ та взаємодіяв із радикалами на поверхні ПВДФ. Такими були: 3-сульфопропілакрилат натрієвої солі (СПАС), 1-(3-сульфопропил)2-вініл-піридиній гідрохлорид (СПВП). Схема прищеплення сульфовмісних вінілових мономерів до поверхні ПВДФ мембран представлена на рис. 5.43.

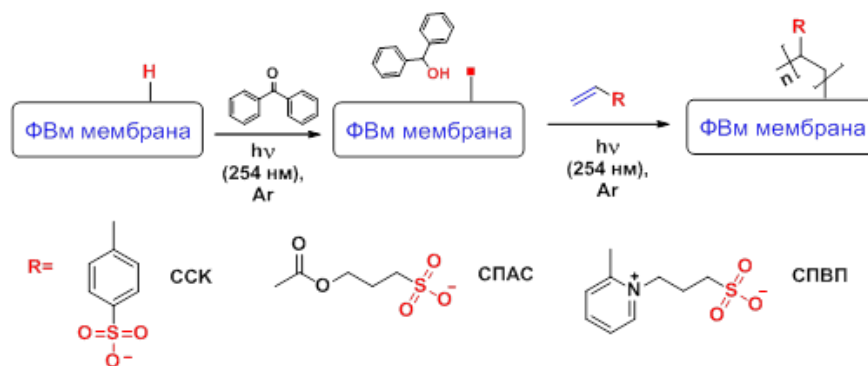


Рис. 5.43. Схема прищеплення сульфовмісних вінілових мономерів до поверхні ПВДФ мембран

Прищеплення мономерів відбувається не лише під час освітлення, але й в темновій фазі (без освітлення УФ-випромінювання), тому для закінчення прищеплення мономеру та обриву ланцюга мембрану виносять із комірки з аргоном на повітря та промивають дистильованою водою. Прищеплення мономеру відбувається лише на поверхні, тому значного зниження продуктивності для всіх мембран, не спостерігали [236, 243].

Прищеплення мономерів, в тому числі 3-сульфопропілакрилат натрієвої солі та 1-(3)-сульфопропіл)-вінілпіридиній гідрохлорид, залежить від ряду факторів (табл. 5.46.), які впливають на ступінь модифікування мембрани та на кількісні і якісні характеристики новоутвореної мембрани.

Як показано в роботі [275] для фотоініціатора азобісізобутиронітрилу характерне збільшення кількості прищепленого кополімера від $0,5 \cdot 10^{-3}$ до $1,5 \cdot 10^{-3}$, що пов'язано із збільшенням кількості вільних радикалів у розчині, а відповідно і утворення макрорадикалу на поверхні полімеру за рахунок відтягування атома гідрогену від основного ланцюга. При підвищенні концентрації АІБН відбувається процес зшивання ланцюгів основного полімера, зменшення часу існування вільних радикалів АІБН в розчині, що переважає над основним процесом ініціювання [277].

Тому, першим фактором є концентрація ініціатора, вплив концентрації розчину бензофенону та тривалості витримки на кількість прищепленого СПАС, СПВП та ССК.

Збільшення концентрації розчину бензофенону та тривалості витримки в ньому приводить до зростання ступеня прищеплення, що можна пояснити збільшенням активних центрів на поверхні мембрани, але при концентрації 6 % та тривалості витримки 20 хв. спостерігається втрата механічної стійкості мембрани, що погоджується з викладеним вище.

Другим фактором, що впливає на ефективність прищепленої кополімеризації є тривалість проведення полімеризації. При цьому усі інші умови – температуру, концентрацію, атмосферу – підтримують ідентичними для кожного часу. Як показано в роботі [278], ступінь прищеплення підвищується зі збільшенням тривалості полімеризації, однак не безмежно. Для кожного мономера насичення досягається на певній межі (так само як і для концентрації), після чого збільшення тривалості обробки не впливає на кількість прищепленого кополімеру. Таке явище пов'язано із збільшенням в'язкості утвореного кополімеру на поверхні та гомополімеру в розчині, в результаті чого нові порції макромолекул не здатні дифундувати до поверхні. Такі залежності спостерігали

для прищепленої кополімеризації акриламід, метилметакрилату, гліцидилметакрилату на поліетилентерафталаті [249]. Встановлено, що із збільшенням тривалості модифікування флуоровмісної мембрани до 20 хв. відбувається лінійний ріст ступеня прищеплення сульфовмісних мономерів. Із подальшим зростанням тривалості полімеризації, ріст ступеня прищеплення стає незначним і майже не змінюється незалежно від тривалості модифікування.

Третім фактором є вибір концентрації мономера. Для всіх мономерів характерно різке підвищення кількості прищепленого мономера зі збільшенням концентрації останнього у модифікувальному розчині. При цьому зростає ступінь прищеплення мономера та збільшується маса мембрани. Однак при концентрації мономера більше 10% спостерігається зменшення швидкості прищеплення. Це пов'язано з уповільненням дифузії мономера до поверхні полімеру а також можливо відбувається адсорбція мономера на поверхні мембрани в надмірних кількостях, що в свою чергу викликає дифузію молекул ініціатора до поверхні. В такому випадку, коли ініціатор не встигає відірвати атом водню на поверхні полімеру, відбувається процес гомополімеризації в розчині. Такий розчин нового полімеру не зв'язується ковалентно з вихідним полімером і при промиванні мембрани легко змивається з поверхні. Залежність ступеня прищеплення (СП) сульфовмісних мономерів від їх концентрації показано на рис.5.44. При низьких концентраціях мономерів спостерігається лінійний ріст ступеня прищеплення, а при підвищенні концентрації до 10 % досягається насичення поверхні полімером.

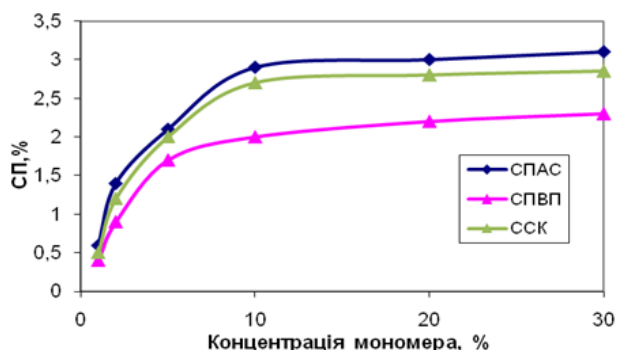


Рис.5.44. Вплив концентрації сульфовмісних мономерів на ступінь прищеплення (СП) полімерів до поверхні ПВДФ мембран. Тривалість прищеплення 40 хв, концентрація БФ 4%.

Як видно із табл. 5.46, продуктивність модифікованих ПВДФ мембран знижується із збільшенням тривалості модифікування та збільшенням концентрації мономера у модифікувальному розчині. Крім того зростає ступінь прищеплення мономеру залежно від концентрації мономера, ініціатора та часу модифікування.

Таблиця 5.46

Характеристики ПВДФ мембран модифікованих сульфовмісними мономерами

Мономер	Значення концентрації мономера, %	Тривалість модифікування, хв.	Ступінь прищеплення, %	Продуктивність, л/м ² ·год	Кут змочування, °	ξ-потенціал поверхні, мВ
	0	0	0	280	95	-11±0,4
СПАС	1	40	0,6	258	86	
СПАС	5	40	2,1	229	61	
СПАС	10	40	2,9	215	48	-12 ± 0,4
СПВП	1	40	0,4	264	84	
СПВП	5	40	1,7	247	57	
СПВП	10	40	2,0	234	43	-10 ±0,2

Гідрофільність одержаних мембран вивчали, вимірюванням крайових кутів змочування методом сидячої краплі. Із аналізу вивчення залежності кута змочування мембран водою (табл. 5.46) можна зробити висновок про істотну гідрофілізацію поверхні модифікованих мембран по відношенню до немодифікованих мембран. Як видно з результатів табл. 5.46, із зростанням СП, % сульфовмісних мономерів спостерігається зменшення крайового кута змочування мембран водою.

Важливо враховувати усі фактори, так як вплив факторів один на одного в кожному індивідуальному випадку дають унікальну мембрану, властивості якої можна отримати повторно. Слід уникати наявності домішок, що обривають реакцію прищеплення, проникнення повітря.

Аналіз ІЧ спектрів немодифікованих та модифікованих мембран дозволяє зробити висновок про хімічне прищеплення полімерів до поверхні флуоровмісних мембран. Для мономерів, які містять аніонні (сульфогрупи) чи катіонні (аміно) групи, на ІЧ-спектрах (Рис.5.45 та 5.46) можна спостерігати лише зниження піку

валентних коливань групи N-H, смуга 3300cm^{-1} . В аміновмісних мономерах коливання четвертинного азоту накладаються на коливання азотвмісних груп вихідного полімеру.

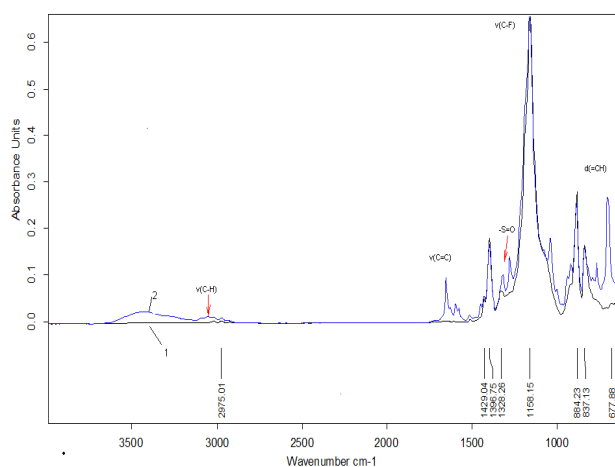


Рис.5.45. ІЧ-спектр флуоровмісної мембрани модифікованої СПВП (крива2) та не модифікованої (крива 1).

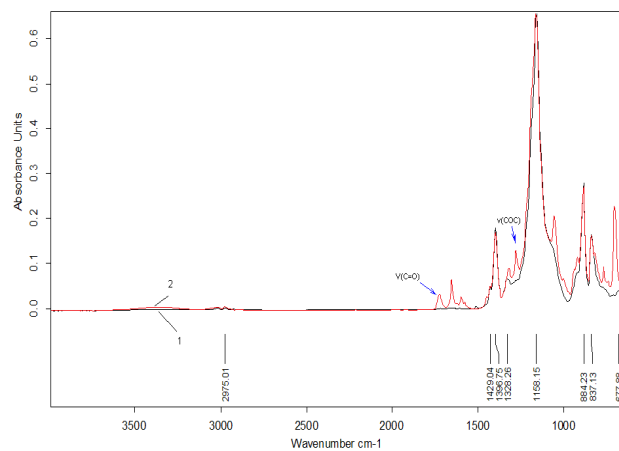


Рис. 5.46. ІЧ-спектр флуоровмісної мембрани модифікованої СПАС (крива 2) та немодифікованої мембрани (крива 1).

В сульфурвмісних мономерах коливання S=O, смуга 1070cm^{-1} накладається на валентні коливання групи C-N, 1020cm^{-1} . Пік спектру (рис. 5.46, крива 2) в області 1724cm^{-1} свідчить про присутність карбоксильної групи 3-сульфопропілакрилату. Смуга поглинання 1650cm^{-1} підтверджує наявність подвійних вуглецевих зв'язків. Валентні коливання при 1319cm^{-1} , коливання сульфогрупи.

Відомо [276, 278], що прищеплення полімерів до поверхні мембран суттєво впливає на їх транспортні та селективні характеристики, що пов'язано із перекриванням пор прищепленими полімерними шарами та зменшенням через це їх ефективного радіусу пор.

Про зміну розмірів пор мембрани можна судити по вимірюванню коефіцієнта затримки нейногенних низько- і високомолекулярних речовин різноманітної хімічної природи, зокрема, поліетиленгліколів (ПЕГ) з різними молекулярними масами. На основі досліджень розділювальних властивостей мембран по відношенню до водних розчинів ПЕГ були отримані дані (табл. 5.47), за допомогою яких можна робити висновки про зміну розміру пор модифікованих мембран. Було виявлено, що при модифікуванні мембран сульфурвмісними

мономерами відбувається незначне зменшення її проникності (J_v) і збільшення коефіцієнта затримки ПЕГ (R), причому вказані ефекти тим більші, чим вищим був ступінь прищеплення ПВП до поверхні мембрани.

Таблиця 5.47

Вплив кількості прищеплених сульфовмісних мономерів (СП,%) на селективні (R,%) характеристики ПВДФ мембрани

Мономер	СП, %	R, %		
		ПЕГ _{10 000}	ПЕГ _{20 000}	ПЕГ _{35 000}
-	0	0	15	40
СПАС	0,5	0	24	56
СПАС	1,0	6	43	81
СПАС	2,0	12	60	93
СПВП	0,5	0	22	53
СПВП	1,0	4	38	67
СПВП	2,0	10	56	86

Таким чином, встановлено технологічно раціональні параметри прищеплення СПАС на флуоровмісних мембранах (10%, тривалість 40хв.), показано, що ступінь прищеплення становить 2,1 %, кут змочування 48°; розроблено методику прищеплення СПВП (10%, тривалість 40хв.), показано, що ступінь прищеплення становить 2,0 %, кут змочування - 43°. Доведено, що зі збільшенням ступеня прищеплення до 2,1%, селективність зростає до 86 %. Методом ІЧ-спектроскопії доведено прищеплення сульфовмісних мономерів до поверхні флуоровмісних мембран. Вимірювання крайових кутів змочування мембран водою свідчить про істотну гідрофілізацію їх поверхні.

5.3.2.3. Утворення комплексу ПВП-І на поверхні флуоровмісних мембран

Нами раніше було показано, що для активування інертної поверхні флуорополімерів з метою подальшої функціоналізації шляхом прищеплення мономерів може бути ефективно застосована фото-ініційована прищеплена полімеризація функціональних мономерів. Так в роботі [269] було розроблено

методику модифікування поверхні флуоровмісних мембран шляхом УФ-ініційованої прищепленої полімеризації N-вінілпіролідону.

Враховуючи викладене, метою даної частини роботи було отримати гідрофільні мембрани із антибактеріальною активністю іммобілізацією бактерицидного агента йоду на поверхні флуоровмісних мембран попередньо модифікованих УФ-ініційованою прищепленою полімеризацією N-вінілпіролідону та дослідити функціональні, транспортні та бактерицидні характеристики модифікованих мембран. Схема антибактеріального комплексу ФВм-ПВП- I_3^- представлена на рис. 5.47.

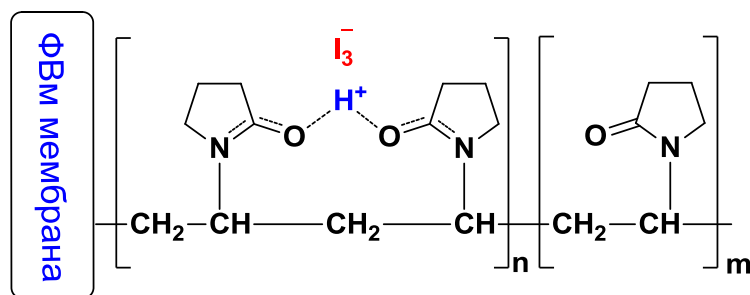


Рис. 5.47. Антибактеріальний комплекс ФВм-ПВП- I_3^- .

Відомо, що прищеплення полімерів до поверхні мембран суттєво впливає на їх транспортні та селективні характеристики, що пов'язано із перекриванням пор прищепленими полімерними шарами та зменшенням через це їх ефективного радіусу пор. На основі досліджень розділювальних властивостей мембран по відношенню до водних розчинів ПЕГ з різними молекулярними масами були отримані дані (табл. 5.48), за допомогою яких можна опосередковано зробити висновки про зміну розміру пор модифікованих мембран. Було виявлено (табл.5.48), що при модифікуванні мембран ПВП відбувається зменшення їх водопроникності (J_v) та збільшення коефіцієнта затримки ПЕГ (R). Також спостерігається зменшення крайового кута змочування мембран водою, що дозволяє зробити висновок про істотну гідрофілізацію поверхні модифікованих мембран в порівнянні з немодифікованими. При вивченні впливу природи флуоровмісного полімеру на ступінь прищеплення ПВП показано, що кількість прищепленого ПВП на поверхні мембрани, сформованої із полімеру ПВДФ-ГФП вища, ніж на поверхні мембрани з полімеру ПВДФ-ТФЕ (табл. 5.48). Це можна

пояснити вищою стійкістю ПВДФ-ТФЕ до ультрафіолетового опромінення, що ускладнює утворення макрорадикалів на поверхні мембран, що обумовлює значно менший ступінь прищеплення ПВП порівняно із мембраною, сформованої з полімеру ПВДФ-ГФП [269].

Таблиця 5.48

Характеристики флуоровмісних мембран

Мембрана	СП _{ПВП} , %	J _v , л·м ² /год	R, %			Кут змочування
			ПЕГ _{10 000}	ПЕГ _{20 000}	ПЕГ _{35 000}	
ПВДФ-ТФЕ	0	160	0	15	40	100°
ПВДФ-ТФЕ +ПВП	7,3	142	24	62	92	40°
ПВДФ-ТФЕ +ПВП+I ₃	7,3	139	27	66	93	39°
ПВДФ-ГФП	0	160	0	0	18	107°
ПВДФ-ГФП +ПВП	18,0	137	14	32	69	38°
ПВДФ-ГФП +ПВП+I ₃	18,0	133	17	33	70	37°

*Концентрація бензофенону – 4 %, тривалість УФ-опромінення – 20 хв., концентрація N-вініл-2-пірролідону – 10 %, тривалість іммобілізації йоду – 20 хв.

Як видно із результатів представлених у табл. 5.48, прищеплення ПВП до поверхні мембран приводить до значної їх гідрофілізації. Окрім того спостерігається падіння водопроникності модифікованих мембран у порівнянні із немодифікованими, що, ймовірно, обумовлено перекриванням пор мембрани прищепленими ланцюгами ПВП. З останнім може бути також пов'язаний чітко виражений ріст коефіцієнта затримки (R,%) ПЕГ різних молекулярних мас з їх водних розчинів на модифікованих мембранах у порівнянні із немодифікованими. Часткова зміна водопроникності та коефіцієнту затримання ПЕГ мембран модифікованих ПВП-I₃ у порівнянні із ПВП може відбуватись за рахунок ущільнення структури селективного модифікованого шару в результаті утворення комплексу ПВП-I₃.

Наступним кроком нашої роботи було вивчення антибактеріальних властивостей отриманих мембран при іммобілізації йоду, шляхом утворення комплексу ПВП-I₃, в залежності від концентрації розчину KI₂ (табл. 5.49). При цьому, флуоровмісні мембрани з прищепленим ПВП поміщали у розчини KI₂. З

результатів наведених в табл. 5.49 видно, що бактерицидна активність модифікованих мембран становить 100 %, при досліджуваних концентраціях розчину KI-I₂.

Таблиця 5.49

Антибактеріальна активність (БА, %) немодифікованих та модифікованих мембран від концентрації (С, Моль/л) розчину KI-I₂

	ПВДФ-ТФЕ	ПВДФ-ГФП	ПВДФ-ТФЕ+ПВП	ПВДФ-ГФП+ПВП	ПВДФ-ТФЕ+ПВП+I ₃		ПВДФ-ГФП+ПВП+I ₃	
					С, Моль/л			
					10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻³
БА, %	0	0	0	0	100	100	100	100

**Staphylococcus aureus* ССМ 209; Ступінь прищеплення ПВП – 7,3 %

ФП-ПВП-I₃ мембрани проявляють 100 % бактерицидну активність як до грамнегативної бактерії *E. coli* ВЕ так і до грампозитивної бактерії *S. aureus* ССМ 209 вже після 10 хв модифікування, що ймовірно пов'язано із швидким досягненням динамічної рівноваги утворення комплексу ПВП-I₃.

Таблиця 5.50

Характеристики флуоромісних мембран з іммобілізованим йодом

Полімер	Тривалість збереження антибактеріальних властивостей, діб	Бактерицидність, %
ПВДФ-ТФЕ	0	0
ПВДФ-ТФЕ +ПВП	0	0
ПВДФ-ТФЕ +ПВП+I ₃	50	100
ПВДФ-ТФЕ +ПВП+I ₃	60	88
ПВДФ-ГФП	0	0
ПВДФ-ГФП +ПВП+I ₃	50	100
ПВДФ-ГФП +ПВП+I ₃	60	93

**Escherichia coli* ВЕ

Як видно з табл. 5.50, отримані мембрани характеризуються високою бактерицидною активністю відносно штаму грамнегативної бактерії *Escherichia coli* ВЕ протягом тривалого часу. Незначне зниження їх активності можна пояснити частковим руйнуванням комплексу ПВП-I₃.

Таким чином, в результаті виконаних експериментальних досліджень одержано селективні гідрофільні мембрани з флуоровмісних полімерів, що проявляють антибактеріальні властивості як до грамнегативних так і до грампозитивних бактерій [236, 269].

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

Враховуючи викладене, об'ємне модифікування поліакрилонітрильних мембран завжди має вплив на кінцеві властивості мембран. Інколи антибактеріальні агенти необхідно додатково фіксувати методом зшивання, що ускладнює та здорожує отримання полімерних мембран, погіршує значення їх продуктивності. Для ефективної іммобілізації бактерицидного агента на інертну поверхню мембран необхідне попереднє активування цієї поверхні, утворення на ній відповідних реакційноздатних груп [249]. Ці групи повинні бути комплементарними до бактерицидних агентів. Для цього застосовують низку фізико-хімічних методів активування поверхні поліакрилонітрильних мембран, в тому числі обробка плазмою хімічне ініціювання, омилення. Однак такі методи потребують складного обладнання і є досить дорогими, або не дозволяють контролювати місцезнаходження утворених груп. Найпоширенішим способом, утворення реакційноздатних функціональних груп на ПАН поверхні є обробка ультрафіолетом останньої в присутності ініціаторів прищепленої полімеризації [280].

5.4.1. Активування поверхні ПАН мембран УФ-ініційованою полімеризацією вінілових мономерів

Одним із способів іммобілізації бактерицидних речовин на мембранах є формування на їхній поверхні інтерполімерних комплексів. Для цього до поверхні мембран попередньо прищеплюють високомолекулярні речовини, які є комплементарними до бактерицидних полімерів, і легко утворюють з ними полімер-полімерні комплекси. При цьому відбувається монофункціоналізація поверхні

мембран, тобто утворення на їх поверхні шару з реакційно-здатних груп полімеру-модифікатора, здатних до подальшого зв'язування селективного шару із антибактеріального полімеру [280]. Метод УФ-ініційованої прищепленої полімеризації є одним із методів для отримання на поверхні мембрани великої кількості функціональних центрів, які надають їй специфічних функціональних (фізико-хімічних і транспортних) характеристик. Перевагою цього методу є збереження основного полімеру в масі, причому модифікування відбувається лише у приповерхневому шарі [281]. Часто УФ-ініційована прищеплена полімеризація проводиться для гідрофілізації поверхні гідрофобних мембран. Навіть при відносно малих ступенях модифікування поверхні мембран по цій методиці, прищеплені шари полімерів змінюють властивості поверхні мембрани, її гідрофільність. Позитивною ознакою є те, що руйнування основного полімеру в масі не відбувається, тобто полімер в об'ємі зберігає основні властивості у початкової мембрани, а модифікування відбувається лише в приповерхневому шарі [282]. Схему прищеплення вінілових мономерів до поверхні ПАН мембран представлено на рис. 5.48.

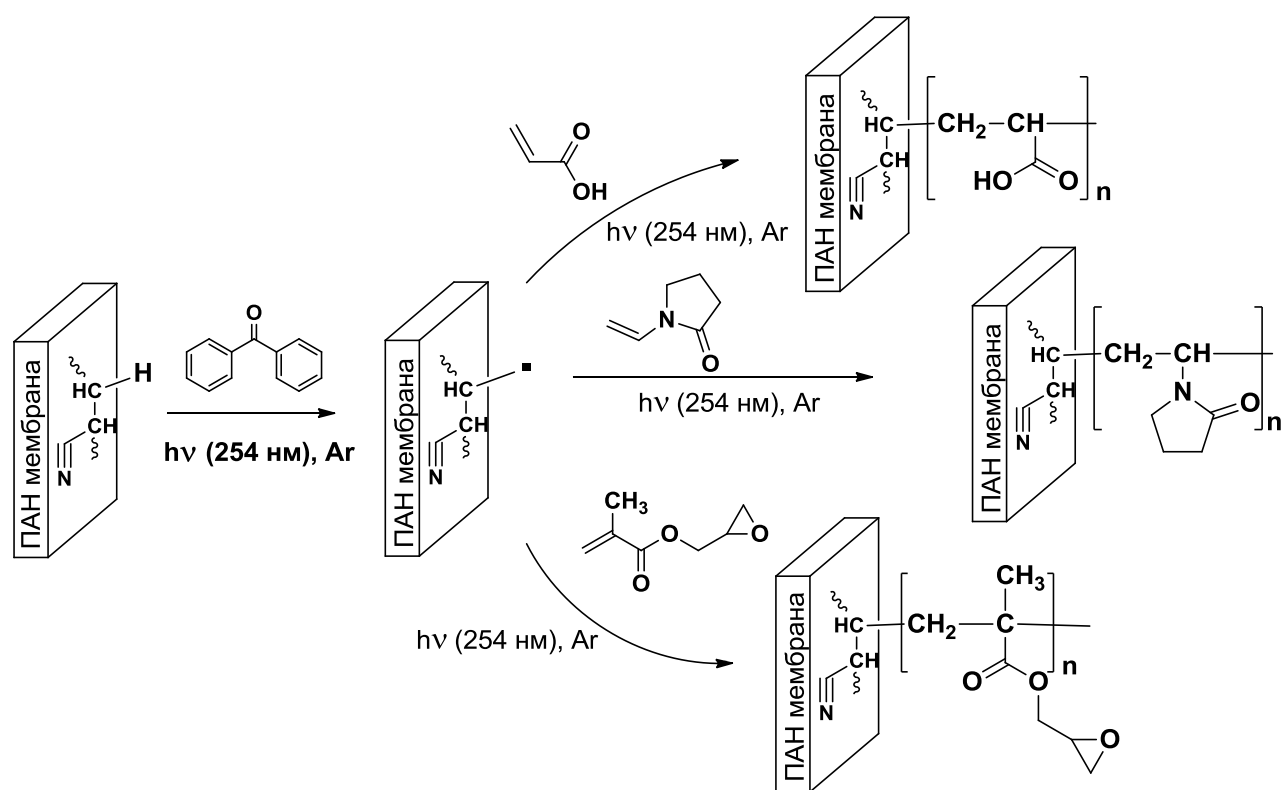


Рис. 5.48. Схема прищеплення вінілових мономерів до поверхні ПАН мембран

5.4.1.1. Прищеплена полімеризація акрилової кислоти на поверхню ПАН мембран

УФ-ініційовану прищеплену полімеризацію АК на поверхню ПАН мембран проводили за схемою предсталеною на рис. 5.48.

Вплив концентрації ініціатору полімеризації бензофенону в розчині на кількість прищепленої ПАК наведено на рис. 5.49.

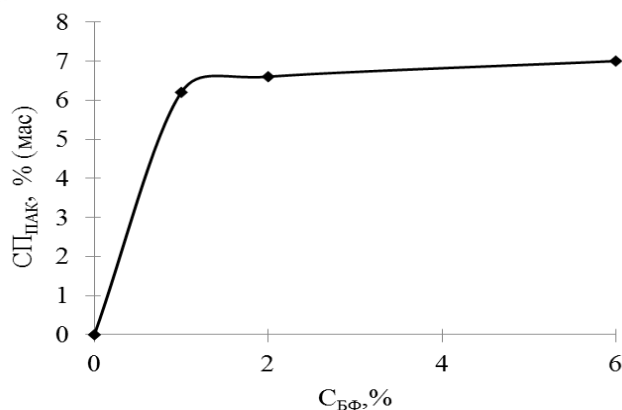


Рис. 5.49. Залежність ступеня прищеплення ПАК (СП_{ПАК}, %) до поверхні ПАН мембран (тривалість витримування в БФ 5 хв.) від концентрації бензофенону (С_{БФ}, %).

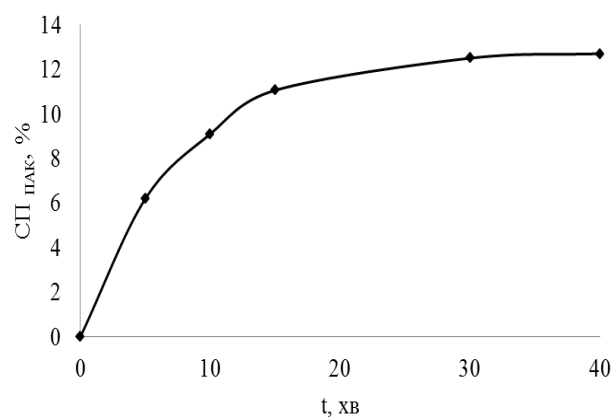


Рис. 5.50. Залежність тривалості УФ-ініційованої прищепленої полімеризації (t, хв) на ступінь прищеплення ПАК (СП_{ПАК}, %) на ПАН мембрані (розчини АК 1 %, БФ 1 %)

Дослідження залежності ступеня прищеплення ПАК від зміни концентрації ініціатора бензофенону від 0,1% до 6%, показало, що зі збільшенням концентрації БФ в розчині до 1% зростає ступінь прищеплення ПАК (мас) (рис.5.49). Це можна пояснити збільшенням кількості активних центрів на поверхні мембрани. Проте із збільшенням концентрації БФ в розчині до 2%, суттєвої зміни ступеня прищеплення не відбувається. Отже, поверхня ПАН-мембрани при зануренні у 1%-розчин БФ вже повністю насичена адсорбованим шаром БФ. Слід зазначити, що за концентрацій БФ вищих, ніж 6%, спостерігається втрата механічної міцності мембрани, тому подальше підвищення концентрації ініціатора є недоцільним.

Крім того, показано, що чим триваліший процес прищепленої полімеризації (рис.5.50), тим більший ступінь прищеплення ПАК. Це зростання відбувається

лише до певного значення (тривалість модифікування 30 хв.) і в подальшому практично не змінюється.

Це пов'язано із збільшенням в'язкості утвореного кополімеру біля поверхні мембрани та гомополімеру в розчині, у результаті чого нові порції мономеру не здатні дифундувати до поверхні і приєднуватись до ланцюга, що подовжується.

Визначення ступеня прищеплення ПАК від концентрації мономера АК засвідчує, що зі збільшенням концентрації розчину АК, збільшується кількість прищепленого полімеру та зростає маса мембрани. Однак, за концентрацій АК вищій, ніж 10%, кількість прищепленої ПАК зменшується (табл.5.51). Це може бути пов'язано із переважанням процесу гомополімеризації у розчині, уповільненням дифузії мономеру до поверхні мембрани крізь утворений шар прищепленого кополімеру, адсорбцією мономера до поверхні без утворення ковалентного зв'язку.

Таблиця.5.51

Вплив концентрації розчину АК (C_{AK} , %) на ступінь прищеплення ПАК ($C_{ПАК}$, %), $\tau=10$ хв, 1%БФ

C_{AK} , %	$C_{ПАК}$, %
0	0
1	8,1
3	8,0
10	5,7
20	6,1
25	6,1

Результати, наведені на рис. 5.49, 5.50 та у табл. 5.51 свідчать, що УФ-ініційована полімеризація АК є ефективною для модифікування ПАН мембран. На ступінь прищеплення ПАК впливають: концентрація розчину бензофенону (від 1 %), тривалість УФ-опромінювання мембрани або прищеплення (5–40 хв.) та концентрація розчину мономеру (1 – 25 %). Під час досліджень було встановлено, що оптимальними умовами прищепленої полімеризації АК, за яких досягається значне прищеплення ПАК і не руйнується мембрана, є концентрація розчину БФ 1 %, тривалість опромінювання 30 хв. та концентрація розчину АК 1%.

Прищеплення ПАК до поверхні ПАН мембран призводить до зменшення їх водопроникності, можливо, за рахунок часткового перекривання пор прищепленим полімером. Залежність величини водопроникності мембран після проведення прищепленої УФ-ініційованої полімеризації АК на їх поверхні наведена у вигляді графіка на рис. 5.51.

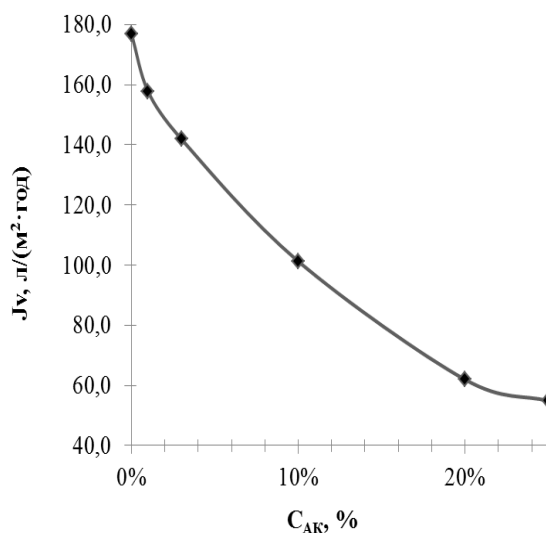


Рис. 5.51. Залежність об'ємного потоку води (J_v , л/(м²·год)) крізь мембрану із прищепленою ПАК від концентрації АК (C_{AK} , %). ($\tau = 10$ хв, $C_{BF} = 1\%$)

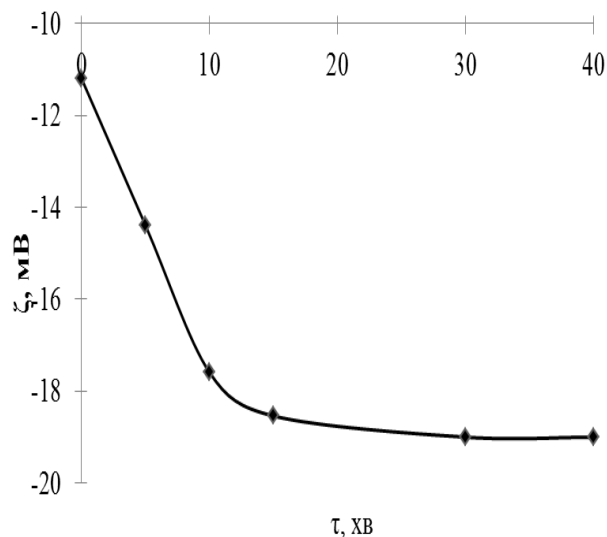


Рис. 5.52. Зміна ξ -потенціалу поверхні ПАН мембран (ξ , мВ) від тривалості їх модифікування (τ , хв) УФ-прищепленою полімеризацією ПАК.

Показано, що найбільше зменшення водопроникності модифікованих мембран втричі спостерігається при максимальній концентрації ПАК 25% (рис. 5.51). При малих ступенях прищеплення АК (1-3 %) водопроникність зменшується на 1-2%.

Електроповерхневі властивості модифікованих ПАН мембран вивчали за допомогою вимірювання ξ – потенціалу поверхні мембран, наведеного на рис. 5.52. Під час прищепленої полімеризації АК до поверхні мембран відбувається зміна значення ξ -потенціалу мембрани від -11,2 мВ до -19,3 мВ, зумовлена появою на поверхні значної кількості негативно заряджених карбоксильних груп. Тим не менш, зі збільшенням тривалості модифікування поверхневий заряд мембран з часом практично не змінюється. Це вказує на те, що

кількість поверхневих груп при подальшій прищепленій полімеризації АК на поверхні ПАН збільшується несуттєво.

Структурні зміни на поверхні мембрани визначали методом ІЧ-спектроскопії (рис. 5.53). На ІЧ-спектрах поверхні мембрани з'являється смуга поглинання 3535 см^{-1} , що відповідає валентним коливанням О-Н зв'язку, смуга 1727 см^{-1} , яка відповідає валентним коливанням С=О зв'язку карбоксильної групи, смуга 1358 см^{-1} деформаційних коливань О-Н карбоксильної групи, смуга валентних коливань С-О зв'язку при 1178 см^{-1} . Наявність в спектрах як немодифікованих, так і модифікованих мембран смуги поглинання 2240 см^{-1} , яка відповідає за коливання нітрильної групи $\text{N}\equiv\text{C}$ -, свідчить про те, що ця група не бере участі в утворенні будь-яких зв'язків при модифікуванні ПАН мембран УФ-ініційованою прищепленою полімеризацією.

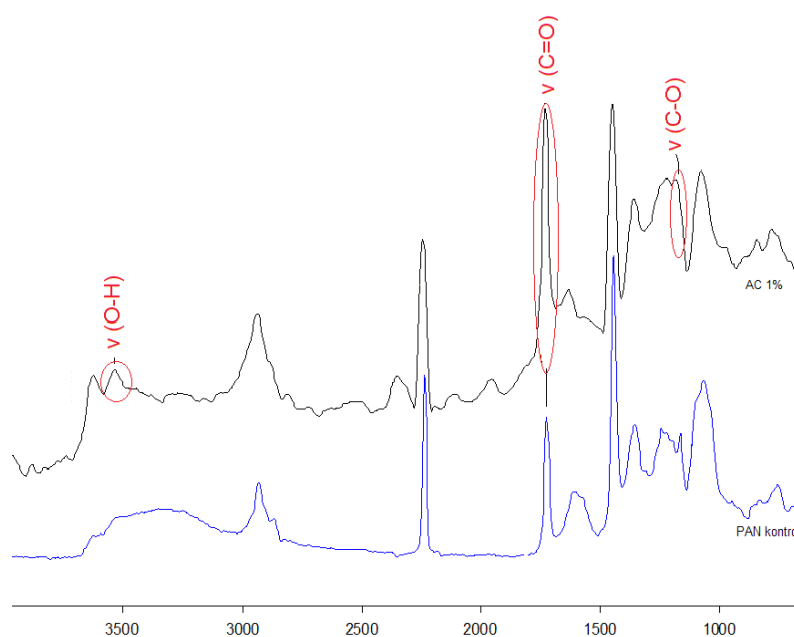


Рис. 5.53. ІЧ спектри поверхні мембран: немодифікованої та модифікованої методом УФ-ініційованої прищепленої полімеризації АК (1%) (СП_{ПАК} 8,1 %).

Прищеплення ПАК змінює і гідрофільність поверхні мембран. Гідрофілізацію одержаних цим методом модифікування мембран вивчали, вимірюванням крайових кутів змочування. Для немодифікованої ПАН мембрани кут змочування становить 86° , тоді як для модифікованої ПАК – 32° . Отримані

результати свідчать про істотну гідрофілізацію поверхні модифікованої мембрани, порівняно з немодифікованою ПАН мембраною [238].

5.4.1.2. Прищеплена полімеризація вінілпіролідону на поверхню ПАН мембран.

Для проведення іммобілізації антибактеріальних сполук на поверхні чи в порах мембрани необхідно попередньо прищепити до поверхні речовини із комплементарними до бактерицидних сполук групами. При цьому відбувається монофункціоналізація поверхні мембран, або утворення на поверхні шару з реакційно-здатними групами полімеру-модифікатора, здатними до подальшого зв'язування із антибактеріальним агентом. Ці центри виконують роль фіксаторів антибактеріальної сполуки. Перспективною для створення таких центрів є N-вініл-2-піролідон, який здатен формувати стабільний комплекс із молекулярним йодом (йодофор), який широко застосовується як антисептик [280].

УФ-ініційовану прищеплену полімеризацію ВП на поверхню ПАН мембран проводили за схемою предсталеною на рис. 5.48. У результаті прищеплення мономеру ВП до поверхні ПАН мембрани було з'ясовано, що ступінь прищеплення ВП залежить таких факторів, як концентрація ініціатора, мономера та тривалість УФ-ініційованої полімеризації. Вплив концентрації ініціатору полімеризації бензофенону в розчині на кількість прищепленої ПВП наведено в табл. 5.52.

Таблиця. 5.52

Залежність ступеня прищеплення ПВП ($СП_{ПВП}$, %) до поверхні ПАН мембран від концентрації БФ ($C_{БФ}$, %) та тривалості витримування мембрани в розчині БФ (τ , хв.).

$C_{БФ}, \%$	$СП_{ПВП}, \%$ (мас)		
	$\tau, \text{хв}$		
	5	10	15
0	0	0	0
1	1,6	2,8	6,0
2	2,6	4,2	5,9
6	4,1	5,3	6,0

Для прищеплення використали 1% розчин мономера ВП

Показано, що збільшення концентрації БФ від 1% до 2% приводить до зростання ступеня прищеплення ПВП (мас) (табл. 5.52). Таку залежність можна пояснити збільшенням кількості активних центрів (радикалів) на поверхні мембрани. Слід зазначити, що використовуючи концентрації вищі, ніж 6%, спостерігається втрата механічної міцності мембрани, тому подальше підвищення концентрації ініціатора є недоцільним.

Додатково було встановлено, що зі збільшенням часу витримування мембрани у розчині ініціатора кількість прищепленого ВП зростає, і набуває сталого значення при 15 хв. Це свідчить про те, що відбувається повне адсорбційне насичення молекулами БФ поверхні мембрани.

Вивчення залежності ступеня прищеплення ПВП від концентрації мономера ВП показало, що зі збільшенням концентрації розчину ВП від 1% до 30%, збільшується кількість прищепленого полімеру та зростає маса мембрани (табл.5.53). Однак, при концентрацій ВП більше 30%, кількість прищепленого ПВП зменшується. Це може бути пов'язано із переважанням процесу гомополімеризації у розчині, адсорбцією гомополімеру та мономера до поверхні без утворення ковалентного зв'язку та уповільненням дифузії мономера до поверхні мембрани крізь утворений шар прищепленого кополімеру [290, 291].

Таблиця.5.53

Залежність ступеня прищеплення ПВП (СП_{ПВП}, %) від концентрації розчину ВП (С_{ВП}, %), τ – 15хв, С_{БФ} – 1%.

С _{ВП} , %	СП _{ПВП} , %
0	0
1	1,8
5	4,9
10	6,0
30	7,4

Було вивчено, що зі збільшенням тривалості УФ-ініційованої прищепленої полімеризації зростає кількість прищепленого ПВП, але цей процес відбувається тільки до певного значення (тривалість модифікування 30 хв.), і в подальшому цей показник залишається сталим (рис.5.54). Таке явище пов'язано із збільшенням

в'язкості утвореного кополімеру біля поверхні мембрани та гомополімеру в розчині. В результаті цього нові порції мономеру не здатні дифундувати до поверхні і приєднуватись до ланцюга ПВП, що подовжується.

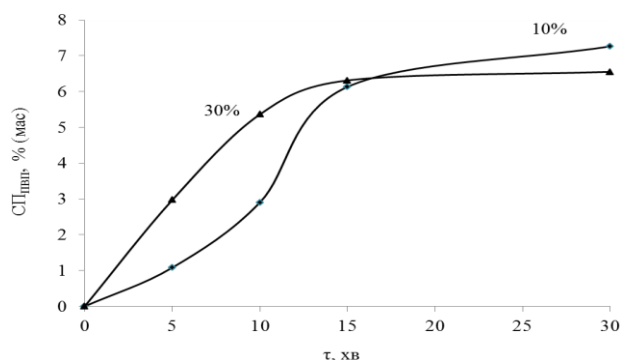


Рис. 5.54. Залежність ступінь прищеплення ПВП до мембрани ($C_{\text{ПВП}}$, %) від тривалості УФ-ініційованої прищепленої полімеризації ВП (τ , хв.).

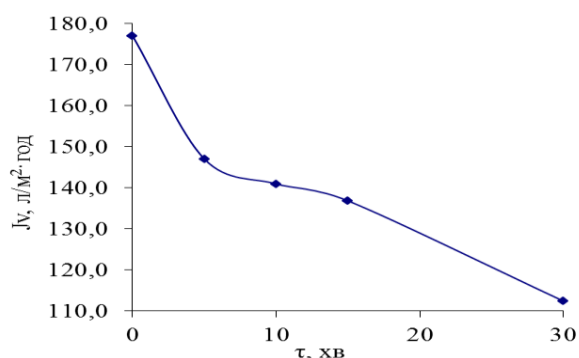


Рис. 5.55. Залежність об'ємного потоку води (J_v , л/(м²·год)) крізь мембрану із прищепленим ПВП від тривалості прищепленої полімеризації (τ , хв), $C_{\text{БФ}}$ 1%.

Внаслідок УФ-ініційованої прищепленої полімеризації спостерігається зниження продуктивності мембрани. Це пов'язано із зменшенням ефективного радіусу пор внаслідок прищеплення полімерних ланцюгів до їх поверхні та до поверхні мембрани. Таким чином, нами було досліджено вплив модифікування ПАН мембран N-вінілпіролідом на транспортні характеристики ПАН мембран. Було встановлено, що тривалість УФ-ініційованої прищепленої полімеризації ПВП до поверхні ПАН мембран призводить до зміни їх водопроникності (рис. 5.55), а саме чим більш тривалим є процес прищеплення ПВП до мембрани, тим меншим стає значення об'ємного потоку води крізь мембрану. Крім того, подальше збільшення часу прищеплення (більше 30хв.) не впливає на подальшу зміну водопроникності.

Структурні зміни на поверхні мембрани визначали методом інфрачервоної спектроскопії. На ІЧ- спектрах МНПВО ПАН мембран, модифікованих ПВП (рис. 5.56), з'являється смуга поглинання 1655 см^{-1} , яка відповідає коливанням амід-карбонільної -N-C=O групи в кільці N-вініл-2-піролідону (смуга «Амід І»). Деформаційні коливання групи -N-H (так звана смуга «Амід І») характерні для первинних і вторинних амідів, в спектрі не спостерігаються. Наявність в спектрах як

не модифікованих, так і модифікованих мембран смуги поглинання 2240 см^{-1} , яка відповідає за коливання нітрильної групи $\text{N}\equiv\text{C}$ -, свідчить про те, що ця група не бере участі в утворенні будь-яких зв'язків при модифікуванні ПАН мембран УФ-ініційованої прищепленої полімеризацією. Зміни ξ -потенціалу поверхні ПАН мембран, модифікованих полімеризацією ПВП, не відбувається. Це пояснюється відсутністю йоногенних груп у структурі ВП.

Прищеплення ПВП впливає також і на зміну крайового кута змочування водою мембрани. Для немодифікованої ПАН мембрани кут змочування становить 86° , тоді як для модифікованої ПВП – 52° . Отримані результати свідчать про гідрофілізацію поверхні модифікованої мембрани в порівнянні з немодифікованою ПАН мембраною.

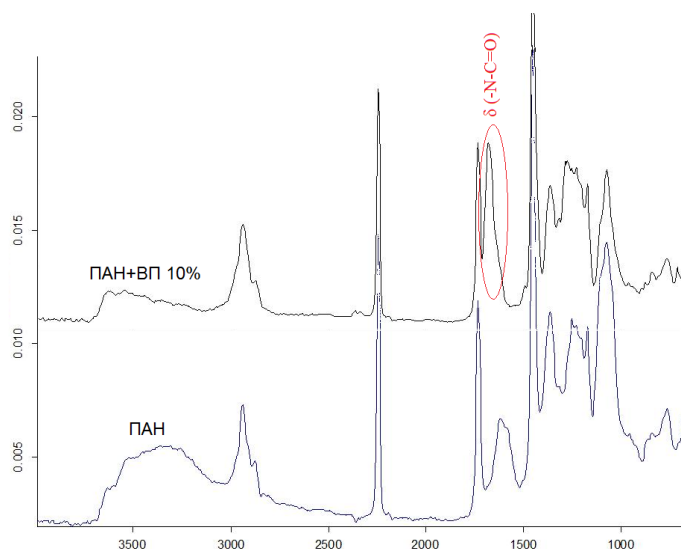


Рис. 5.56. ІЧ спектри поверхні мембран: немодифікованої та модифікованої методом УФ-ініційованої прищепленої полімеризації АК (1%) ($\text{СП}_{\text{ПАК}}$ 8,1 %)

Аналіз отриманих даних дає змогу стверджувати, що УФ-ініційована полімеризація ВП є ефективною для модифікування ПАН мембран. Під час досліджень було встановлено, що оптимальними умовами прищепленої полімеризації ВП, за яких досягається значне прищеплення ПВП, не руйнується мембрана і зберігаються задовільні транспортні характеристики є: концентрація розчину БФ 1 %, тривалість опромінювання 15 хв. та концентрація розчину ВП 10%.

5.4.1.3. Прищеплена полімеризація гліцидилметакрилату на поверхні поліакрилонітрільних мембран

Гліцидилметакрилат є перспективною сполукою для іммобілізації завдяки наявності в молекулі ГМА двох активних центрів: подвійного зв'язку та епоксидній групі, яка розкриваючись здатна утворювати ковалентні зв'язки. УФ-ініційовану прищеплену полімеризацію ГМА на поверхню ПАН мембран проводили за схемою предсталеною на рис. 5.48.

Як і в попередніх випадках, на ступінь прищеплення ГМА до мембрани та на транспортні характеристики модифікованої мембрани впливають концентрація ініціатора, концентрація мономера та тривалість УФ-ініційованої полімеризації. Залежність кількості прищепленого ГМА від концентрації ініціатору полімеризації бензофенону в розчині наведено в табл. 5.57.

У результаті досліджень було показано, що збільшення концентрації БФ від 1% до 2% приводить до зростання ступеня прищеплення ПГМА (мас) (табл.5.54). Таку залежність можна пояснити збільшенням кількості активних центрів на поверхні мембрани [288, 289].

Таблиця. 5.54

Залежність ступеня прищеплення ПГМА ($СП_{ПГМА}$, %) до поверхні ПАН мембран від концентрації БФ ($C_{БФ}$, %) та тривалості витримування мембрани в розчині БФ (τ , хв.), ГМА 1%, тривалість полімеризації 15хв.

$C_{БФ}, \%$	$СП_{ПГМА}, \%$ (мас)		
	$\tau, \text{хв}$		
	5	15	20
0	0	0	0
1	1,6	2,0	3,8
2	1,8	2,3	3,8
6	1,9	2,4	4

Слід зазначити, що при використанні концентрацій БФ вищих, ніж 6%, спостерігається втрата механічної міцності мембрани. Тому, подальше підвищення концентрації ініціатора є недоцільним. Також було встановлено, що зі збільшенням тривалості витримування мембрани у розчині ініціатора кількість прищепленого

ГМА зростає, і набуває сталого значення при 20 хв. Це свідчить про те, що відбувається повне адсорбційне насичення молекулами БФ поверхні мембрани.

Важливе значення при проведенні реакцій радикального прищеплення відіграє концентрація мономеру у розчині. Для всіх мономерів характерне підвищення ступеня прищеплення мономеру зі зростанням його концентрації у формувальному розчині, проте не безмежно.

При збільшенні концентрації мономеру в розчині зменшується його ступінь прищеплення. Це пов'язано із уповільненням дифузії мономеру до поверхні мембрани крізь утворений шар прищепленого кополімеру. Крім того, якщо ініціатор не встигає утворити радикал на поверхні мембрани, може відбуватися процес гомополімеризації в розчині. Такий гомополімер не зв'язаний ковалентно із мембраною та змивається з поверхні.

Залежність ступеня прищеплення ПГМА від концентрації мономера ГМА засвідчує, що з підвищенням концентрації розчину ГМА від 0,1% до 2%, збільшується кількість прищепленого полімеру та зростає маса мембрани (табл. 5.55). Однак, за концентрації ГМА вищій, ніж 2%, кількість прищепленого ГМА не змінюється. Це може бути пов'язано із переважанням процесу гомополімеризації у розчині, адсорбцією гомополімеру та мономеру до поверхні без утворення ковалентного зв'язку та уповільненням дифузії мономеру до поверхні мембрани крізь утворений шар прищепленого кополімеру [238].

Таблиця 5.55

Залежність ступеня прищеплення ПГМА ($СП_{ПГМА}$, %) від концентрації розчину ГМА ($C_{ГМА}$, %), тривалість полімеризації – 20хв, 1%БФ

$C_{ГМА}$, %	$СП_{ПГМА}$, %
0	0
0,01	0
0,1	1,7
0,5	2,7
1	3,8
2	3,7

Вивчення ступеня прищеплення ПГМА від тривалості процесу прищеплення ПГМА до ПАН мембрани показало, що зі збільшенням часу полімеризації кількість прищепленого ПГМА зростає, однак цей процес відбувається тільки до певного значення (тривалість модифікування 30 хв.) і в подальшому цей показник залишається сталим (рис.5.57). Таке явище пов'язано із збільшенням в'язкості утвореного кополімеру біля поверхні мембрани та гомополімеру у розчині. Внаслідок цього нові порції мономеру не здатні дифундувати до поверхні і приєднуватися до ланцюга ПВП, що росте.

Вивчення водопроникності модифікованих мембран показало, що зі збільшенням $СП_{ПГМА}$ зменшується продуктивність мембрани по воді. Це може бути пов'язано зі зменшенням ефективного радіусу пор внаслідок прищеплення полімерних ланцюгів до їхньої поверхні та поверхні мембрани. Нами було встановлено, що збільшення тривалості УФ-ініційованої прищепленої полімеризації ПГМА до поверхні ПАН мембран призводить до зміни їхньої водопроникності (рис. 5.58), а саме чим більш тривалим є процес прищеплення ПГМА до мембрани, тим меншим стає значення об'ємного потоку води крізь мембрану. Крім того, подальше збільшення часу прищеплення (більше 30 хв.) не впливає на показник водопроникності.

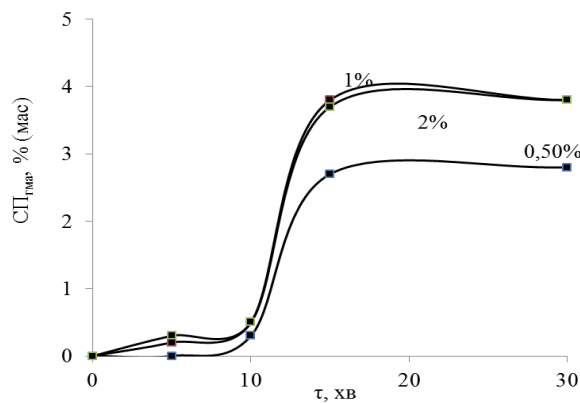


Рис. 5.57. Залежність ступеня прищеплення ПГМА ($СП_{ПГМА}$, %) від тривалості прищеплення та концентрації розчину ГМА ($C_{ГМА}$, %).

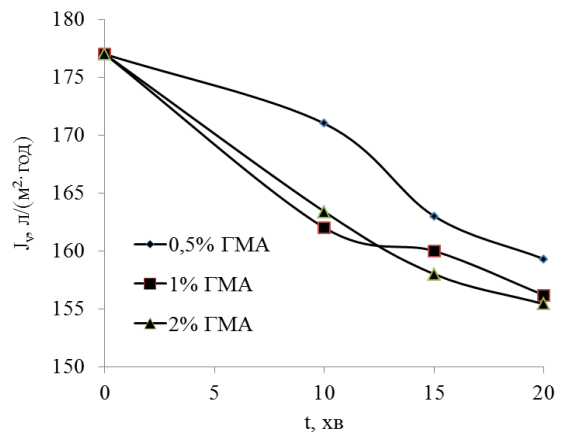


Рис. 5.58. Залежність об'ємного потоку води (J_v , л/(м²·год)) крізь мембрану із прищепленою ПГМА від часу прищепленої полімеризації (t , хв) ($C_{ГМА}$ 1%, 0,5%, 2%, $C_{БФ}$ 1%).

Структурні зміни на поверхні мембрани визначали методом ІЧ-спектроскопії. Було встановлено, що на ІЧ-спектрі модифікованої мембрани з'являється смуга при 983см^{-1} , яка відповідає валентним коливанням зв'язків С-О епоксидної групи ГМА (рис.5.59).

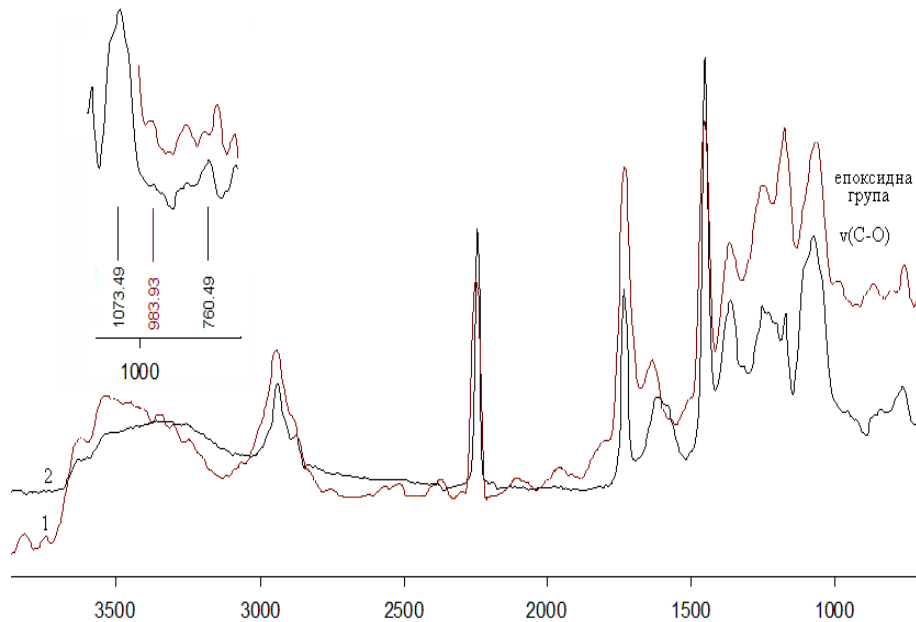


Рис. 5.59. ІЧ-спектри ПАН мембрани, модифікованої ПГМА (крива 1), та немодифікованої ПАН мембрани (крива 2).

Прищеплення ПГМА змінює гідрофільність поверхні мембрани. Гідрофільність модифікованих ПАН мембран вивчали за допомогою вимірювання крайових кутів змочування. Так, для немодифікованої ПАН мембрани кут змочування становить 86° , тоді як для модифікованої ПГМА – 55° . Отримані результати свідчать про гідрофілізацію поверхні модифікованої мембрани в порівнянні з немодифікованою ПАН мембраною.

Аналіз отриманих даних дає змогу стверджувати, що УФ-ініційована полімеризація ГМА є ефективною для модифікування ПАН мембран. Під час досліджень було встановлено, що оптимальними умовами прищепленої полімеризації ГМА, за яких досягається максимальне значення прищеплення ПГМА, зберігається структура мембрани і хороші транспортні характеристики є: концентрація розчину БФ 1 %, тривалість опромінювання 20 хв. та концентрація розчину ГМА 1% [238].

5.4.2. Імобілізація антибактеріальних агентів на поверхню активованих поліакрилонітрильних мембран

Наведені в розділах 5.4.1.1-5.4.1.3. методи активування інертної поверхні ПАН мембран, дають можливість отримати на поверхні реакційноздатні полярні або неполярні карбоксильні групи, піролідонові та епоксидні групи, які здатні до подальшого зв'язування антибактеріальних агентів природного та синтетичного походження (хітозану, гуанідинвмісного олігомеру (ГВО)), антисептика молекулярного йода, та синтетичного антибіотика налідиксової кислоти.

Зазначені речовини виявляють не лише бактерицидну активність, але й високу біосумісність з тканинами людини (хітозан та ГВО), низьку токсичність (йодофор) та здатність до біодеструкції. Окрім того, модифікування такими речовинами приводить до суттєвої гідрофілізації поверхні мембрани та надання їй позитивного заряду. Оцінку гідрофілізації поверхні та наявності на ній певного заряду проводили через вимірювання крайового кута змочування поверхні мембрани водою та визначення ξ - потенціалу поверхні мембран.

Порівняння значень ξ - потенціалу на межі поділу поверхня мембрани-вода і поверхня мембрани-розчин бактерицидного агента вказує на механізм зв'язування катіонактивних полімерів з активованою поверхнею ПАН мембран. Подвійний електричний шар (ПЕШ) біля поверхні активованої мембрани містить карбоксильні групи, які надають поверхні негативного заряду і є потенціал визначальними іонами. Протиіонами ПЕШ є йони Na^+ , які частково входять до адсорбційного шару Штерна, а частково до шару Гуї. У водному розчині антибактеріального агента полікатіони частково заміщають в шарі Штерна протиіони Na^+ і внаслідок значного позитивного заряду на їх макромолекулах, відбувається перезарядка ξ -потенціалу мембран з негативного на позитивний. Тобто, зв'язування поліелектролітів з поверхнею мембрани відбувається через входження полікатіонів в адсорбційний шар Штерна ПЕШ. Це вказує на електростатичний механізм зв'язування бактерицидних полімерів хітозану та ГВО з активованою поверхнею мембрани. Щодо активних груп ПГМА та ПВП, то для першого реакція епоксигрупи із налідиксовою кислотою по карбоксильній групі

НК відбувається із утворенням ковалентного хімічного зв'язку. Полівінілпіролідон утворює міцний комплекс із молекулярним йодом, який у водному середовищі повільно вивільняє йод, постійно підтримуючи низьку концентрацію йоду біля фільтруючої поверхні [280].

5.4.2.1. Імобілізація гуанідиновмісного олігомера на поверхню активованих поліакрилонітрильних мембран

Модифікування ПАН мембран гуанідинвмісними речовинами (ГВО) дозволяє, з одного боку, гідрофілізувати їх поверхню (в т.ч. поверхню пор), а з іншого - надати мембранам специфічних розділювальних характеристик за рахунок утворення на їх поверхні бактерицидних функціональних груп.

В результаті імобілізацію ГВО на поверхню ПАН мембран, попередньо модифіковану ПАК, утворюється комплекс ПАН-ПАК-ГВО представлений на рис. 5.60.

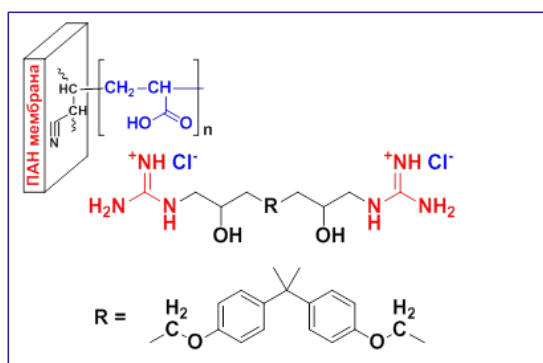


Рис. 5.60. Комплекс ПАН-ПАК-ГВО

Для підтвердження імобілізації ГВО на активовану поверхню мембран порівнювалися ІЧ-спектри немодифікованої мембрани та мембрани з імобілізованим ГВО. Імобілізація ГВО на поверхню ПАН мембран, попередньо модифіковану ПАК, привела до появи нового піку поглинання 3450 cm^{-1} , який відповідає валентним коливанням N-H зв'язку в гуанідиновій групі та піку 1180 cm^{-1} , що відповідає валентним коливанням C-N зв'язку в ГВО. Із підвищенням ступеню прищеплення ГВО до поверхні мембран, зростає інтенсивність цих піків. Абсорбція при 1716 cm^{-1} є типовою для ароматичних C-N

та карбонільних C=O сполук. Тому тут спостерігається зростання інтенсивності та поява додаткового піку при 1680 см^{-1} після модифікування мембран ПАК.

Зміна продуктивності модифікованої мембрани по воді залежить від тривалості модифікування та концентрації розчину ГВО та наведена на рис. 5.61.

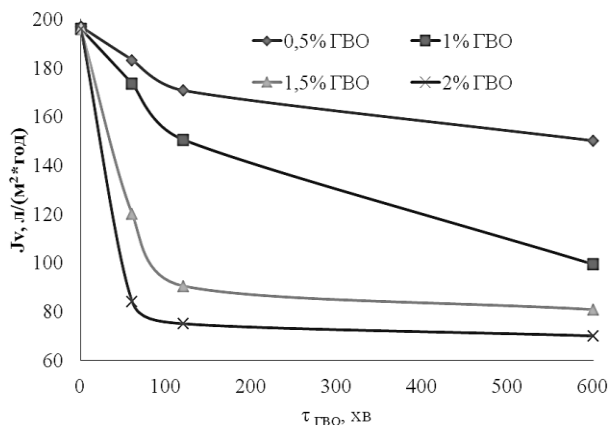


Рис. 5.61. Залежність водопроникності (J_v , л/(м²·год)) модифікованої мембрани від тривалості модифікування (τ , хв) та концентрації розчину ГВО.

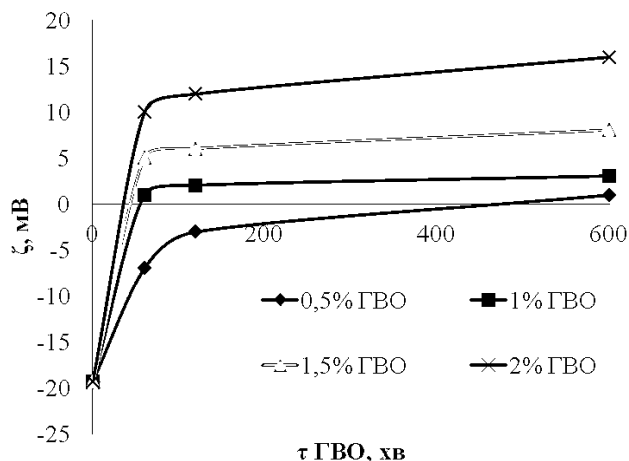


Рис. 5.62. ξ -потенціал модифікованої ПАН-ПАК-ГВО поверхні мембран від концентрації ГВО та тривалості його іммобілізації.

Показано, що зі збільшенням концентрації та тривалості прищеплення ГВО, водопроникність мембрани знижується. Причиною зменшення продуктивності мембран після модифікування її поверхні ПАК та додатково ГВО є часткове блокування пор прищепленим полімером. В табл. 5.56 наведений максимальний ступінь прищеплення ГВО на поверхні мембран, а також значення продуктивності для початкових та модифікованих мембран [294].

Таблиця 5.56

Ступінь прищеплення ПАК та ГВО (1%, 60хв) та продуктивність модифікованих мембран

Тип мембрани	Ступінь прищеплення, мас. %	J_v , л/(м ² ·год)
ПАН немодифікована	-	197
ПАН+ПАК	8,1	159,45
ПАН+ПАК + ГВО	9,8	150,46

Аналізуючи дані з табл. 5.56 видно, що при модифікуванні мембран досягається ступінь прищеплення полімеру 10,2 %, але при цьому дещо зменшується продуктивність мембран по воді. Причиною зменшення продуктивності мембран після модифікування її поверхні ПАК та додатково ГВО є часткове блокування пор прищепленим полімером.

Зміна ξ -потенціалу поверхні ПАН-ПАК мембран до та після іммобілізації ГВО свідчить про ефективність модифікування мембран ГВО та підтверджує прищеплення йоногенного полімеру ГВО до поверхні ПАН мембран. Результати наведені на рис. 5.62. Показано (рис. 5.62), що в результаті модифікування ПАН мембран ГВО відбувається зміна електроповерхневих властивостей початкових мембран. Як зазначено на рис. 5.62 та відмічалось в попередніх підрозділах, поверхня вихідної мембрани має негативний заряд, що утворюється при дисоціації карбоксильних груп ПАН-ПАК поверхні. Через 600 хвилин контакту активованої мембрани з розчином полікатионіту ГВО, кожна елементарна ланка якого містить позитивно заряджений гуанідиній-йон, відбувається перезарядка поверхні, тобто заряд поверхні мембрани модифікованої ПАК, що мав значення -19,3 мВ, змінився на +16 мВ залежно від концентрації початкового розчину ГВО. Після 2 год. процесу модифікування поверхневий заряд з часом змінюється мало, що свідчить про те, що відбувається адсорбційне насичення поверхні мембрани ГВО і подальша його іммобілізація на поверхні активованої мембрани практично не відбувається. Результати вимірювання ξ -потенціалу показують залежність величини заряду мембрани від початкової концентрації розчину модифікатора та тривалості процесу модифікування. З їх збільшенням росте ступінь прищеплення ГВО.

Показано, що крайові кути змочування модифікованих ПАК та ГВО мембран (табл. 5.57) значно зменшились, і це свідчить про гідрофілізацію поверхні початкової мембрани. Так кут змочування поверхні немодифікованої ПАН мембрани становить 86° , тобто поверхня даного матеріалу є слабо гідрофільною. Прищеплення до поверхні мембран ланцюгів ПАК та ГВО зменшує значення кута змочування відповідно до 32° та 34° , що свідчить про суттєву гідрофілізацію поверхні мембран.

Таблиця 5.57

Значення крайового кута змочування немодифікованої ПАН та модифікованих ПАК та ГВО мембран

Тип мембрани	Кут змочування, θ
ПАН немодифікована	86°
ПАН+ПАК	32°
ПАН+ПАК + ГВО	34°

Модифіковані ПАН-ПАК-ГВО мембрани були досліджені на бактерицидну активність щодо грамнегативних бактерій *Escherichia coli* НВ та грампозитивних бактерій *S. aureus*. Результати дослідження бактерицидної активності цих мембран наведені в табл. 5.58. З даних, наведених в табл. 5.58 видно, що бактерицидна активність мембран модифікованих ГВО становить 100 % і залишається незмінною протягом 60 діб.

Таблиця 5.58

Антибактеріальна активність модифікованих ПАН-ПАК-ГВО мембран по відношенню до бактерій *E. coli* НВ та *S. aureus*

Мембрана	Час, діб					
	<i>E. coli</i>			<i>S. aureus</i>		
	1	30	60	1	30	60
ПАН	++++			++++		
ПАН+ПАК+ ГВО	-	-	+	-	-	+

Примітка: “-” - ріст в мікроорганізмів відсутній, “+” – поодинокі колонії, “++++” – суцільний ріст; на початковій ПАН мембрані спостерігався суцільний ріст.

Отже, нами розроблено методику іммобілізації ГВО на поверхні ПАН мембран, активованих за допомогою УФ-ініційованої прищепленої полімеризації АК. Закріплення ГВО на поверхні мембран підтверджено методом ІЧ-спектроскопії. При іммобілізації ГВО на шар ПАК відбувається зміна ξ -потенціалу мембран з -19 мВ до +2 мВ. Крайовий кут змочування поверхні мембрани водою зменшився з 86° для початкової мембрани до 34° для мембрани, модифікованої ГВО, що вказує на суттєву гідрофілізацію її поверхні. Мембрани, що отримані за допомогою зв'язування ГВО з шаром ПАК, характеризуються 100 % бактерицидною активністю і зберігають її протягом 60 діб [238].

5.4.2.2. Імобілізація комплексу гуанідиновмісного олігомера з Cu^{2+} на поверхню активованих поліакрилонітрильних мембран

Речовини, які містять у своєму складі ГВО із великою кількістю йоногенних (гуанідинієвих груп) проявляють антибактеріальну активність [244]. Найбільш сильна та тривала бактерицидна дія притаманна комплексам ГВО, які містять у своєму складі метали, такі як Ag та Cu. Ці метали підсилюють бактерицидну дію, більш того такі комплекси нерозчинні у воді та добре утримуються в структурі мембран, що сприяє подовженню тривалості бактерицидної дії ГВО внаслідок наявності в складі ланцюгів макромолекул NH_2 груп утворює стійкі хелатні комплекси з іонами Cu^{2+} . Комплексна сполука ГВО- Cu^{2+} представлена на рис. 5.63.

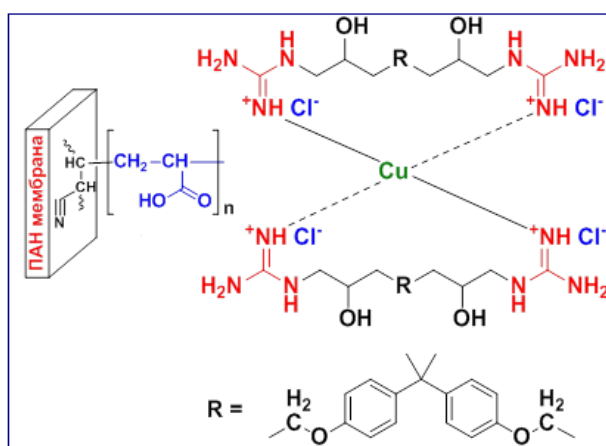


Рис. 5.63. Комплекс ПАН-ПАК- ГВО- Cu^{2+}

В цьому методі для ефективної імобілізації комплексу ГВО- Cu^{2+} на інертну поверхню ПАН мембран нами використано активування поверхні мембран за допомогою прищеплення ПАК та імобілізації ГВО- Cu^{2+} . Узагальнені результати стосовно транспортних та фізико-хімічних властивостей наведено в табл.5.59. Нами було з'ясовано, що на антибактеріальні властивості мембран із комплексом ПАН+ПАК+ГВО+ Cu^{2+} , який утворився на ПАН мембрані, впливає два чинники, а саме концентрація розчину CuCl_2 ($0,1 \cdot 10^{-2}$, $0,5 \cdot 10^{-2}$, $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/м³), із якого на мембрані утворюється комплекс, та тривалість утворення такого комплексу.

Таблиця 5.59

Транспортні та фізико-хімічні властивості немодифікованої ПАН та модифікованих ПАН-ГВО-Cu²⁺ мембран

Тип мембрани	Продуктивність, Jv, л/(м ² ·год)	ξ-потенціал поверхні, мВ	θ, °
ПАН немодифікована	200	-11,2	86°
ПАН+ПАК	159,5	-19,2	32°
ПАН+ПАК + ГВО	150,5	+2,0	34°
ПАН+ПАК+ГВО+Cu ²⁺	149,5	+1,8	34 °

Крім наявності бактерицидної активності у мембран, модифікованих ГВО-Cu велике значення має тривалість її збереження. Тому для отриманих мембран із комплексом ПАН+ПАК+ГВО+Cu²⁺, дослідили тривалість виявлення бактерицидної активності (табл. 5.60).

Таблиця 5.60

Залежність бактерицидності ПАН мембрани із іммобілізованим комплексом ГВО-Cu²⁺ від тривалості їх витримування у воді (τ, діб)

τ, діб	10	20	30	40	50	60
Бактерицидність	-	-	-	+	+	++

Примітка: “-” - ріст в мікроорганізмів відсутній, “+” – поодинокі колонії, “++++” – суцільний ріст, - на початковій ПАН мембрані спостерігався суцільний ріст.

Результати досліджень показали, що бактерицидні властивості ПАН мембран з отриманим комплексом залишаються стабільними впродовж 30 діб, протягом яких ріст бактерій штаму *Escherichia coli* НВ 101 був відсутнім. Це дає підставу стверджувати про довготривалу стійкість комплексу [238].

5.4.2.3. Іммобілізація йоду на поверхню активованих прищепленням полівінілпіролідом поліакрилонітрильних мембран.

Перспективним для іммобілізації на поверхні полімерних мембран може бути йод, який в молекулярній формі може проникати в клітинну стінку бактерій і активно впливає на їх метаболізм [280]. Йод може окислювати SH-групи цистеїну, який бере участь в утворенні дисульфідних зв'язків, або взаємодіє з NH-

функціональними групами білків та нуклеотидів, порушуючи тим самим водневі зв'язки. Крім того, йод взаємодіє з фенольною групою тирозину, і також зв'язується з ненасиченими жирними кислотами, викликаючи стеричні проблеми і зменшує тим самим проникність клітинної мембрани [280].

Для іммобілізації йоду необхідно прищепити до поверхні ПАН мембрани функціональні мономери з хімічно активними групами, які його ефективно зв'язують. Одним з таких методів є УФ-ініційоване прищеплення N-вінілпіролідону (ВП) з утворенням прищепленого шару полівінілпіролідону (ПВП), який формує міцний комплекс з йодом (йодофор). У присутності полімерів, здатних зв'язувати йод (йодофорів) з функціональними групами, що містять кисень, утворюються донорно-акцепторні комплекси. У PVP-йоді йодофором є полі(Nвініл-2-піролідон).

Комплексна сполука ГВО- ПВП- I_3 представлена на рис. 5.64.

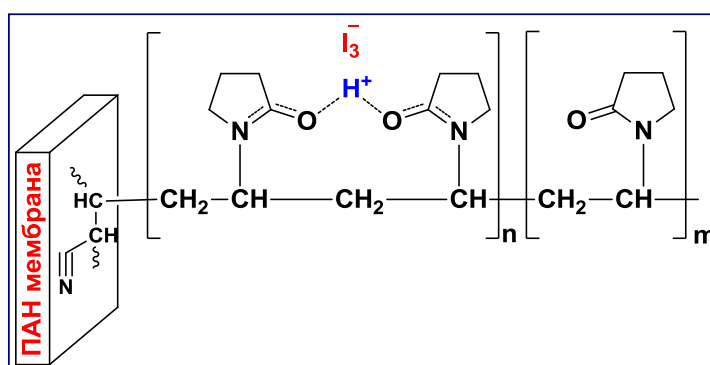


Рис. 5.64. Комплекс ПАН- ПВП- I_3

Основна різниця між йодофором та звичайним розчином йоду полягає в тому, що йодофор зв'язує практично весь йод у розчині, підтримуючи дуже низьку його концентрацію. Таким чином вирішується проблема токсичності йоду [280].

Результати аналізу вказують на те, що у PVP-йоді утворюється система, де дві амідні групи зв'язуються з йодом, до того ж в середньому 80% вінілпіролідольних ланок у молекулі не зв'язуються з йодом, а це визначає подібність властивостей комплексу PVP-йод та не модифікованого ПВП. Це важливо, оскільки антибактеріальна активність визначається концентрацією йоду навколо клітинної стінки бактерії. Сам по собі ПВП бактерицидних властивостей

не має, але, через спорідненість до клітинної стінки бактерій, допомагає наблизити активний компонент до цілі [280].

Було також відмічено, що антимікробна дія розчинів ПВП-йоду збільшувалася, до певної межі з розведенням розчину, з піком інтенсивності при розведенні 1:100. При вивченні рівноваги у розчині ПВП-йоду, виявилось, що вміст незв'язаного йоду також збільшувався при розведенні до певної межі. Всі інші форми йоду поведилися більш звично – їх концентрація при розведенні падає. Цей феномен пояснювався утворенням полімерних агрегатів, що вловлюють вільний йод. Зниження концентрації спричинює розпад цих агрегатів, вільний йод виходить у розчин, бактерицидна активність розчину збільшується. Така теорія підтверджується також тим, що максимумами кривих концентрації вільного йоду та бактерицидної активності збігаються. Як уже вказувалося, бактерицидна активність ПВП-йоду зумовлена незв'язаним молекулярним йодом. Молекула йоду поляризується водою вступає у електрофільні реакції з амінокислотними залишками білків дихального ланцюга, що розміщені у клітинній мембрані бактерій. Внаслідок таких реакцій порушується просторова структура, необхідна для підтримання дихального ланцюга знищується і мікроорганізм незворотно пошкоджується. Таким чином дія ПВП-йоду на мікроорганізми неспецифічна [280].

Нами було з'ясовано, що на антибактеріальні властивості мембран із комплексом ПАН-ПВП- I_3 , який утворився на ПАН мембрані, впливає два чинники, а саме концентрація розчину $KI \cdot I_3$, із якого на мембрані утворюється комплекс, та тривалість утворення такого комплексу. Було встановлено, що для отримання бактерицидної ПАН мембрани концентрація розчину йоду становить 10^{-3} Моль/л. Особливість отриманого комплексу полягає в тому, що він утворюється практично миттєво (мембрана забарвлювалася у жовтий колір) і зберігається протягом 40 діб відмивання її у дистильованій воді. Отримані результати свідчать про те, що впродовж 15 -180 хв. на мембрані утворюється комплекс ПВП- I_3 із 100 % бактерицидністю (табл. 5.61).

Таблиця 5.61

**Залежність бактерицидності ПАН мембрани із іммобілізованим йодом
від часу утворення комплексу ПВП-І₃**

Тривалість утворення комплексу ПАН-ПВП-І ₃ на мембрані у розчині йоду, хв.	0	1	15	30	60	180
Бактерицидність	++++	++	-	-	-	-

Примітка: “-” - ріст в мікроорганізмів відсутній, “+” – поодинокі колонії, “++++” – суцільний ріст, - на початковій ПАН мембрані спостерігався суцільний ріст.

Крім того, вимірювання крайового кута змочування показало, що утворений комплекс змінює гідрофільність ПАН мембрани, при чому значення кута змочування зменшується від $52\pm 3^\circ$ до $43\pm 3^\circ$. Крім наявності бактерицидної активності у мембран, велике значення має тривалість її збереження. Тому для отриманих мембран із комплексом ПВП-І₃, дослідили тривалість виявлення бактерицидної активності (табл. 5.62).

Таблиця 5.62

**Залежність бактерицидної активності ПАН мембран із комплексом
ПВП-І₃ від тривалості їх витримування у воді (τ, діб)**

τ, діб	10	20	30	40	50	60
Бактерицидність	-	-	-	-	+	+++

Примітка: “-” - ріст в мікроорганізмів відсутній, “+” – поодинокі колонії, “++++” – суцільний ріст, - на початковій ПАН мембрані спостерігався суцільний ріст.

Результати досліджень показали, що бактерицидні властивості ПАН мембран з отриманим комплексом залишаються стабільними впродовж 40 діб, протягом яких ріст бактерій штаму *Escherichia coli* НВ 101 був відсутнім. При тривалому застосуванні модифікованих мембран спостерігався несуттєвий ріст побічних бактерій (поодинокі колонії, які іммобілізувались на мембранній поверхні протягом інкубаційного періоду в нестерильних умовах). Це дає підставу стверджувати про довготривалу стійкість комплексу та несуттєве вимивання йоду із поверхневого шару, що в результаті дозволяє використовувати такі мембрани на практиці.

5.4.2.4. Імобілізація налідиксової кислоти на поверхню активованих прищепленим полігліцидилметакрилатом поліакрилонітрильних мембран

Наступним антибактеріальним агентом, вибраним нами для імобілізації на поверхні мембран, була налідиксова кислота (НК), яка входить до класу сильнодіючих антимікробних препаратів хінолонового ряду. Мішенню дії хінолонів є бактеріальні топоізомерази - топоізомераза IV і ДНК - гіраза, ферменти, що здійснюють зміну просторової конфігурації молекули ДНК на різних етапах її реплікації. Тим самим порушується процес розмноження бактерій [238].

Для імобілізації НК на поверхню ПАН мембран попередньо прищеплюють реагенти, утворюють хімічний зв'язок із бактерицидним препаратом, наприклад, гліцидилметакрилат (ГМА) [238]. ГМА полімеризується по подвійному зв'язку в присутності БФ на поверхні мембрани за рахунок розкриття подвійного зв'язку, в той час як реакційно здатна епоксидна група полігліцидилметакрилату (ПГМА) ковалентно зв'язується з НК. Крім того, водорозчинний гліцидилметакрилат дозволяє проводити прищеплення НК у водному середовищі.

Комплексна сполука ПАН-ПГМА-НК представлена на рис. 5.65.

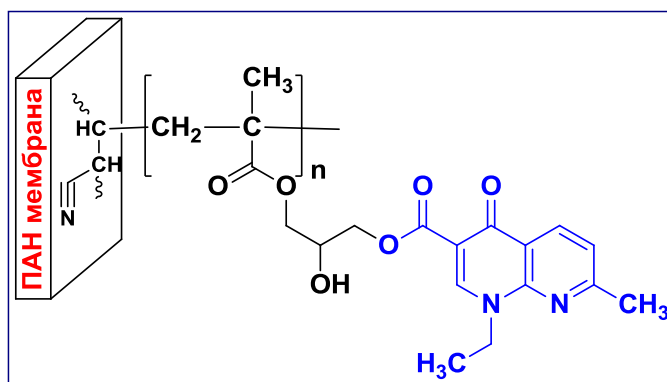


Рис. 5.65. Комплекс ПАН-ПГМА-НК

Наступним етапом модифікування ПАН мембран було дослідження антибактеріальних властивостей отриманих мембран при імобілізації НК, за допомогою утворення комплексу ПАН-ПГМА-НК залежно від концентрації НК (табл. 5.63). При цьому ПАН мембрани з прищепленим ПГМА поміщали у розчини НК концентрацією 0,1 та 0,5%. Показано (табл. 5.63), що бактерицидна

активність модифікованих мембран становить 100 % для всіх концентрацій розчину НК.

Антибактеріальні властивості ПАН мембран із прищепленим комплексом ПГМА-НК вивчали щодо штаму *Escherichia coli* НВ 101. У результаті визначення антибактеріальних властивостей комплексу ПГМА-НК, який утворився на ПАН мембрані, було з'ясовано, що на цей показник впливає два чинники, а саме концентрація розчину НК, з якого на мембрані утворюється комплекс, та тривалість утворення такого комплексу. Було встановлено, що для отримання бактерицидної ПАН мембрани концентрація розчину НК становить 0,1%. Отримані результати свідчать про те, що упродовж 60 хв. утворення комплексу ПГМА-НК у мембран формується 100 % бактерицидність, яка залишається стабільною при збільшенні часу формування цього комплексу (табл. 5.63).

Таблиця 5.63

Залежність бактерицидності ПАН мембрани із іммобілізованим комплексом ПГМА-НК від часу формування комплексу

Концентрація НК, %	Час витримування в розчині НК, хв	Бактерицидність, %
ПАН немодиф	0	++++
0,1	30	+
0,1	60	-
0,1	120	-
0,1	1440	-
0,5	30	+
0,5	60	-
0,5	120	-
0,5	1440	-

Примітка: “-” - ріст мікроорганізмів відсутній, “+” – поодинокі колонії, “++++” – суцільний ріст, - на немодифікованій ПАН мембрані спостерігався суцільний ріст колоній.

Крім наявності бактерицидної активності у мембран, велике значення відіграє тривалість її збереження, тому дослідили зміну антибактеріальні властивостей для отриманих мембран із комплексом ПГМА-НК у часі (табл. 5.64). Як видно (табл.5.64), бактерицидні властивості ПАН мембран з комплексом

ПАН-ПГМА-НК залишаються стабільними упродовж 40 діб, протягом яких ріст бактерій штаму *Escherichia coli* HB 101 був відсутнім.

Таблиця 5.64

Залежність бактерицидності ПАН мембрани із іммобілізованим комплексом ПГМА-НК від тривалості їх витримування у воді

τ, діб	10	20	30	40	50	60
Бактерицидність	-	-	-	-	+	+

Примітка: “-” - ріст в мікроорганізмів відсутній, “+” – поодинокі колонії, “++++” – суцільний ріст, - на початковій ПАН мембрані спостерігався суцільний ріст.

При тривалому застосуванні модифікованих мембран спостерігався несуттєвий ріст побічних бактерій (поодинокі колонії, які іммобілізувались на мембранній поверхні протягом інкубаційного періоду в нестерильних умовах). Це дає підставу стверджувати про довготривалу стійкість комплексу стабільність поверхневого шару, що в результаті дозволяє використовувати такі мембрани на практиці.

Таким чином, в результаті виконаних експериментальних досліджень одержано заряджені ПАН мембрани з гідрофілізованою поверхнею, що проявляють антибактеріальні властивості, які залишаються стабільними тривалий час при відносно незмінній водопроникності. Показано, що утворення комплексів на поверхні мембрани суттєво підвищує антимікробні властивості мембран, надаючи їм бактерицидного ефекту. Цей метод модифікування може бути рекомендований для запобігання біологічного забрудненню полімерних мембран у процесах водоочищення [294].

5.4.3. Порівняння ефективності іммобілізації антибактеріальних агентів за допомогою поверхневого та об’ємного модифікування для поліакрилонітрільних мембран

Нами були сформовані ПАН мембрани методом інверсії фаз. Отримані мембрани були використані для подальшого їх модифікування. Модифікування проводили двома способами: модифікуванням полімерної композиції (об’ємне

модифікування) для отримання полімерної плівки та модифікування поверхні початкових мембран за допомогою УФ-ініційованої прищепленої полімеризації вінілових мономерів із подальшою іммобілізацією на активовану поверхню антибактеріальних агентів. Для кожного випадку визначалась найбільш ефективна методика модифікування мембран з наданням їм антибактеріальних властивостей. Для цього в роботі нами були попередньо досліджені наступні методики формування ПАН мембран із введенням в полімерний розчин ЗОС та ПГМГ, фізико-хімічного активування інертної поверхні початкових ПАН мембран: обробка мембран ініціатором полімеризації бензофеноном, прищеплена полімеризація до ПАН поверхні АК, ВП, ГМА. Як було показано в підрозділі 5.4.1, на поверхні були утворені реакційноздатні карбоксильні групи ПАК, що здатні зв'язувати гуанідинвісний олігомер, піролідоніві групи для формування комплексу із йодом, та епоси-групи для іммобілізації налідіксової кислоти.

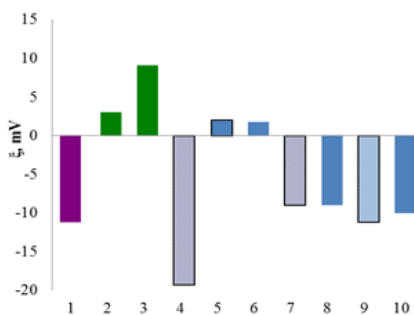
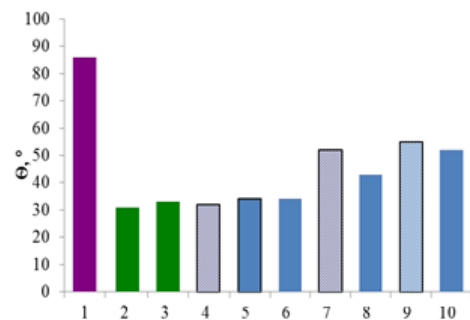
Рис. 5.66. ξ -потенціал поверхні

Рис. 5.67. Кут змочування

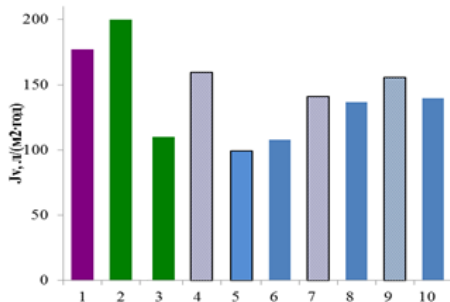


Рис. 5.68. Об'ємний потік води

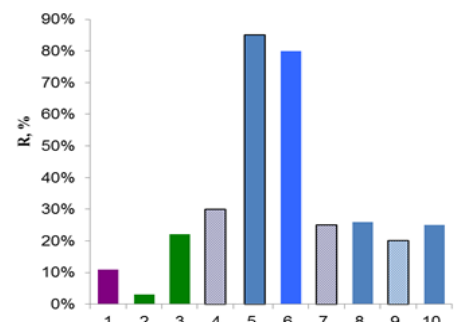


Рис. 5.69. Коефіцієнт затримання ПЕГ 35 000

1-ПАН, 2-ПАН-ЗОС, 3-ПАН-ПГМГ, 4-ПАН+ПАК, 5-ПАН+ПАК+ГВО,
6-ПАН+ПАК+ГВО+Cu²⁺, 7-ПАН+ПВП, 8-ПАН+ПВП+I₃,
9-ПАН+ПГМА, 10-ПАН+ПГМА+НК

Обираючи метод та умови процесу модифікування, ми можемо одержати мембрани з потрібними нам кінцевими характеристиками: різною

гідрофільністю, значенням ξ -потенціалу, кількістю прищепленого полімеру, продуктивністю та селективністю мембран.

На рис. 5.66-5.69 наведені основні характеристики мембран до та після їх модифікування (за технологічно раціональних умов проведення процесу модифікування) різними антибактеріальними агентами з використанням різних методик активування поверхні мембран.

Як видно з рис. 5.66-5.69, речовина, яку прищеплюють або вводять в композицію, суттєво впливають на характеристики мембран: гідрофільність їх поверхні, значення ξ -потенціалу, кількість прищепленого полімеру-модифікатора та продуктивність мембран.

Найбільш ефективною виявилася іммобілізація ГВО на шар ПАК, який прищеплений методом УФ-ініційованої полімеризації. Така картина спостерігається і для інших антибактеріальних агентів – йоду та НК. При такому способі іммобілізації антибактеріальних агентів досягається їх найбільше прищеплення, тоді як у випадку модифікування за допомогою зміни формувального полімерного розчину на поверхні мембрани кількість іммобілізованого полімеру незначна. При іммобілізації всіх модифікаторів вимірювання крайового кута змочування (86° для початкової мембрани та $31-55^\circ$ для модифікованої) показало суттєву гідрофілізацію поверхні мембран, що прокрощує такі їх робочі характеристики, як стійкість до забруднення та продуктивність.

Позитивні значення ξ - потенціалу поверхні мембран, модифікованих ЗОС, ПГМГ, ГВО, вказує на ефективне заміщення протіонів на полікатиони полімеру-модифікатора в подвійному електричному шарі. При цьому відбувається зміна електроповерхневих властивостей мембран та заряду їх поверхні з негативного на позитивний від $-11,2$ мВ для початкової мембрани до $+9,1$ для ПГМГ.

Присутність аміногруп, гуанідинових груп, йоду та інших груп в структурі мембран обумовлює їх антибактеріальну активність. Антибактеріальні властивості початкових та модифікованих ПАН мембран визначали щодо

грампозитивних *S. aureus* ССМ 209 та грамнегативних *E. coli* 101 НВ тест культур. Результати дослідження наведені в табл. 5.65

Таблиця 5.65

Антибактеріальні властивості початкових та модифікованих ПАН мембран визначали щодо грампозитивних *S. aureus* ССМ 209 та грамнегативних *E. coli* 101 НВ тест культур залежно від часу витримування мембрани у воді

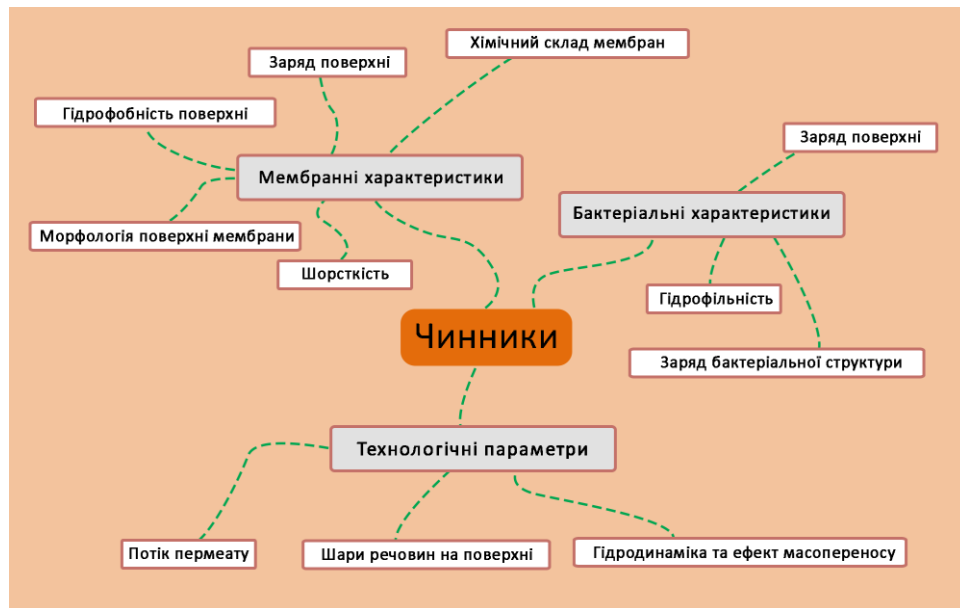
Антибактеріальний агент	Ріст бактерій <i>E. coli</i> НВ 101 / <i>S. aureus</i> ССМ 209						
	τ витримування, ДНІВ						
	0	10	20	30	40	50	60
ПАН	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++
Об'ємне модифікування							
ПАН-ЗОС	++/++	++/++	+++/+++	+++/+++	+++/+++	+++/+++	+++/+++
ПАН-ПГМГ	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+/++
Поверхнєве модифікування							
ПАН+ПАК+ГВО	-/-	-/-	-/+	-/+	+/+	+/+	+++/+++
ПАН+ПАК+ГВО+Cu ²⁺	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	+/+
ПАН+ПВП-I ₃	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	++/+
ПАН+ПГМА-НК	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	+/++

Отримані результати дозволяють стверджувати, що іммобілізація досліджуваних у роботі бактерицидних агентів природного та синтетичного походження впливає на антибактеріальну активність мембран, яка зберігається протягом тривалого періоду. Доведено, що бактерицидні властивості ПАН мембран з іммобілізованими антибактеріальними реагентами НК і йодом, комплексом ГВО-Cu²⁺, ПГМГ, залишаються стабільними протягом тривалого часу до 40 діб, впродовж якого ріст культури *E. coli* НВ 101 та *S. aureus* ССМ 209 відсутній (табл. 5.65) [238].

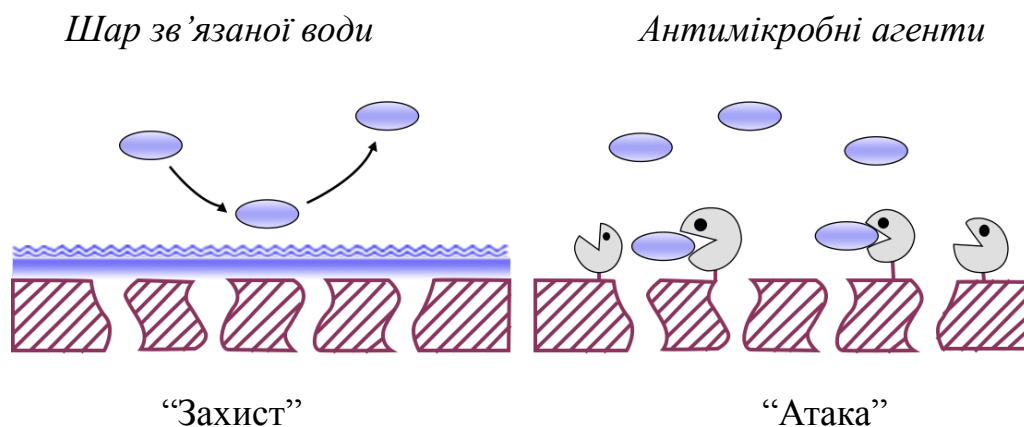
5.5. Інгибування росту біоплівки на модифікованих полімерних мембран залежно від технологічних умов модифікування

Є багато чинників, які впливають на здатність клітини прикріплюватись. Умовно їх можна поділити на бактеріальні характеристики, мембранні характеристики та технологічні параметри. У даній роботі увагу було

зосереджено на таких характеристиках мембрани, як заряд поверхні мембрани та гідрофобність її поверхні.



Тому, актуальністю роботи є продовжити термін роботи мембран за рахунок створення підвищеної стійкості до біозабруднення модифікацією поверхні речовинами, які або запобігають небажаним взаємодіям (адгезії) між забруднювальними речовинами та мембраною, або знищують мікроорганізми, які осідають на поверхню мембрани. Умовно ці стратегії можна розділити на стратегії «захисту» та «атаки». Стратегія «захисту» полягає у наданні поверхні мембрани таких характеристик, які б не давали можливість приєднуватися бактеріям до поверхні мембрани, наприклад, гідрофільності. Стратегія «атаки» передбачає функціоналізацію бактерицидними агентами, які за умов контакту клітини призводять до їх загибелі [288, 289].



Також були досліджені адгезивні властивості модифікованих мембран щодо 4 бактеріальних культур (рис.5.70). Було встановлено, що адгезія до поверхні модифікованих мембран всіх культур мікроорганізмів значно нижча у порівнянні з немодифікованими зразками, що дає підставу стверджувати, що ріст і розвиток біоплівки значно гальмуватиметься [290, 291].

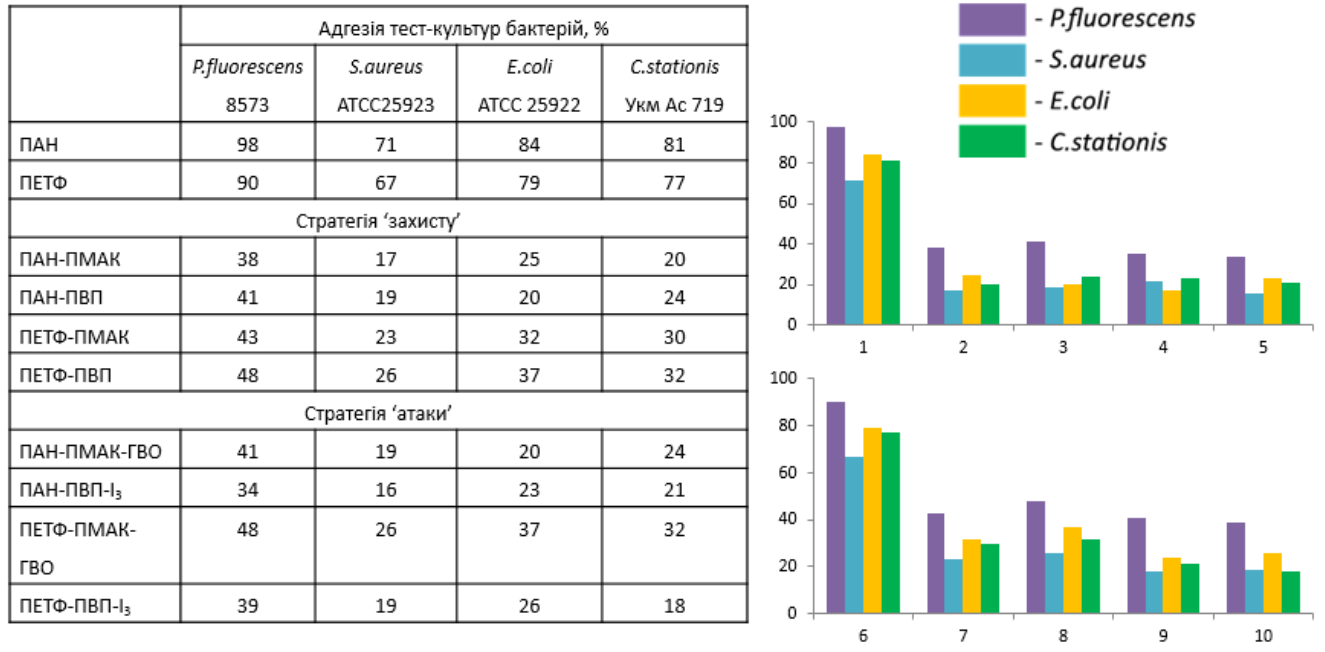


Рис. 5.70. Адгезія тест-культур бактерій до поверхні полімерних мембран: 1 – ПАН; 2 – ПАН-ПМАК; 3 – ПАН-ПМАК-ГВО; 4 – ПАН-ПВП; 5 – ПАН-ПВП-І₃; 6 – ПЕТФ; 7 – ПЕТФ-ПМАК; 8 – ПЕТФ-ПМАК-ГВО; 9 – ПЕТФ-ПВП; 10 – ПЕТФ-ПВП-І₃

Такі припущення підтверджує дослідження водопроникності модифікованих ПАН-ПВП-І₃ мембран під час фільтрування розчину стічних вод крізь мембрану із біоплівкою (рис. 5.71). Для неподифікованої мембрани характерне зниження водопроникності майже в 10 разів, на противагу, модифікована мембрана зберігає значення продуктивності 100л/(м²·год) впродовж тривалості всього експерименту. Такі дані підтверджують припущення про інгібування формування біоплівки на поверхні модифікованих мембран [288, 289, 295].

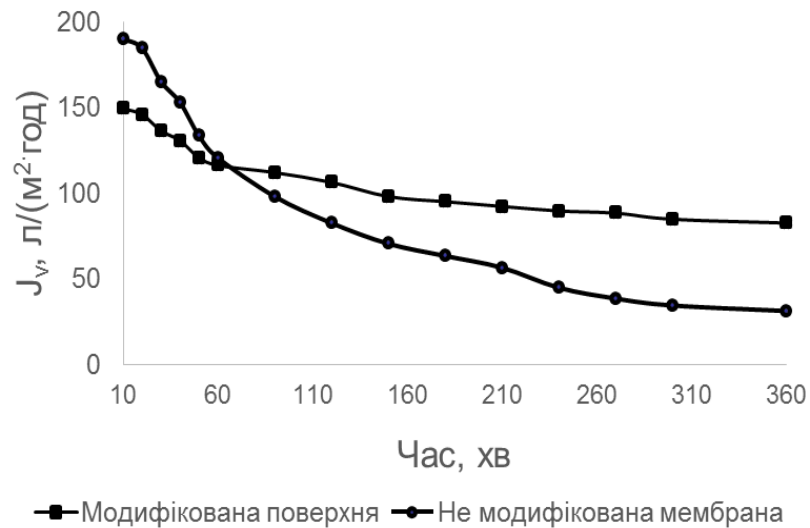


Рис. 5.71. Продуктивність ПАН-ПВП-І₃ мембрани (модельний розчин)

Адгезивні властивості і біосумісність вихідних і модифікованих мембран були оцінені в умовах *in vitro* та *in vivo* за допомогою двох різних типів еукаріотичних клітин: трансформованих клітинах щура С6 клітинної лінії, і нормальних клітин - перитонеальних макрофагів. Біосумісність всіх мембран оцінювали в *in vivo* експериментах з використанням тесту імплантації, де зразки мембран були імплантовані під шкіру щурів роду Вістар з наступним 30-денним періодом спостереження, після чого Н/Е-гістологія і аналіз крові підтвердили відсутність запальної реакції після імплантації мембран.

Таким чином, з усіх досліджених в роботі ПАН мембран, модифікованих антибактеріальними сполуками, найвищу бактерицидну активність мали мембрани, модифіковані НК, ПВП-І₃, ПГМГ та ПАК-ГВО-Сu²⁺.

Враховуючи викладене, досліджено механізми 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.

Розроблено способи модифікування поверхні одержаних полімерних 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. Розроблено методи модифікування поверхні полімерних ПС мембран йоногенними олігомерами лінійної та розгалуженої будови 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. Встановлено, що модифікування поверхні ПС мембран ЗОС суттєво змінює їх селективні характеристики щодо гумінових кислот (ГК), БСА, та неорганічних солей. 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 – налідиксовної 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. Розроблено методики модифікування поверхні ПЕТФ мембран хітозаном, гуанідинвмісним олігомером, полігексаметиленгуанідином з попереднім активуванням поверхні мембран за допомогою окиснення, омилення та прищепленням метакрилової кислоти.

РОЗДІЛ 6

ПРАКТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ РОЗРОБЛЕНИХ ПОЛІМЕРНИХ МЕМБРАН ІЗ
ЗАДАНИМИ ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ*6.1. Опис технології одержання мембрани-основи для поверхневого
модифікування та об'ємно-модифікованих мембран*

Мембрани-основи для поверхневого модифікування та об'ємно-модифіковані мембрани виготовляють на основі таких полімерів: полісульфону, поліакрилонітрилу та кополімеру вініліденфлуориду та тетрафлуороетилену. Мембрани мають асиметричну пористу структуру і виготовлені у вигляді безперервного полотна.

В основі запропонованої технології використано спосіб формування плоских мембран методом інверсії фаз, виконаний у такій послідовності: розчинення полімеру; вакуумне фільтрування розчину полімеру; дегазація розчину полімеру; нанесення формувального розчину на барабан за допомогою формувального ножа (фільтри); часткове випаровування розчинника з поверхні нанесеного полімерного шару; занурення 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 полотна (за необхідності); обробка полотна імпрегнуючим агентом; висушування полотна; контроль якості і пакування мембран.

Основні стадії технологічної схеми виробництва мембран наведено в додатку 1.

- розчинення полімеру (1-5);
- підготовка розчину до формування (6-8);
- формування первинної мембрани (9, 10);
- осадження (коагуляція) полімеру (11);
- відмивання мембрани від залишкового розчинника (12);

- гідротермічна обробка мембранного полотна (за необхідності) (13);
- обробка полотна імпрегнуючим агентом (14);
- висушування (15);
- контроль якості, різання і намотування полотна мембрани в сувій, пакування мембрани (16-17).

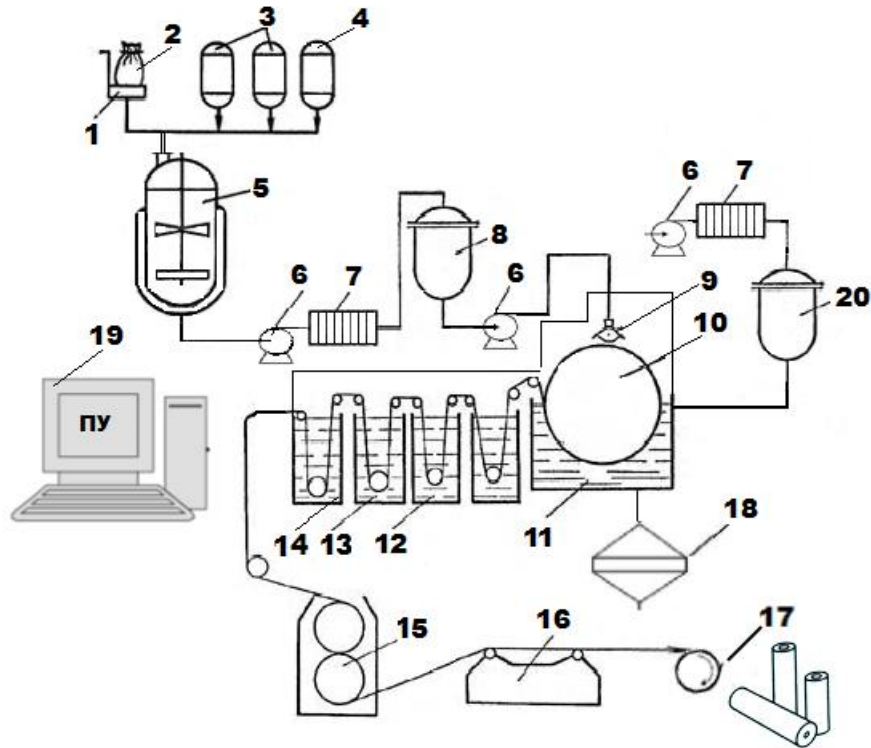


Рис. 6.1. Принципова технологічна схема процесу формування мембран-основ та модифікованих полімерних мембран: 1 – ваги; 2 – тверді компоненти; 3 – мірники-дозатори рідких компонентів; 4 – модифікувальний агент (за необхідності); 5 – змішувач формувального розчину; 6 – насос; 7 – фільтри; 8 – бак для формувального розчину; 9 – формувальний ніж (фільєра); 10 – формувальний барабан; 11 – осаджувальна ванна; 12 – ванни промивки; 13 – гідротермічна обробка мембранного полотна (за необхідності); 14 – обробку полотна імпрегнуючим 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.

Формувальний розчин згідно з рецептурою готують на стадіях 1-3 (див. технологічну схему рис. 6.1).

Розчин-осаджувач – спеціально підготовлена пом'якшена вода, термостатується до необхідної температури впродовж усього процесу осадження.

У технології використано спосіб формування пласких полімерних мембран методом інверсії фаз. Процес формування мембрани здійснюють за дві стадії. На першій стадії готують формувальний розчин, що містить полімер як матеріал для виготовлення мембрани, розчинник, пороутворювач (за необхідності) і модифікувальний агент (за необхідності). На другій стадії формувальний розчин за допомогою формувального ножа (фільтри) наносять на барабан і занурюють у ванну з осаджувачем, де полімерний розчин розділяється на фази і утворюється пористе полімерне полотнище, яке далі подається у промивну ванну. Під час промивання розчинник і пороутворювач з тіла мембрани повністю вимиваються у промивний розчин. Внаслідок затвердіння полімеру утворюється асиметрична пориста структура з тонким щільним шаром на поверхні, який і надає мембрані розділювальні властивості. Більш рихлий нижній шар забезпечує необхідний рівень гідравлічної проникності і міцності мембрани. Варіюючи склад формувального розчину, можна одержати мембрани із заданими властивостями. Для надання мембранам заряджених і гідрофільних властивостей їх об'ємно модифікували додаючи у формувальний розчин модифікувальний агент.

Підготовка устаткування

На цій стадії здійснюють огляд і підготовку усього технологічного устаткування для забезпечення необхідних умов виробництва і безпеки працівників. Підготовку здійснюють 1 раз в зміну перед запуском установки. Операції підготовки: механічно очищають усі ємності устаткування за допомогою миючих засобів і гарячої води; змішувач формувального розчину та бак для формувального розчину додатково ополіскують дистильованою водою і висушують; імпрегнвальну ванну не менше 1 разу в тиждень очищають, промиваючи гарячою водою, ополіскують дистильованою водою і заповнюють свіжим імпрегнующим розчином. Змішувач і бак для формувального розчину

закривають покришками. У фільтр поміщають фільтрувальний матеріал затискають у фланцях за допомогою болтів і монтують вхідний фланець фільтру до нижнього фланця змішувача. Усі з'єднання герметизують за допомогою гумових прокладок і фіксують затискачами.

Технічні характеристики установки для формування полімерних мембран:

- ширина полотна – 250-420 мм;
- продуктивність формування мембранного полотна 20-40 п.м./год.;
- діапазон робочих температур:
 - в фільєрі 20-80 °С;
 - в осаджувальній ванні 10-60 °С;
 - в промивних ваннах 10-60 °С;
 - у відділенні сушіння 60-120 °С;
- встановлена потужність 6,5 кВт.

Приготування формувального розчину

Формувальний розчин готують згідно з наведеною вище рецептурою. Вмикають термостат і нагрівають воду до 70°С протягом 20 хв., подають її у водяну сорочку змішувача та прогрівають змішувач формувального розчину. На вагах зважують необхідну кількість реагентів. Компоненти завантажують у змішувач формувального розчину. Завантажувальний фланець закривають за допомогою накидної гайки для уникнення потрапляння вологи з повітря в розчин. Розчин готують протягом 3 год за температури 50 °С, безперервно перемішуючи.

Фільтрування формувального розчину

До патрубку на верхньому фланці змішувача під'єднують шланг компресора і подають стиснене повітря. Час фільтрування 30 хв. Далі протягом 30 хв. здійснюють дегазацію відфільтрованого розчину без доступу вологи повітря.

Формування мембран

Формувальний розчин подається у формувальний ніж (фільєру) і безперервно наноситься на рухомий барабан шаром заданої товщини та витримується на повітрі для часткового видалення розчинника (час витримки на повітрі залежить від швидкості обертання барабану).

Осадження полімерного розчину

Після часткового випаровування розчинника барабан з шаром полімеру на поверхні занурюється в осаджувальну ванну, і далі за допомогою системи валків сформоване полотнище подається в каскадні промивні ванни.

Відмивання мембрани

Первинне відмивання отриманої пласкої мембрани у вигляді полотнища здійснюють у промивних ваннах дистильованою водою у непроточному режимі. Повнота відмивання залежать від структури мембрани, чим щільніша мембрана, тим довше її відмивають.

У разі необхідності в останній промивній ванні полотнище може піддаватися гідротермічній обробці. Після промивання розчин видаляється через нижній злив ванни і подається на рекуперацію.

Відокремленою частиною установки є блок водопідготовки.

Імпрегнування і висушування

Щоб уникнути незворотної усадки, полотнище мембрани імпрегнують – обробляють рідинами з низькою леткістю, наприклад гліцерином, який після висушування залишається у мембрані заповнюючи пори. Сушать мембрани гарячим повітрям.

Контроль якості й пакування мембран. Завершальними етапами формування мембранного полотнища є контроль якості, обрізання країв і пакування. За допомогою дефектоскопа здійснюють візуальний контроль поверхні мембранного полотнища з метою виявлення дефектів, неоднорідностей тощо. Одночасно відмірюється фіксується кількості погонних метрів полотнища мембрани. У верхній частині дефектоскопа між валками встановлені обертові дискові ножі, що обрізають краї полотнища. Ширина готового полотнища – 250 - 420 мм. За потреби полотнище може бути розрізане додатково встановленими ножами на смуги заданої ширини. Після цих операцій полотнище мембрани змотується у сувій на паперові патрони і пакується в поліетиленову плівку.

Блок водопідготовки

Отримання високоякісних мембранних матеріалів передбачає досить жорсткі вимоги до якості води, що надходить на агрегат для формування мембран. Зокрема, для осаджувальної ванни вода повинна бути повністю очищена від механічних домішок і дегазована. Потрапляння мікрочастинок або бульбашок повітря у формувальний розчин недопустиме. У разі, якщо технологією передбачається регенерація і рецикл розчинників з осаджувальної ванни (й інших рідких компонентів формувального розчину) вода для осаджувальної ванни повинна бути дейонізована.

Після формування мембранного полотнища в осаджувальній ванні вимоги до якості води на вміст механічних частинок і бульбашок повітря менш жорсткі, але для фінішних промивних ванн вода повинна бути пом'якшеною. Тому вода, яка подається на установку, розділена на три незалежних потоки за ступенем очищення:

- потік (I) - фільтр тонкого очищення від механічних і колоїдних частинок ⇒ (система дейонізації) ⇒ дегазатор ⇒ осаджувальна ванна;
- потік (II) - фільтр тонкого очищення від механічних і колоїдних частинок ⇒ перший блок ванн каскадної промивки;
- потік (III) - фільтр тонкого очищення від механічних і колоїдних частинок ⇒ зворотньоосматична установка або дистиллятор ⇒ фінішний блок промивки.

6.2. Розробка ефективної технології глибокого очищення стічних та оборотних вод

Розробка ефективної технології глибокого очищення стічних та оборотних вод з високим рівнем хімічного та мікробіологічного забруднення націлена на очищення забрудненої води від органічних, колоїдних речовин, ПАР, високомолекулярних сполук, емульсій, мікроорганізмів та інших полідисперсних часточок. Традиційні методи повного очищення від речовин-забруднювачів не дають. Мембранні технології дають принципову можливість усунення всіх цих

домішок, однак цей спосіб очищення на практиці не реалізується, оскільки в цьому випадку спостерігається різке зниження продуктивності процесу фільтрації через осадо- та гелеутворення. Крім того можливе пошкодження мембрани відносно великими абразивними часточками. Враховуючи це, для подовження терміну роботи мембран та збільшення ефективності процесу очищення розчинів доцільне використання гібридних мембранних технологій в поєднанні з іншими фізико-хімічними методами (коагуляція, сорбція та ін.).

Саме тому для ефективного очищення стічних та оборотних вод з високим рівнем хімічного та мікробіологічного забруднення нами була розроблена двохстадійна технологія.

На першій стадії проводилось передочищення забрудненої води методом коагуляції-флокуляції. Основу цієї стадії технології склало сумісне використання коагулянту (сульфату алюмінію) та флокулянту (поліакриламід) для видалення колоїдно-дисперсних домішок. На цій стадії видаляється значна частина домішок, але для більш глибокого очищення (до значень що відповідають потребам підприємства) вода подається на наступну стадію – мембранні модулі з мембранами на поверхні яких іммобілізований ПВП-І₃.

Застосування мембранного методу показало високу ефективність очистки води від домішок. При цьому на базі цього методу можливо утворити систему безперервної дії. Сам метод має досить низьку собівартість. Розроблені нами високопродуктивні ПАН мембрани були застосовані в процесах водопідготовки та водоочищення. Так, зокрема, ПАН мембрани, модифіковані комплексом ПВП-І₃, показали високі результати в процесах баромембранного доочищення води від домішок в системах замкнутого водопостачання, а також знезараження мікробіологічно забруднених вод.

6.3. Опис технології одержання ПАН мембран з антимікробними властивостями

Згідно з розробленою технологічною схемою рис.6.1 ПАН мембрани заправляються в рамки та вставляються в установку для модифікування мембран.

Модифікування проходить в 6 стадій. Першою стадією є обробка ПАН мембран розчином фотоініціатору БФ. Для цього в ємність 1 подається 1 % (мас.) розчин БФ в спирті при кімнатній температурі протягом 20 хв. Після цього оброблені фотоініціатором мембрани подаються на стадію УФ-ініційованої прищепленої полімеризації вінілпіролідону. Для фотоініційованої модифікації поверхні мембран застосовували кварцовий фотохімічний реактор 2, обладнаний УФ ртутною лампою ДРТ з максимальною емісією при $\lambda = 254$ нм і енергією випромінювання $6,6 \text{ Вт/м}^2$. ВП подається в резервуар 2 у вигляді 10 %-го водного розчину. Тривалість цієї стадії 20 хв при температурі 40 ± 5 °С в інертному середовищі аргону. Третьою стадією було промивання мембран дистильованою водою протягом 1 год в промивній ванні 4. Четвертою стадією було витримання мембран у водно/спиртовому (70:30) розчині $\text{KI}\cdot\text{I}_2$ у резервуарі 5 при кімнатній температурі протягом 2 год. Після цього модифіковані антибактеріальні мембрани поступали у промивну ванну 6, де відмивались дистильованою водою протягом 1 год при кімнатній температурі. Завершальною шостою стадією було висушування мембран. Потім модифіковану антибактеріальну ПАН мембрану виймали з рамок та поміщали в ультрафільтраційні модулі (рис. 6.2.) Таким чином розробле полімерними антибактеріальними агентом зокрема йодофором, з попереднім її активуванням УФ-ініційованою прищепленою полімеризацією ПВП і відповідну дослідно-експериментальну установку.

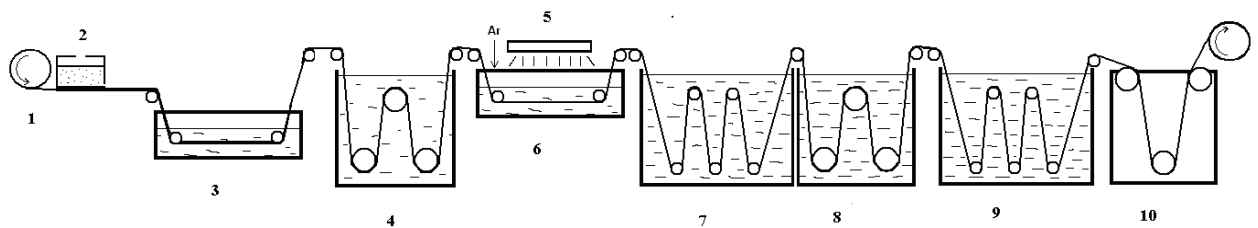


Рис. 6.2. Технологічна схема установки для модифікування треківих поліетилентерефталатних мембран методом УФ-ініційованої прищепленої полімеризації ПВП з подальшою іммобілізацією ПВП- I_3 : 1- підкладка, 2 – формувальний розчин з ножом, 3 – осаджувальна ванна, 4 – ванна для обробки фотоініціатором; 6 – резервуар з розчином мономеру; 5– УФ-лампа; 7, 9 –

промивні ванни; 8 – резервуар з антибактеріальним полімером; 10 – сушка.

В результаті розроблених та відпрацьованих методик модифікування ПАН мембран ми отримали мембрани з високими антибактеріальними властивостями, які зберігаються сталими протягом тривалого часу використання.

Застосування розроблених модифікованих мембран дозволило збільшити в реальних умовах термін їх експлуатації в порівнянні з не модифікованими ПАН мембранами в 3,5-4 рази, оскільки спостерігалось значне зниження мікробіологічного забруднення поверхні мембрани. В свою чергу, це привело до значного зниження собівартості процесу очищення забруднених вод. На основі проведених в даній роботі досліджень нами розроблено та впроваджено в дослідно-промислових умовах технологію доочищення стічних і оборотних вод (ТОВ «НВП «УКРОРГСИНТЕЗ»), в якій процес доочищення проводився на розроблених модифікованих ПАН мембранах.

Випробування технології очищення проводили з використанням ультрафільтраційної мембранної установки плоскорамного типу, заправленої ПАН мембранами модифікованими йодофором. Площа поверхні мембран складала 0,5 м².

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 біологічного забруднення, а також 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-промислому партію високоефективних рулонних мембранних елементів і результати пілотних випробувань з використанням модифікованих мембран процесу очищення поверхневої води показали доцільність очищення та знезараження води за допомогою запропонованої технології на підприємстві ТОВ «НВО «ЕКОСОФТ» (м. Київ).

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 $12-20^\circ$ та 64° , відповідно.

7. Встановлено, що модифікування поверхні ПС мембран ЗОС суттєво змінює їх селективні характеристики (коефіцієнт затримання 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 (затримання 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 прищеплення 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 $\text{KI}\cdot\text{I}_2$ 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 $-19 < -11\text{мВ} < +3\text{мВ}$.

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 вискоєфективних 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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Mollahosseini A. Recent advances in thin film composites membranes for brackish groundwater treatment with critical focus on Saskatchewan water sources / Mollahosseini A., Abdelrasoul A. // *Journal of Membrane Science* – 2019. – V.81. – P.181–194.
2. Choudhury M.R. Fouling and wetting in the membrane distillation driven wastewater reclamation process / Choudhury M.R., Anwar N., Jassby D. // *Advances in Colloid and Interface Science* – 2019. – V.269. – P.370–399.
3. Warsinger D.M. A review of polymeric membranes and processes for potable water reuse / Warsinger D.M., Chakraborty S., Tow E.W., Jassby D. // *Progress in Polymer Science* – 2018. – V.81. – P.209–23
4. Mou P. Chemistry and fabrication of polymeric nanofiltration membranes / Mou P., Jons S.D. // *Polymer* – 2016. – V.103. – P.417–456.
5. Templeman K. The effect of hydrocarbon pollution on polysulfone-based membranes in aqueous separations / Templeman K., Casanova S., Benes N.E. // *Separation and Purification Technology* – 2019. – V.224. – P.348–355.
6. Mingbo J. Commercial polysulfone membranes pretreated with ethanol and NaOH: Effects on permeability, selectivity and antifouling properties / Mingbo J., Luo J., Wei J., Woodley J., Pinelo M. // *Separation and Purification Technology* – 2019. – V.219. – P.82–89.
7. Hoffman C. Surface modification of polysulfone membranes applied for a membrane reactor with immobilized alcohol dehydrogenase / Hoffmann C., Silau H., Pinelo M., Woodley J.M., Daugaard A.E. // *Separation and Purification Technology* – 2019. – V.219. – P.82–89.
8. Deneikah T. Preparation and properties of some ion selective membranes: A review / Deneikah T., Nelson P.N. // *Journal of Molecular Structure* – 2019. – V.1182. – P.241–259.
9. Tsehaye M.T. Stability of polyethersulfone membranes to oxidative agents: A review / Tsehaye M.T., Velizarov S., Bruggen B.V. // *Polymer Degradation and Stability* – 2018. – V.157. – P.15–33.

10. Bassyouni M. A review of polymeric nanocomposite membranes for water purification / Bassyouni M., Abdel-Aziz M.S., Zoromba M.S., Abdel-Hamid S.M., Drioli E. // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* – 2019. – V.73. – P.19–46.
11. Notario B. Nanoporous polymeric materials: A new class of materials with enhanced properties / Notario B., Pinto J., Rodriguez-Perez M.A. // *Journal of Membrane Science* – 2016. – V.78-79. – P.93–139.
12. Wu L. Poly(vinylidene fluoride)/polyethersulfone blend membranes: Effects of solvent sort, polyethersulfone and polyvinylpyrrolidone concentration on their properties and morphology / Wu L., Sun J., Wang Q. // *Journal of Membrane Science* – 2006. – V.285. – P.290–298.
13. Yang P. Surface hydrophobic modification of polymers with fluorodiazomethanes / Yang P., Moloney M.G., Zhang F., Ji W. // *Materials Letters* – 2018. – V.210. – P.295–297.
14. Wu L. Structure and properties of PVDF membrane with PES-C addition via thermally induced phase separation process / Wu L., Sun J. // *Applied Surface Science* – 2014. – V.322. – P.101–110.
15. Sen Y. A gas–liquid chemical reaction treatment and phase inversion technique for formation of high permeability PAN UF membranes / Sen Y., Zhongzhou L., Hongzhang C. // *Journal of Membrane Science* – 2005. – V.246. – P.7–12.
16. Zhao Z. Nanofiltration membrane prepared from polyacrylonitrile ultrafiltration membrane by low-temperature plasma I. Graft of acrylic acid in gas / Zhao Z., Li J., Zhang D., Chen C. // *Journal of Membrane Science* – 2004. – V. 232. – P. 1-8.
17. Lee Y. Dehydration of water-pyridine mixture through poly (acrylonitrile-co-acrylic acid) membrane by pervaporation / Lee Y., Oh B. // *Journal of Membrane Science* – 1995. – V. 98. – P. 183-189.
18. Zhi-Kang X. Structure and functionality of PVdF/PAN based, composite proton conducting membranes / Zhi-Kang X., Qian Y., Rui-Qiang K., Jian W., Jian-Qin W. // *Electrochimica Acta*. – 2005. – V. 50. – P. 3992–3997.
19. Ikada Y. Surface modification of polymers for medical applications / Ikada Y. // *Biomaterials*. - 1994. - V.15, №.10. – P. 725-736.

20. Gupta M. Surface Modification of Polyacrylonitrile Staple Fibers via Alkaline Hydrolysis for Superabsorbent Applications / Gupta M., Gupta B., Oppermann W. // *Journal of Applied Polymer Science* – 2004. - V. 91. – P. 3127-3133.
21. Etheve, J. Adsorption of lysozyme on a hemodialysis sulfonated polyacrylonitrile membrane, with and without re-adsorbed poly(ethyleneimine) on the external faces / Etheve, J., Dejardin, P., Boissiere, M. // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2003. – V. 28. – P. 285-293.
22. Lifeng Z. Antimicrobial nano-fibrous membranes developed from electrospun polyacrylonitrile nanofibers / Lifeng Z., Jie L., Todd M., Hemanthram V., Yuyu S. // *Journal of Membrane Science*. – 2011. – V. 369. – P. 499–505.
23. Yang Z. Effect of polymer structure modified on RO membrane surfaces via surface-initiated ATRP on dynamic biofouling behavior / Yang Z., Saeki D., Wu H., Yoshioka T., Matsuyama H. // *Journal of Membrane Science* – 2019. – V.582. – P.111–119.
24. Kim, I. C. Preparation of asymmetric polyacrylonitrile membrane with small pore size by phase inversion and post-treatment process. / Kim, I. C., Yun, H. G., & Lee, K. H. // *Journal of Membrane Science*. – 2002. –V. 199. – P. 75–84.
25. Брык М.Т. Мембранная технология в промышленности / Брык М.Т., Цапюк Е.А., Твердый А.А. – К.: Техника, 1990. – 248 с.
26. Sen Y. Preparation and characterization of polyacrylonitrile ultrafiltration membranes / Sen Y., Zhongzhou L. // *Journal of Membrane*. – 2003. – Vol. 222. – P. 87–98.
27. Olifirenko A.S. Composite materials prepared by phase inversion deposition of polyacrylonitrile onto porous polyethylene films / Olifirenko A.S., Rosova E.Yu., Saprykina N. N., Mitilineos A. F., Elyashevich G. K. // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2009. – V. 82, № 8. – P. 1447-1455.
28. Мулдер М. Введение в мембранную технологию / М. Мулдер; пер. с англ. – М.: Мир, 1999. – 513 с.
29. Брик М.Т. Енциклопедія мембран / М. Т. Брик: У 2 т. – К.: Вид. дім "Києво-Могилянська академія", 2005. Т.2 – 658 с.

30. Altinkaya S.A. Modeling of asymmetric membrane formation by dry-casting method / Altinkaya S.A., Ozbas B. // J. Membr. Sci. – 2004.- V.230. - P.71-89.
31. Wienk I.M. Recent advances in the formation of phase inversion membranes made from amorphous or semi-crystalline polymers / Wienk I.M., Boom R.M., Beerlage M.A.M., Bulte A.M.W., Smolders C.A. // J. Membr. Sci. – 1996.- V. 113. - P. 361-371.
32. Lloyd D. Microporous membrane formation via thermally induced phase-separation. Solid liquid-phase separation / Lloyd D., Kinzer K., Tseng H. // J. Membr. Sci. – 1990. – V.52. - P. 239-261.
33. Baker RW: Membrane Technology and Applications. edn 3. Chichester, UK: John Wiley Sons, Ltd.; 2012
34. Mohamed N.A. Structure–property relationships for novel wholly aromatic polyamide-hydrazides containing various proportions of *para*-phenylene and *meta*-phenylene units. III. Preparation and properties of semi-permeable membranes for water desalination by reverse osmosis separation performance / Mohamed N.A., Al-Dossary A.O.H. // Eur. Polym. J. – 2003. V.39. – P. 739-750.
35. Matsuyama H. Membrane formation and structure development by dry cast process / Matsuyama H., Teramoto M., Uesaka T. // J. Membr. Sci. – 1997. – V.135. – P. 271-288.
36. Vogrin N. The wet phase separation: the effect of cast solution thickness on the appearance of macrovoids in the membrane forming ternary cellulose acetate/acetone/water system / Vogrin N., Stropnik Č., Musil V., Brumen M. // J. Membr. Sci. – 2002. – V.207. - P. 139-141.
37. Scharnagl N. Polyacrylonitrile (PAN) membranes for ultra- and microfiltration / Scharnagl N., Buschatz H. // Desalination. – 2001. - V.139. – P. 191–198.
38. Wu K. Large pore size polyacrylonitrile membrane for ultrafiltration / Wu K., Qiu P., Wang Z., Wang J. // Journal of Environmental Sciences. – 2000. - V.12, No.4. – P.478-481.
39. Jhaveri JH, Murthy ZVP: A comprehensive review on antifouling nanocomposite membranes for pressure driven membrane separation processes. Desalination 2016, 379:137- 154

40. Darwish N. B. Effect of ultrafiltration membranes modifications by chitosan on humic acid fouling / N.B. Darwish, H. Al Abdulgader, H. AlRomaih, A. Alalawi // *Journal of Water Process Engineering*. – 2019. – V.27. – P. 32-36.
41. Nouzaki K. Preparation of polyacrylonitrile ultrafiltration membranes for wastewater treatment / K. Nouzaki , M. NagataJ. Arai, Y. Idemoto, N. Koura // *Desalination*. -2002. – V.144. – P. 53–59.
42. Shi J. Composite polyelectrolyte multilayer membranes for oligosaccharides nanofiltration separation / Shi J., Zhang W., Su Y., Jiang Z. // *Carbohydr Polym.* – 2013. –V.94(1). –P. 106-13.
43. GaoC. Pervaporation dehydration of ethanol by hyaluronic acid/sodium alginate two-active-layer composite membranes / Chengyun Gao, Minhua Zhang, Jianwu Ding, Fusheng Pan, Zhongyi Jiang, Yifan Li, Jing Zhao // *Carbohydr Polym.* – 2014. –V. 99. P.158-65.
44. Rana D. Surface modifications for antifouling membranes. / Rana D., Matsuura K. // *Chemical Reviews*. – 2010. – V. 110, No. 4. - P. 2448–2471.
45. Buchenska J. Modification of polyester fibers by grafting with poly(acrylic acid) / Buchenska J. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1997. – Vol. 65. – P. 967-981.
46. Вакулюк П.В. Вплив розчинів білків на розділювальні характеристики трекових мембран модифікованих олігомерними біанкерними сполуками / Вакулюк П.В, Бурбан А.Ф, Брик М.Т, Шевченко В.В. // «Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного ОУСКПсейнов. Утилизация отходов»: XI междунар. научн.-технич. конф., 9-13 июня 2003 г.: сборник научных трудов. Том IV. - г. Бердянск, 2003. - С. 947-950.
47. Вакулюк П.В. Вплив гумінових речовин на розділювальні характеристики трекових мембран, модифікованих олігомерними біанкерними сполуками / Вакулюк П.В., Бурбан А.Ф., Брик М.Т., Протасова Н.В., Шевченко В.В. //Доповіди НАН України. – 2003. - № 6. - С. 128 – 132.
48. Даниленко Е.Е. Влияние модифицирования ультрафильтрационных мембран поверхностно-активными веществами на их разделительные свойства / Е.Е. Даниленко, А.Ф. Бурбан, Е.А. Цапюк // *Химия и технология воды*. – 1991. – Т. 13,

№3. – С. 224-226.

49. Дубяга Е.Г. Гидрофилизация поверхности мембран с помощью ПАВ / Дубяга Е.Г. // Пласт. массы. – 1988. - №11. – С. 49-50.

50. Cherdron, H. Miscible blends of polybenzimidazole and polyaramides with polyvinylpyrrolidone / Cherdron, H.; Haubs, M.; Herold, F.; Schneller, A.; Herrmannschonherr, O. // J. Appl. Polym. Sci. – 1994. V. 53. – P. 507–512.

51. Ulbricht, M. Advanced functional polymer membranes / Ulbricht, M. // Polymer. – 2006. – V. 47. P. 2217–2262.

52. Патент № 2373991 РФ Способ получения ультрафильтрационной термостойкой полимерной мембраны, Полоцкая Г.В.: 27.11.2009.

53. Nhu-Ngoc Bui, Hydrophilic Nanofibers as New Supports for Thin Film Composite Membranes for Engineered Osmosis Environ / Nhu-Ngoc Bui and Jeffrey R. McCutcheon // Sci. Technol. – 2013. – V. 47 (3). – P. 1761–1769.

54. Senthilkumar S. Biocompatibility studies of polyacrylonitrile membranes modified with carboxylated polyetherimide / S. Senthilkumar, S. Rajesh, A. Jayalakshmi, D. Mohan // Materials Science and Engineering: C. -2013. V. 33, Issue 7. – P. 3615–3626.

55. Zhang J. Surface modification of segmented poly(ether urethane) by grafting sulfo ammonium zwitterionic monomer to improve hemocompatibilities / Zhang J., Yuan Y., Wu K., Shen J., Lin S. // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.– 2003. – V. 28, № 1. - P. 1-9.

56. Bucio E. Radiation-induced grafting of functional acrylic monomers onto polyethylene and polypropylene films using acryloyl chloride / E. Bucio, G. Cedillo. // Polymer Bulletin.– 2001. – V. 46, № 1. - P. 115-121.

57. Shtanko N., The use of radiation-induced graft polymerization for modification of polymer track membranes / N. I. Shtanko, V. Ya. Kabanov. // Beam Interactions with Materials and Atoms.– 1999. – V. 151, № 2. - P. 416-422.

58. Shim J. Surface modification of polypropylene membranes by γ -ray induced graft copolymerization and their solute permeation characteristics / Jin Kie Shim, Hee Seok Na. // J. Membr. Sci.– 2001. – V. 190, № 2. - P. 215-226.

59. Kim M. Reduction of nonselective adsorption of proteins by hydrophilization of microfiltration membranes by radiation-induced grafting / Kim Min, Kojima Jun, Saito Kyoichi, Furusaki Shintaro // *Biotechnol. Progr.*– 1994. – V. 10, № 1. - P. 114-120.
60. Sidorova L.P. Modification of polyethylene by radiation-induced graft polymerization of acrylic acid / L. P. Sidorova, A. D. Aliev. // *Radiation Physics and Chemistry.*– 1986. – V. 28, № 2. - P. 407-413.
61. Choi S. Desalination by electro dialysis with the ion-exchange membrane prepared by radiation-induced graft polymerization / Seong-Ho Choi, Young Han Jeong. // *Radiation Phys. and Chem.*– 2001. – V. 60, № 2. - P. 503-511.
62. Yamagishi H. Molecular weight distribution of methacrylates grafted onto a MF membrane by radiation-induced graft polymerization / Yamagishi H., Saito K., Furusaki S., Sugo T., Hosoi F., // *J. Membrane Sci.*– 1993. – V. 85, № 1. - P. 71-80.
63. Kim K. Surface modification of polysulfone ultrafiltration membrane by oxygen plasma treatment / Kim K. S., Lee K. H., Cho K., Park C. E. // *J. Membr. Sci.*– 2002. – V. 199, № 1. - P. 135-145.
64. Steen M. Hydrophilic modification of polymeric membranes by low temperature H₂O plasma treatment / Michelle L. Steen. // *J. Membr. Sci.*– 2002. – V. 204, № 2. - P. 341-357.
65. Ulbricht M. Surface modification of ultrafiltration membranes by low temperature plasma: I. Treatment of polyacrylonitrile / M.Ulbricht, G.Belfort. // *J.Appl.Polym.Sci.*– 1995. – V. 56, № 2. - P. 325-343.
66. Zou X. Plasma-induced graft polymerization of poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate on poly(tetrafluoroethylene) films for reduction in protein adsorption / Zou X. P., Kang E. T., Neoh K. G. // *Surface and Coatings Technology.*– 2002. – V. 149, № 1. - P. 119-128.
67. Ulbricht M. Surface modification of ultrafiltration membranes by low temperature plasma II. Graft polymerization onto polyacrylonitrile and polysulfone / M.Ulbricht, G.Belfort. // *J. Membr. Sci.*– 1996. – V. 111, № 1. - P. 193-215.

68. Dattatray S. Hydrophilic modification of polyethersulfone membranes by low temperature plasma-induced graft polymerization / Dattatray S. Wavhal, Ellen R. Fisher. // *J. Membr. Sci.*– 2002. – V. 209, № 2. - P. 255-269.
69. Hsueh C. Bipolar membrane prepared by grafting and plasma polymerization / Chan-Li Hsueh, Yu-Jen Peng, Cheng-Chien Wang, Chuh-Yung Chen. // *J. Membr. Sci.*– 2003. – V. 219, № 1. - P. 1-13.
70. Huang J. Temperature sensitivity and electrokinetic behavior of a N-isopropylacrylamide grafted microporous polyethylene membrane / Huang J., Wang X., Yu X. // *Desalination.*– 2002. – V. 146, № 2. - P. 345-351.
71. Ulbricht M. Ultrafiltration membrane surfaces with grafted polymer ‘tentacles’: preparation, characterization and application for covalent protein binding / Ulbricht M., Riedel M. // *Biomaterials.*– 1998. – V. 19, № 2. - P. 1229-1237.
72. Ulbricht M. Photo-induced graft polymerization surface modifications for the preparation of hydrophilic and low-protein-adsorbing ultrafiltration membranes / Ulbricht M., Matuschewski H., Oechel A. // *J. Membr. Sci.*– 1996. – V. 151, № 1. - P. 31-47.
73. Kato K. Polymer surface with graft chains / Kato K., Uchida E., Kang E.T., Uyama Y., Ikada Y. // *Prog. Polym. Sci.* – 2003. - V. 28. –P. 209–259.
74. Yang G. H. Electroless deposition of nickel on fluoropolymers modified by surface graft copolymerization / Yang G. H., Lim C., Tan Y. P., Zhang Yan., Kang E. T // *European Polymer Journal.*– 2002. – V. 38, № 3. - P. 2153-2160.
75. Yanagishita H. Preparation of photo-induced graft filling polymerized membranes for pervaporation using polyimide with benzophenone structure / Yanagishita H. // *J. Member. Sci.*– 2002. – V. 203, № 1. - P. 191-199.
76. Huang C. The effect of plasma surface modification from a rotary plasma reactor on the styrene grafting onto a polypropylene surface / Huang C., Chen C. // *Surface and Coatings Technology.*– 2002. – V. 153, № 1. - P. 194-202.
77. Xie H. Surface-graft polymerization of doped polyaniline with hydrophilic monomers / Xie H., Xiang Q. // *Europ. Polym. J.*– 2000. – V. 36, № 2. - P. 509-517

78. M.K. Sinha, M.K. Purkait, Increase in hydrophilicity of polysulfone membrane using polyethylene glycol methyl ether / *J. Membr. Sci.*, 437 (2013) 7–16.
79. Ulbricht M. Gas-phase photoinduced graft polymerization of acrylic acid onto polyacrylonitrile ultrafiltration membranes / Ulbricht M., Oechel A., Lehmann C. // *J. Appl. Polym. Sci.*- 1995 - V. 55 – P. 1707–1723.
80. Ulbricht M. Photomodification of ultrafiltration membranes. Part 1. Chemically and morphologically defined ultrafiltration membrane surfaces prepared by heterogeneous photoinitiated graftpolymerization/ Ulbricht M., Richau K., Kamusewitz H. // *Colloid Surface* – 1998. – V. 138 - P. 353–366.
81. Gancarz I. Plasma modified polymers as a support for enzyme immobilization 1. Allyl alcohol plasma / I. Gancarz, J. Bryjak, M. Bryjak, G. Pozniak, W. Tylus. // *Europ. Polym. J.*– 2003. – V. 39, № 2. - P. 1615-1622.
82. Gupta B. Plasma-induced graft polymerization of acrylic acid onto poly(ethylene terephthalate) films: characterization and human smooth muscle cell growth on grafted films / B. Gupta, C. Plummer, I.s Bisson, P. Frey, J. Hilborn // *Biomaterials.*– 2002. – V. 23, № 2. - P. 863-871.
83. Wang X. Graft polymerization of N-isopropylacrylamide into a microporous polyethylene membrane by the plasma method: technique and morphology / Xiao-Lin Wang, Jian Huang, Xiu-Zhen Chen, Xue-Hai Yu. // *Desalination.*– 2002. – V. 146, № 2. - P. 337-343.
84. Che A.F. Acrylonitrile-based copolymer membranes containing reactive groups: surface modification by the immobilization of biomacromolecules / Che A.F., Nie F.Q., Huang X.D., Xu Z.K., Yao K.// *Polymer.* -2005. –V. 46 – P. 11060–11065.
85. Yan W. UV-radiation grafting of acrylamide onto cellulose acetate reverse osmosis membrane / Yan W., Yang P., Wang Y. // *Shuichuli Jishu.* – 1988. – V. 14. – P. 213-222.
86. Taniguchi M. Low fouling synthetic membranes by UV-assisted graft polymerization: monomer selection to mitigate fouling by natural organic matter / Taniguchi M., Kilduff J., Belfort G. // *J. Member. Sci.*– 2003. – V. 222, № 1. - P. 59-70.

87. Dragan S. PAN Composite Membrane with Different Solvent Affinities Controlled by Surface Modification Methods / Dragan S., Mihai M. // *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. -2005. - V. 43. P. 4161–4171.
88. Касперчик В.П. Модификация ультрафильтрационных мембран из полиакрилонитрила и полисульфона / Касперчик В.П., Яскевич А.Л., Бильдюкевич А.В. // *Крит. технол. Мембр.* - 2005. – Т. 28, № 28. - С. 35–40.
89. Gogoi, S.K. Evaluating the effect of two commercial antimicrobial products on salmonella spp. in the aquatic habitat of the red-eared slider turtle / Gogoi, S.K., Gopinath P., Paul A. et al // *Nanotechnology*. - 2006. - Vol. 22. - P. 9322-9328.
90. Yoon K. High flux ultrafiltration membranes based on electrospun nanofibrous PAN scaffolds and chitosan coating / Kyunghwan Yoon, Kwangsok Kim, Xuefen Wang, Dufei Fang, Benjamin S. Hsiao, Benjamin Chu// *Polymer*. -2006. –V. 47. – P. 2434–2441.
91. N. Hilal, A.F. Ismail, T. Matsuura, D. Oatley-Radcliffe, *Membrane Characterization: Elsevier*, 2017.
92. Y. Peng, Y. Dong, H. Fan, P. Chen, Z. Li, Q. Jiang, Preparation of polysulfone membranes via vapor-induced phase separation and simulation of direct-contact membrane distillation by measuring hydrophobic layer thickness // *Desalination*. – 2013. – V.316. – P. 53-66.
93. Taylor S. New Water Disinfectant: an Insoluble Quaternary Ammonium Resin-Triiodide Combination that Releases Bactericide on Demand / Taylor S., Fina L., Lambert J. // *Applied Microbiology*. – 1970. – V.20. – P. 720-722.
94. Suzuki T. Disinfection Mechanism of Triiodide Type Anion-exchanger / Suzuki T., T.Fan L. // *J. Ferment. Technol.* – 1979. – Vol. 57. – P. 578-581.
95. Nakagawa Y. Adsorption of Escherichia coli onto insolubilized lauryl pyridinium iodide and its bacteriostatic action / Nakagawa Y., Tawaratani T., Shibasaki I. // *Appl Environ Microbiol.* – 1984. - V.47(1) – P.88–93.
96. Buchenska J. Polyamide Fibers (PA6) With Antibacterial Properties / Buchenska J. // *Appl. Polym. Sci.* – 1996. - V. 61. – P.567-576.

97. M.B. Ghandashtani, A novel approach to fabricate high performance nano-SiO₂ embedded PES membranes for microfiltration of oil-in-water emulsion / F.Z. Ashtiani, M. Karimi, A. Fouladitajar // *Appl. Surf. Sci.*, – 2015. – Vol. 349. - P. 393-402.
98. Raval D. Streptomycin release from N,N-bis(2-hydroxyethyl) fatty amide modified polymeric coating / Raval D., Patel V., Parikh D. // *Reactive and Functional Polymers*. – 2006. – Vol. 66. - P. 315-321.
99. Broxton P. A study of the antibacterial activity of some polyhexamethylene biguanides towards *Escherichia coli* ATCC 8739 / Broxton P., Woodcock P. M., Gilbert P. // *J. Appl. Bacteriol.*- 1983. – V.54. P.345-353.
100. Kanazawa, A. Novel polycationic biocides: synthesis and antibacterial activity of polymeric phosphonium salts / Kanazawa, A., Ikeda, I., Endo, I. // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, - 1993. - V. 31. - P. 335-342.
101. Kanazawa A. Polymeric phosphonium salts as a novel class of cationic biocides. II. Effects of counter anion and molecular weight on antibacterial activity of polymeric phosphonium salt / Kanazawa A., Ikeda T., Endo T. // *Journal Polymers Science, Part A: Polymers Chemistry* – 1993. – Vol. 31. - P. 1441-1452.
102. Kanazawa A. Polymeric phosphonium salts as a novel class of cationic biocides. IX. Effect of side-chain length between main chain and active group on antibacterial activity / Kanazawa A., Ikeda T., Endo T. // *Journal Polymers Science, Part A: Polymers Chemistry*. - 1994. - Vol. 32. – P. 1997-2001.
103. Kanazawa A. Polymeric phosphonium salts as a novel class of cationic biocides. V. Synthesis and antibacterial activity of polyesters releasing phosphonium biocides / Kanazawa A., Ikeda T., Endo T.// *Journal Polymers Science, Part A: Polymers Chemistry*. - 1993 – Vol.31. – P.2873-2881.
104. H. Fan, Y. Peng, Z. Li, P. Chen, Q. Jiang, S. Wang, Preparation and characterization of hydrophobic PVDF membranes by vapor-induced phase separation and application in vacuum membrane distillation // *J. Polym. Res.* 2013. - Vol. 20. – P. 1-15.
105. G. Panthi, S.J. Park, S.H. Chae, T.W. Kim, H.J. Chung, S.T. Hong, M. Park, H.Y. Kim, Immobilization of Ag₃PO₄ nanoparticles on electrospun PAN nanofibers via

surface oximation: Bifunctional composite membrane with enhanced photocatalytic and antimicrobial activities, *J. Ind. Eng. Chem.* - 2017. - V. 45 - P. 277-286.

106. Jung B. Effect of molecular weight of polymeric additives on formation, permeation properties and hypochlorite treatment of asymmetric polyacrylonitrile membranes / Jung B., Yoon J., Kim B. // *Journal of Membrane Science.* - 2004. - V. 243 - P. 45-57.

107. Lohokare H. Poly(acrylonitrile) based ultrafiltration membranes: Optimization of preparation parameters / H. Lohokare, Y. Bhole, S. Taralkar, U. Kharul // *Desalination.* -2011. –V. 282. P. 46–53.

108. Tatsuo Tashiro. Review. Antibacterial and bacterium adsorbing macromolecules / Tatsuo Tashiro // *Macromol. Mater. Eng.* – 2001. – V. 286. – P. 63-87.

109. Hendley J. O. PVP-IODINE. Povidone Iodine Antiseptic Agent / J. O. Hendley // *International Specialty Products.* – 2004. – P. 30.

110. Gottardi W. Aqueous iodine solution disinfectants / W. Gottardi // *Abt. Orig. B.* – 1972. –Vol. 167. – P. 206.

111. Shelanski H.A. PVP-Iodine: History, Toxicity and Therapeutic Uses / H.A. Shelanski, M.V. Shelanski // *J. Intern. College Surg.* – 1956. – Vol. 25. – No6. – P. 727.

112. Rackur H. New aspects of mechanism of action of povidoneiodine / H. Rackur // *J. Hosp. Infect.* – 1985. – Vol. 6. – P. 13–23.

113. Carroll B. Kevsin J., Steinmen I.D. The mode of action of iodine on infectious agents *J. Newark Beth-Israel Hosp.* 6 (1):129 (January 1955).

114. Siggia S. Chemistry of polyvinylpyrrolidone-Iodine / Siggia S. // *J. Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed.* – 1957. V. 46 (3). – P. 201.

115. Wei Yuan. Analysis of humic acid fouling during microfiltration using a pore blockage-cake filtration model / Wei Yuan // *J. Membr. Sci.* – 2002. - Vol. 198 (1). - P. 51-62.

116. Anke Nabe. Surface modification of polysulfone ultrafiltration membranes and fouling by BSA solutions / Anke Nabe // *J. Membr. Sci.* – 1997. - Vol. 133 (1). - P. 57-72.

117. Jeffrey Mueller. Protein fouling of surface-modified polymeric microfiltration membranes / Jeffrey Mueller // *J. Membr. Sci.* – 1996. - Vol. 116 (1). - P. 47-60.
118. Verbych S. Ground water treatment by enhanced ultrafiltration/ S. Verbych, M. Bryk, A. Alpatova [et al]. // *Desalination.* – 2005. - Vol. 179(200). - P. 237-244.
119. Хванг С.-Т. Мембранные процессы и разделения / Хванг С.-Т., Каммермайер К. – М.: Мир, 1981. – 464 с.
120. Дытнерский Ю.И. Баромембранные процессы / Дытнерский Ю.И. - М.: Химия, 1986. – 272 с.
121. М.Т. Брик. Функціональні матеріали / М.Т. Брик – Київ, 1995. - Т2, 302 с.
122. Брык М.Т. Мембраны с дополнительными функциями / Брык М.Т., Нигматулин Р.Р. // *Химия и технология воды.* - 1991. - Т. 13, №5. – С. 392-412.
123. Брык М.Т. Ультрафильтрация / Брык М.Т., Цапюк Е.А. - Киев: Наук. думка, 1989. - 292 с.
124. Orietta Monticelli. Preparation and properties of polysulfone-clay composite membranes / Orietta Monticelli , Aldo Bottino, Ivan Scandale [et al] // *Journal of Applied Polymer Science.* – 2006. – Vol. 103 (6). – P. 3637 – 3644.
125. Yogesh P. Paul. Development of light-induced functionalized asymmetric polysulfone membranes / Yogesh P. Paul, S. Basu, A. Bhattacharya // *J. of Applied Polymer Sci.* – 2007. – Vol. 105 (2). P. 609 – 614.
126. S. Kim. Polysulfone and functionalized carbon nanotube mixed matrix membranes for gas separation: Theory and experiment / S. Kim, L. Chen, J. Karl Johnson et al // *J. Membr. Sci.* – 2007. - Vol. 294. – P. 147–158.
127. C. Güell. Membrane fouling during microfiltration of protein mixtures / C. Güel, Robert H. Davis // *J. Membr. Sci.* – 1996. - Vol. 119 (2). – P. 269-284.
128. C. Jönsson. Influence of the membrane material on the adsorptive fouling of ultrafiltration membranes / C. Jönsson, Ann-Sofi Jönsson // *J. Membr. Sci.* – 1995. – Vol. 108 (1-2). P. 79-87.
129. A. L. Lim. Membrane fouling and cleaning in microfiltration of activated sludge wastewater / A. L. Lim, Renbi Bai // *J. Membr. Sci.* – 2003. Vol. 216(1-2). - P. 279-290.

130. Wei Yuan. Humic acid fouling during microfiltration / Wei Yuan, Andrew L. Zydney // *J. Membr. Sci.* – 1999. - Vol. 157 (1). - P. 1-12.
131. L. Aoudjit, P.M. Martins, S. Madjene, D.Y. Petrovykh, S.L. Mendez, Photocatalytic reusable membranes for the effective degradation of tartrazine with a solar photoreactor, *J. Hazardous Materials.* – 2018. - Vol. 344. - P. 408–416.
132. Th. Boussios. Miscibility Study of Blend of Polysulfone with a Methacrylamide Polymer Containing Quaternized Alkylammonium Sites / Th. Boussios, G. Bokias, J. Kallitsis // *Jornal of Macromolecular Science.* – 2004. - Vol. 41 (11). - P. 1233-1249.
133. S.-H. Chen. Pervaporation separation of water/ethanol mixture by sulfonated polysulfone membrane / S.-H. Chen // *J. Membr. Sci.* – 2001. - Vol. 183. - P. 29–36.
134. J. F. Blanco. Polyethersulfone sulfonated by chlorosulfonic acid and its membrane characteristics / J. F. Blanco, Q. T. Nguyen, P. Schaetzel // *European Polymer Journal.* – 2005. Vol. 41 (7). – P. 1554 - 1560.
135. H.B. Park. Annealing effect of sulfonated polysulfone ionomer membranes on proton conductivity and methanol transport / H.B. Park // *J. Membr. Sci.* – 2005. - Vol. 247. - P. 103–110.
136. J. Blanco. Sulfonation of Polysulfones: Suitability of the Sulfonated Materials for Asymmetric Membrane Preparation / J. Blanco, Q. Nguyen, P. Schaetzel // *Journal of Applied Polymer Science.* – 2002. - Vol. 84. - P. 2461–(73).
137. I. Kukovicic. Chemical Modification and Characterization of the Surface of Polysulfone Membrane / I. Kukovicic et al // *Acta Chim. Slov.* - 2000. - Vol. 47. - P. 339-347.
138. Z. Lu, Polysulfone-graft-poly(tert-butyl acrylate): Synthesis, Nanophase Separation, Poly(tert-butyl acrylate) Hydrolysis, and pH-Dependent Iridescence / Z. Lu, G. Liu, S. Duncan. // *Macromolecules.* - 2004. - Vol. 37. - P. 174-180.
139. S.-H. Choi et al. Gas sorption and transport of ozone-treated polysulfone // *J. Membr. Sci.* – 2000. - Vol. 221. - P. 37–46.
140. S. Kiani. Preparation and characterization of polyphenylsulfone nanofibrous membranes for the potential use in liquid filtration / S. Kiani, S.M. Mousavi, N.

Shahtahmassebi, E. Saljoughi // *desal. Water. Treat.* – 2016. - Vol. 57. - P. 16250–16259.

141. Z. Song. Determination of phase diagram of a ternary PVDF/ γ -BL/DOP system in TIPS process and its application in preparing hollow fiber membranes for membrane distillation / Z. Song, M. Xing, J. Zhang, B. Li, S. Wang // *Sep. Purif. Technol.* - 2012. - Vol. 90. - P. 221–230.

142. A. Bhattacharya. Grafting: a versatile means to modify Polymers Techniques, factors and applications / A. Bhattacharya, B.N. Misra // *Prog. Polym. Sci.* - 2004. - Vol. 29. - P. 767–814.

143. Hideharu Shintani. Study on Radiation Sterilization-Resistant Polysulfones Fabricated Free from Bisphenol A / Hideharu Shintani // *Trends Biomater. Artif. Organs.* - 2004. - Vol 18 (1). – P 36-40.

144. K. Good. Modification of commercial water treatment membranes by ion beam irradiation // *Desalination.* - 2002. - Vol 146. – P 259–264.

145. G. Ponniak. N-butylamine plasma modifying ultrafiltration polysulfone membranes // *Desalination.* - 2002. - Vol 146. – P 293–299.

146. S. Béquet et al. From ultrafiltration to nanofiltration hollow fiber membranes: a continuous UV-photografting process // *Desalination.* - 2002. - Vol 144. – P 9–14.

147. M.L. Steen et al. Low temperature plasma treatment of asymmetric polysulfone membranes for permanent hydrophilic surface modification // *J. Membr. Sci.* – 2001. - Vol. 188. - P. 97–114.

148. Brandt S. Membrane-based affinity technology for commercial scale purifications / Brandt S., Goffe R.A., Kessler S // *Biotechnology.* – 1988. – Vol. 6. - P. 779-782.

149. Bequet S. New composite membrane for water softening / Bequet S., Abenzoza T., Aptel P. et al // *Desalination.* – 2000. – Vol. 131. – P. 299-305.

150. Rina Arad-Yellin. Functionalized polysulfone as a novel and useful carrier for immunization and antibody detection / Rina Arad-Yellin, Michael Firer, Nava Kahana et al// *Reactive & Functional Polymers.* – 2003. – Vol. 54. - P. 5-16.

151. El-Refaie Kenawy. Biologically Active Polymers. Synthesis and Antimicrobial Activity of Modified Poly(glycidylmethacrylate-co-2-hydroxyethyl methacrylate)

Derivatives with Quaternary Ammonium and Phosphonium Salts / El-Refaie Kenawy, Fouad I. Abdel-Hay, Abd El-Raheem R. et al // J. Membr. Sci. – 2002. – Vol. 40 (14). - P. 2384–2393.

152. Massi L. Antimicrobial properties of highly fluorinated bis-ammonium salts / Massi L., Guittard F., Géribaldi S. et al // International Journal of Antimicrobial Agents. – 2003. – Vol. 21(1). - P. 20-26.

153. H. Tang. Synthesis of urea oligomers and their antibacterial activity./ H. Tang, Robert J. Doerksen, Gregory N. // Tetrahedron Chem. Commun. – 2005. – Vol. 217 (22). - P. 1537-1539.

154. A.A. Shamsabadi. Separation of hydrogen from methane by asymmetric PEI membranes / A.A. Shamsabadi, A. Kargari, M.B. Babaheidari, S. Laki. // J. Ind. Eng. Chem., – 2013. – Vol. 19. - P. 1680-1688.

155. Липатов Ю.С. Бианкерные поверхностно-активные вещества олигомерного типа / Ю.С. Липатов, В.В. Шевченко, В.А. Шрубович [и др] // Докл. АН УССР. – 1989. - Т.306, № 2. - С. 360-364.

156. Вакулюк П.В. Розробка процесів фізико-хімічного модифікування біанкерними сполуками пористих полімерних мембран та вивчення їх функціональних характеристик: Автореф. дис. канд. техн. наук: 05.17.18. – К.: НАУКМА, 2004. – 20 с.

157. Клименко Н.С. Катионные бианкерные поверхностно-активные вещества на основе сегментированных олигоуретанов / Н.С.Клименко, Л.А.Павлюк, В.В.Шевченко [и др] // Композиційні полімерні матеріали. - 1999. – Т 21, № 1. - С. 31-34.

158. Y.-Q. Wang et al. Generation of anti-biofouling ultrafiltration membrane surface by blending novel branched amphiphilic polymers with polyethersulfone // J. Membr. Sci. – 2006. – Vol. 286, № 1-2. - P. 228–236.

159. J.Y. Park et al. Polysulfone-graft-poly(ethylene glycol) graft copolymers for surface modification of polysulfone membranes // Biomaterials. – 2006. – Vol. 27 (6). - P. 856–865.

160. M. Hayama. How polysulfone dialysis membranes containing polyvinylpyrrolidone achieve excellent biocompatibility / M. Hayama, K. Yamamoto, F. Kohori et al // J. Membr. Sci. – 2004. – Vol. 234 (1-2). - P. 41-49.
161. Xu Z. Microporous polypropylene hollow fiber membrane. Part I. surface modification by the graft polymerization of acrylic acid / Xu Z., Wang J., Shen L. et al // J. Polym. Sci. – 2002. – Vol. 196. – P. 221-229.
162. Sadao H. Permeation characteristics of poly(vinyl alcohol) poly(vinyl acetate) composite porous membranes / Sadao H., Toshihiro H. // J. Appl. Polym. Sci. – 198. – Vol. 28. – P. 3041-3048.
163. Lansdale N.K. The growth of membrane technology / Lansdale N.K. // J. Membr. Sci. – 1982. – Vol. 10. – P. 81-181.
164. Strathmann H. Development of new membranes / Strathmann H. // Desalination. – 1980. – Vol. 35. – P. 39-58.
165. Dickson J.M. Ionically crosslinked poly(acrylic acid) membranes. IV. Reverse osmosis results for dry cast membranes / Dickson J.M., Lloyd D.R., Huang R.Y.M. // J. Appl. Polym. Sci. – 1999. – Vol. 24. – P. 1341-1353.
166. Uragami T. Studies on synthesis and permeabilities of special polym membranes. XI. Permeation characteristics of grafted poly(vinyl alcohol) membranes / Uragami T, Wakai T, Sugihora M. // Angew. Macromol. Chem. – 1978. – Vol. 71. – P. 17-27.
167. Kimura-Yen F. The preparation and properties of styrene grafted cellulose acetate membranes for desalination / Kimura-Yen F., Hopfenberg H.B., Stannet V. // Reverse osmosis membrane research. – N. Y. London: Plenum Press. - 1972. – P. 177-203.
168. Первов А.Г. Влияние биологического загрязнения на работу обратноосмотических и ультрафильтрационных мембранных элементов / Первов А.Г., Андрианов А.П., Телитченко Э.А. // Критические технологии. Мембраны. – 2004. - №1. - С. 3-18.
169. Baker J.S. Biofouling in membrane systems / Baker J.S., Dudley L.Y. // Desalination. – 1998. – Vol. 118. – P. 81-90.

170. Gorenflo A. Nanofiltration of a German groundwater of high hardness and NOM content: performance and costs / Gorenflo A., Velfizquez-Padrm D., Frimreel F.H. // *Desalination*. – 2002. – Vol. 151. - P. 253-265.
171. Hrasch P. Biofouling of ultra- and nanofiltration membranes for drinking water treatment characterized by fluorescence in situ hybridization (FISH) / Hrasch P., Gorenflo A., Fuder C. et al // *Desalination*. - 2005. – Vol. 172. – P. 41-52.
172. Flemming H.C. Investigation on biofouling of reverse osmosis and ultrafiltration membranes. Part 2. Analisis and removal of surface films / Flemming H.C., Schaule G. // *Vom Wasser*. – 1989. – Vol. 73. – P. 287-301.
173. Pasmore M. Effects of ultrafiltration membrane surface properties on *Pseudomonas aeruginosa* biofilm initiation for the purpose of redusing biofouling / Pasmore M., Todd P. et al // *J. Membr. Sci.* – 2002. – Vol. 194. – P. 15-32.
174. M. Coto, S. C. Troughton, J. Duan, R. V. Kumar, T. W. Clyne, Development and assessment of photo-catalytic membranes for water purification using solar radiation, *Applied Surface Sci.* – 2018. – Vol.433. – P. 101-107.
175. Kennedy J.F. Cyclohexane triones, novel membrane-active antibacterial agents / Kennedy J.F., Ton H.C. // *Antimicrob. Agents Chemother.* – 1993. – Vol. 3. – P. 575-587.
176. Yu D.-G. Characterization and inhibitory effect of antibacterial PAN-based hollow fiber loaded with silver nitrate / Yu D.-G., Teng M.-Y., Chou W.-L. et al // *J. Membr. Sci.* – 2003. – Vol. 225. – P. 115-123.
177. V. Boonyaroj, C. Chiemchaisri, W. Chiemchaisri, K. Yamamoto, Enhanced biodegradation of phenolic compounds in landfill leachate by enriched nitrifying membrane bioreactor sludge, *J. Hazard. Mater. A* 323 (2017) 311-318.
178. Kanazawa A. Polymeric Phosphonium Salts as a Novel Class of Cationic Biocides. Immobilization of Phosphonium Salts by Surface Photografting and Antibacterial Activity of the Surface-Treated Polymer Films // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 1993. – Vol. 31. - P. 1467-1472.

179. Kanazawa A. Polymeric Phosphonium Salts as a Novel Class of Cationic Biocides. X. Antibacterial Activity of Filters Incorporating Phosphonium Biocides // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1994. – Vol. 54. – P. 1305-1319.
180. Алексеева Н.В. Различные методы иммобилизации бактерицидного препарата на полимерные матрицы / Алексеева Н. В., Давыдюк С.В., Евтушенко А.М. [и др] // *Ученые записки МИТХТ.* – 2004. - №10. – С. 8-12.
181. Гембицкий П.А. Полимерный биоцидный препарат полигексаметиленгуанидин / Гембицкий П.А., Воинцева И.И. - Запорожье: Полиграф, 1998. – 44 с.
182. Роговина С.З. Исследование целлюлозно-хитозановых смесей полученных в условиях сдвиговых деформаций / Роговина С.З., Аكوпова Т.А., Вихорева Г.А. [и др] // *Высокомолекулярные соединения. Сер. А.* – 2000. - Т.42, №1. - С. 10-15.
183. Tan S.C. The chitosan yield of Zygomycetes at their optimum harvesting time / Tan S.C., Tan T.K., Wong S.M. et al // *Carbohydr. Polym.* – 1996. – Vol. 30. – P. 239–242.
184. Papineau A.M. Antimicrobial effect of water-soluble chitosans with high hydrostatic pressure / Papineau A.M., Hoover D.G., Knorr D. et al // *Food Biotechnol.* – 1991. -№5. P. 45–57.
185. Sashiwa H. Chemically modified chitin and chitosan as biomaterials / Sashiwa H., Aiba S. // *Prog. Polym. Sci.* – 2004. – Vol. 29. – P. 887–908.
186. Krajewska B. Application of chitin- and chitosan-based materials for enzyme immobilizations: a review / Krajewska B. // *Enzyme and Microbial Technology.* – 2004. – Vol. 35. – P. 126–139.
187. Devlieghere F. Chitosan: antimicrobial activity, interactions with food components and applicability as a coating on fruit and vegetables / Devlieghere F., Vermeulen A., Debevere J. // *Food Microbiology.* – 2004. – Vol. 21. – P. 703–714.
188. Li Z. Study on antibacterial O-carboxymethylated chitozan/cellulose blend film from LiCl/N,N-dimethylacetamide solution / Li Z., Zhuang X.P., Liu X.F. et al // *Polymer.* – 2002. – Vol. 43. - P. 1541-1547.

189. Mi F.L. Asymmetric chitosan membranes prepared by dry/wet phase separation: a new type of wound dressing for controlled antibacterial release / Mi F.L., Wu Y.B., Shyu S.S. et al // *J. Membr. Sci.* – 2003. – Vol. 212. – P. 237-254.
190. C. Barth et al. Asymmetric polysulfone and polyethersulfone membranes: effects of thermodynamic conditions during formation on their performance// *J. Membr. Sci.* – 2000. – Vol. 169. – P. 287–299.
191. A New Polyethersulfone Microporous Membrane for Critical Filtrations and Diagnostics, a report by James S Johnson, Normal Flow Research and Development - Osmonics, Inc., 2002.
192. V. Kaiser. Membranes from polysulphone/ N,N-dimethylacetamide/Water system; structure and water flux / V. Kaiser, C. Stropni // *Acta Chim. Slov.* - 2000. – Vol. 47. – P. 205-213.
193. V. Kaiser. Polymeric membranes preparation by wet phase separation: mechanisms and elementary processes / V. Kaiser, C. Stropnik. // *Desalination.* – 2002. – Vol. 145 (1-3) . – P. 1-10.
194. M.-C. Yang. Ultrafiltration of Myoglobin using Surface-Sulfonated Polysulfone Hollow Fiber / M.-C. Yang, W.-C. Lin // *Journal of Polymer Research.* – 2002. - Vol. 9(1). – P. 61-67.
195. Young Tai-Horng. Effect of evaporation temperature on the formation of particulate membranes from crystalline polymers by dry-cast process / Young Tai-Horng, Huang Jhi-Hsien, Chuang Wen-Yuan. // *Eur. Polym. J.* - 2002. – Vol. 38 (1). - P. 63–72.
196. A. Rahimpour. Preparation of Polysulphone Ultrafiltration Membranes for Milk Concentration: Effect of Additives on Morphology and Performance / A. Rahimpour, S. Siavash Madaeni, J.Barzin // *Iranian Polym. J.* – 2005. – Vol. 14 (5). - P. 421-428.
197. H. A. Tsai. Effect of surfactant addition on the morphology and pervaporation performance of asymmetric polysulfone membranes / H. A. Tsai, L. D. Li, K. R. Lee et al // *J. Membr. Sci.* – 2003. – Vol. 176 (1). - P. 97-103.

198. W. R. Bowen. Polysulfone—sulfonated poly(ether ether) ketone blend membranes: systematic synthesis and characterisation / W. R. Bowen, T. A. Doneva, H.B. Yin. // *J. Membr. Sci.*— 2001. — Vol. 181. P. 253–263.
199. S. T. Kelly. Mechanisms for BSA fouling during microfiltration / S.T. Kelly, A. L. Zydney // *J. Membr. Sci.* — 1995. — Vol. 107 (1-2). — P. 115-127.
200. Kim Kyu-Jin. Performance evaluation of surface hydrophilized novel ultrafiltration membranes using aqueous proteins / Kim Kyu-Jin // *J. Membr. Sci.* — 1995. — Vol. 99 (3). — P. 149-162.
201. Asadollahi M, Bastani D, Musavi SA: Enhancement of surface properties and performance of reverse osmosis membranes after surface modification: a review. *Desalination.*— 2017. — Vol. 420. P. 330–383.
202. Chekli L, Phuntsho S, Kim JE, Kim J, Choi JY, Choi JS, Kim S, Kim JH, Hong S, Sohn J, Shon HK: A comprehensive review of hybrid forward osmosis systems: performance, applications and future prospects. *J Memb Sci.*— 2016. — Vol. 497. P. 430–449.
203. She Q, Wang R, Fane AG, Tang CY: Membrane fouling in osmotically driven membrane processes: a review. *J Memb Sci.*— 2016. — Vol. 499. P. 201–233.
204. Jiang S, Li Y, Ladewig BP: A review of reverse osmosis membrane fouling and control strategies. *Sci Total Environ.*— 2017. — Vol. 595. P. 567–583.
205. Kochkodan V, Hilal N: A comprehensive review on surface modified polymer membranes for biofouling mitigation. *Desalination.*— 2015. — Vol. 356. P. 187–207.
206. Ong CS, Goh PS, Lau WJ, Misdan N, Ismail AF: Nanomaterials for biofouling and scaling mitigation of thin film composite membrane: a review. *Desalination.*— 2016. — Vol. 393. P. 2–15.
207. Miller DJ, Dreyer DR, Bielawski CW, Paul DR, Freeman BD: Surface modification of water purification membranes. *Angew Chem Int Ed.*— 2017. — Vol. 56. P. 4662–4711.
208. Amirilargani M, Sadrzadeh M, Sudholter EJR, de Smet LCPM: Surface modification methods of organic solvent nanofiltration membranes. *Chem Eng J.*— 2016. — Vol. 289. P. 562–582.

209. Ayyavoo J, Nguyen TPN, Jun BM, Kim IC, Kwon YN: Protection of polymeric membranes with antifouling surfacing via surface modifications. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Asp.*– 2016. – Vol. 506. P. 190–201.
210. Misdan N, Ismail AF, Hilal N: Recent advances in the development of (bio)fouling resistant thin film composite membranes for desalination. *Desalination.*– 2016. – Vol. 380. P. 105–111.
211. Li X, Cai T, Amy GL, Chung TS: Cleaning strategies and membrane flux recovery on anti-fouling membranes for pressure retarded osmosis. *J Memb Sci* 2017, V. 522, P. 116-123.
212. Wang J, Wang Z, Liu Y, Wang J, Wang S: Surface modification of NF membrane with zwitterionic polymer to improve antibiofouling property. *J Memb Sci* 2016, 514:407-417.
213. Johnson D. Adhesion forces between humic acid functionalized colloidal probes and polymer membranes to assess fouling potential / Johnson D., Galiano F., Deowan S.A, Hoinkis J., Figoli A., Hilal N. // *J. Memb. Sci.* – 2015. V 484. – P. 35-46.
214. Li K. Control of natural organic matter fouling of ultrafiltration membrane by adsorption pretreatment: comparison of mesoporous adsorbent resin and powdered activated carbon / Li K., Liang H., Qu F., Shao S., Yu H., Han Z.-s., Du X., Li G. // *J. Memb. Sci.* – 2014. V 471. – P. 94-102.
215. Teow Y. Fouling behaviours of PVDF-TiO₂ mixed-matrix membrane applied to humic acid treatment/ Teow Y., Ooi B., Ahmad A. // *J. Water Process. Eng.* – 2017. V. 15. – P. 89-98.
216. Akbari A. Fabrication and study of fouling characteristics of HDPE/PEG grafted silica nanoparticles composite membrane for filtration of Humic acid / Akbari A., Yegani R., Pourabbas B., Behboudi A. // *Chem Eng Res Des.* – 2016. V. 109. – P. 282-296.
217. Kumar M. Preparation and characterization of low fouling novel hybrid ultrafiltration membranes based on the blends of GO– TiO₂ nanocomposite and polysulfone for humic acid removal / Kumar M., Gholamvand Z., Morrissey A., Nolan K., Ulbricht M., Lawler J. // *J. Memb. Sci.* – 2016. V. 506. – P. 38-49.

218. B. Ma, W. Yu, W.A. Jefferson, H. Liu, J. Qu. Modification of ultrafiltration membrane with nanoscale zerovalent iron layers for humic acid fouling reduction // *Water Res.* – 2105. V. 71. - P. 140-149.
219. A. Mehrparvar, A. Rahimpour. Surface modification of novel polyether sulfone amide (PESA) ultrafiltration membranes by grafting hydrophilic monomers. // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2015. V. 28. - P. 359-368.
220. H.M. Hegab, Y. Wimalasiri, M. Ginic-Markovic, L. Zou. Improving the fouling resistance of brackish water membranes via surface modification with graphene oxide functionalized chitosan // *Desalination.* – 2015. V. 365. – P. 99-107.
221. A. Mehrparvar, A. Rahimpour, M. Jahanshahi. Modified ultrafiltration membranes for humic acid removal / *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 45 (2014), pp. 275-282
222. Патент України на корисну модель № 22870, Гуанідинвмісні олігоетери як бактерицидні речовини / Вортман М.Я., Вакулюк П.В., Фуртат І.М., Лемешко В.М., Клименко Н.С., Бурбан А.Ф., Шевченко В.В. - 25.04.2007, Бюл. №5, 2007 р.
223. Патент України на корисну модель № 32599, Поліоксипропіленглікольгуанідин як бактерицидна речовина / Вортман М.Я., Вакулюк П.В., Фуртат І.М., Лемешко В.М., Клименко Н.С., Бурбан А.Ф., Шевченко В.В. - 26.05.2008, Бюл. №24, 2008 р.
224. Патент України на корисну модель № 38091, Олігоетергуанідиновий комплекс з металом як бактерицидна речовина / Вортман М.Я., Вакулюк П.В., Фуртат І.М., Лемешко В.М., Клименко Н.С., Бурбан А.Ф., Шевченко В.В. 25.12.2008, Бюл. №24, 2008 р.
225. 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.
226. Горобець А.В. Формування мембран із флуоровмісних полімерів / А.В. Горобець, П.В. Вакулюк, А.Ф.Бурбан, Бутенко К.В. // *Наукові записки. Хімічні науки і технології.* – 2007, Т. 66, С. 19-26.

227. 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.
228. 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. – 25.12.2008, Бюл. №24, 2008 р.
229. 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 рік.
230. Патент України на винахід № 84470. Спосіб отримання полісульфонові мембрани (Варіанти) / Босак В.З., Вакулюк П.В., Вортман М.Я., Бурбан А.Ф., Клименко Н.С., Шевченко В.В. – 27.10.2008, Бюл. № 20, 2008 р.
231. A. Mocanu, Antimicrobial properties of polysulfone membranes modified with carbon nanofibers and silver nanoparticles / E. Rusen, A. Diacon, G. Isopencu, G. Mustătea, R. Şomoghi, A. Dinescu / Materials Chemistry and Physics. - 2019. V. 223. – P. 39-45.
232. Босак, Володимир Зіновійович. Розробка методів отримання гідрофільних полісульфонових мембран із зарядженою поверхнею та бактерицидними властивостями: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.17.18 / Босак Володимир Зіновійович; Київський національний ун-т технологій та дизайну. - К., 2008. - 20 с.
233. Shasha Fenga. Progress and perspectives in PTFE membrane: Preparation, modification, and applications / Shasha Fenga, Zhaoxiang Zhonga, Yong Wanga, Weihong Xinga, Enrico Driolib // Journal of Membrane Science.– 2018. – Vol. 549. P. 332–349.

234. Y. Huang, Q. Huang, H. Liu, C. Zhang, Y. You, N. Li, C. Xiao, Preparation, characterization, and applications of electrospun ultrafine fibrous PTFE porous membranes, *J. Membr. Sci.*– 2017. – Vol. 523. P. 317–326.
235. H. Zhang, M. Liu, D. Sun, B. Li, P. Li, Evaluation of commercial PTFE membranes for desalination of brine water through vacuum membrane distillation, *Chem. Eng. Process.: Process Intensif.*– 2016. – Vol. 110. P. 52–63.
236. Горобець А.В. Технології одержання та властивості функціональних мембран на основі флуоровмісних полімерів : автореф. дис. канд. техн. наук : 05.17.18 / А.В. Горобець; Київ. нац. ун-т технологій та дизайну. - К., 2011. - 20 с.
237. Zhi-Kang X. First results of hemocompatible membranes fabricated from acrylonitrile copolymers containing sugar moieties / Zhi-Kang X., Qian Y., Rui-Qiang K., Jian W., Jian-Qin W. // *Journal of Membrane Science.* – 2004. – V. 243. – P. 195–202.
238. Потворова Н.В. Функціоналізовані поліакрилонітрильні композитні мембрани: автореферат дис. канд. хім. наук: 02.00.06 / Н.В. Потворова ; НАНУ Інститут хімії високомолекулярних сполук. - К., 2015. - 20 с.
239. S. Xue, C. Li, J. Li, H. Zhu, Y. Guo, A catechol-based biomimetic strategy combined with surface mineralization to enhance hydrophilicity and anti-fouling property of PTFE flat membrane, *J. Membr. Sci.* – 2017. – V. 524. – P. 409–418.
240. L. Upadhyaya. Chemical modification of membrane surface — overview / L. Upadhyaya, X. Qian // *Current Opinion in Chemical Engineering.* – 2018. – V.20. – P.13-18.
241. Вакулюк П.В. Бактерицидна активність олігоуретансемикарбазидів / Вакулюк П.В., Вортман М.Я., Клименко Н.С., Бурбан А.Ф., Брик М.Т., Шевченко В.В. // *Наукові записки НаУКМА. Хімічні науки і технології.* –2005, Т. 42, С.14-19.
242. 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. // 25.04.2007, Бюл. №5, 2007 р.

243. Бурбан А.Ф. Наукові основи технологій одержання заряджених полімерних мембран з антибактеріальними властивостями: автореф. дис. док. техн. наук: 05.17.18.: Київ. Київський національний університет технологій та дизайну, 2011. – 40 с.
244. 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. – 25.04.2007, Бюл. №5, 2007 р.
245. 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.
246. 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. – 25.04.2008, Бюл. №8, 2008 р.
247. 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. – 25.04.2008, Бюл. №8, 2008 р.
248. Коновалова В.В. Модифікування целюлозних мембран хітозаном та їх антимікробні властивості / Коновалова В.В., Побігай Г.А., Бурбан А.Ф., Брик М.Т. // Доп. НАН України. – 2005. - №11. – С. 134-139.
249. Fang, Y., Xu, Z.-K., & Wu, J. (2013). Surface Modification of Membranes. Encyclopedia of Membrane Science and Technology.
250. Мурланова Т.В. Трекові поліетилентерефталатні мембрани з антибактеріальними властивостями, технологія їх одержання та застосування у водопідготовці: автореф. дис. канд. техн. наук : 05.17.18 / Мурланова Тетяна Василівна ; Київ. нац. ун-т технологій та дизайну. - К., 2011. - 20 с.

251. Імобілізація 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.
252. 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.
253. Імобілізація хітозану на поверхні трекових мембран / Т.В. Мурланова, П.В. Вакулюк, В.В. Нижник // Доповіді НАН України. – 2008, Т. 12, – С. 126-129.
254. Патент України на корисну модель № 29307. Спосіб отримання бактерицидних поліетилентерефталатних мембран / Вакулюк П.В., Коновалова В.В., Бурбан А.Ф. – № 200709944; заявл. 05.09.2007; опубл. 10.01.2008, Бюл. № 1.
255. 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 р., Бюл. № 24, 2009 р.
256. 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.
257. Трекові мембрани з антибактеріальними властивостями / П.В. Вакулюк // Наукові записки НаУКМА. Хімічні науки і технології. – 2009. – Т. 92 – С. 32-36.
258. рН-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.
259. 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.

260. Modified track membranes with antibacterial properties / P. Vakuliuk, A. Burban, V. Konovalova, M. Bryk, M. Vortman, N. Klymenko, V. Shevchenko // *Desalination*. – 2009. – V. 235. Iss. 1-3, – P. 160-169. (Scopus)
261. 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)
262. Застосування математичного моделювання до вивчення динаміки антибактеріальних характеристик поліетилентерефталатних мембран / Т.В. Мурланова, П.В. Вакулук, В.І. Лаврик, В.В. Нижник // *Магістеріум. Хімічні науки і технології*. – 2010. – Т. 40– С. 26-27.
263. Трекові поліетилентерефталатні мембрани з антибактеріальними властивостями / П.В. Вакулук, М.Я. Вортман, І.М. Фуртат, А.Ф. Бурбан, Н.С. Клименко, В.В. Шевченко // *Полімерний журнал*. – 2008. – Т. 30, № 1. – С. 46-51.
264. 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.
265. Отримання заряджених полісульфонових ультрафільтраційних мембран та вивчення їх властивостей / В.З. Босак, П.В. Вакулук, А.Ф. Бурбан, Н.Г. Антонюк, С.Д. Ісаєв, В.І. Лаврик // *Доповіді НАН України*. – 2007. – № 8. – С. 127-132.
266. Заряджені полісульфонові ультрафільтраційні мембрани, сформовані в присутності іоногенних поверхнево-активних олігомерів / В.З. Босак, П.В. Вакулук, А.Ф. Бурбан, С.Д. Ісаєв, М.Я. Вортман, Н.С. Клименко, В.В. Шевченко // *Доповіді НАН України*. – 2007. – № 11, – С. 130-134.
267. Поверхневе модифікування полісульфонових ультрафільтраційних мембран катіонними біанкерними сполуками / В.З. Босак, П.В. Вакулук, 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.

268. 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).
269. Патент України на корисну модель № 29308. Спосіб отримання флуорвмісних мембран / Горобець А.Ф., Вакулюк П.В., Коновалова В.В., Бурбан А.Ф. – 10.01.2008, Бюл. №1, 2008 р.
270. 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. – 25.04.2008, Бюл. №8, 2008 р.
271. Модифікування поверхні флуоровмісних мембран поліоксипропіленглікольгуанідинієвими 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.
272. Флуоровмісні мембрани з антибактеріальними властивостями / А.В. Горобець, П.В. Вакулюк, А.Ф. Бурбан // *Доповіді НАН України*. – 2009. – №12. – С. 147-151.
273. 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.
274. 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.
275. 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).

276. Модифікування поверхні флуоровмісних мембран УФ-ініційованою прищепленою полімеризацією N-вінілпіролідону / А.В. Горобець, П.В. Вакулук, А.Ф. Бурбан // Полімерний журнал. – 2008. Т.30, №2. - С. 158 - 162.

277. Полиэдральные олигомерные силсесквиоксаны, содержащие олигомерный блок с концевыми ионогенными группами в органической оболочке / А.В. Шевчук, Н.С. Клименко, П.В. Вакулук, М.А. Гуменная, В.В. Шевченко // Полімерний журнал. – Т. 35, – 1, –2013, – С. 95-100.

278. 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.

279. Горобець А.В. Прищеплена полімеризація функціональних мономерів до поверхні озонованих флуоровмісних мембран / Горобець А. В., Вакулук П. В., Бурбан А. Ф. // Наукові записки. Хімічні науки і технології. – 2008, Т. 79, с. 29-34.

280. Імобілізація йоду на поверхні модифікованих N-вінілпіролідом поліакрилонітрильних мембран / Н.В. Потворова, П.В. Вакулук, І.М. Фуртат, А.Ф. Бурбан // Магістеріум. Хімічні науки. – 2013. – Вип. 51., С. 22-27.

281. Модифікування поверхні поліакрилонітрильних мембран УФ-ініційованою прищепленою полімеризацією функціональних мономерів / Н.В. Потворова, П.В. Вакулук, Н.М. Юхименко, А.Ф. Бурбан // Наукові записки НаУКМА. Хімічні науки та технології. –2014 – Т. 157., – С. 25-30.

282. Композиционные полиакрилонитрильные мембраны с антибактериальными свойствами / Н.В. Потворова, П.В. Вакулук, И.М. Фуртат, А.Ф. Бурбан // Мембраны и мембранные технологии. – 2013. – Т. 3, № 2 – С. 104-111. (РИНЦ).

283. Composite polyacrylonitrile membranes with antibacterial properties / N.V. Potvorova , P.V. Vakuliuk, I.M. Furtat, A.F. Burban // Petroleum Chemistry. – 2013. – 53, № 7. – P. 514–520. (Scopus).

284. 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).
285. 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.
286. 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 конференция 1-4 октября 2013 г.: сборник статей. – Владимир, Россия., 2013. – С. 138-139.
287. 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.
288. 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.
289. 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.
290. 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.

291. 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.

292. 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.

293. 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.

294. П.В. Вакулюк, «Композитні полімерні мембрани з підвищеною стійкістю до біоколоїдного забруднення» II-га Міжнародна науково-практична конференція «Водопостачання та водовідведення: проектування, будова, експлуатація, моніторинг», Львів, 18-20 жовтня 2017 року. – с.64-66.

295. 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.

ДОДАТКИ

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор
ТОВ «НВП «УКРОРГСИНТЕЗ»


С.І. Довгополий
«10» січня 2017р.



ЗАТВЕРДЖУЮ

Віце-президент з наукової
роботи та інформатизації
Національного університету
«Кієво-Могилянська академія»


П.О. Ярошенко
«11» січня 2017р.




ТИМЧАСОВИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ РЕГЛАМЕНТ

**На виготовлення експериментальної партії модифікованих
полімерних ультра- і мікрофільтраційних мембран**

РОЗРОБЛЕНО

Доцент кафедри хімії НаУКМА


П.В. Вакулук

Термін дії регламенту до
31.12.18 р.

ЗМІСТ

		Стор.																																		
		3																																		
Загальні відомості.....		3																																		
1. Характеристика готової продукції.....		4																																		
2. Характеристика реагентів і напівпродуктів.....		6																																		
3. Технологічна схема виробництва.....		9																																		
4. Основне устаткування.....		10																																		
5. Опис технологічного процесу і технологічної схеми.....		14																																		
6. Контроль виробництва та управління технологічним процесом.		20																																		
7. Матеріальний баланс.....		21																																		
8. Відходи виробництва, стічні води, викиди в атмосферу.....		21																																		
9. Безпечна експлуатація виробництва.....		22																																		
10. Перелік обов'язкових інструкцій.....		24																																		
11. Перелік виробничих інструкцій і лабораторних методик.....		24																																		
12. Перелік законів і підзаконних актів.....		24																																		
Додаток 1.....		26																																		
Підп. і дата																																				
Інг. № дубл.																																				
Взам. інв. №																																				
Підп і дата																																				
Інг. № орг.	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th>Зм.</th> <th>Арк</th> <th>№ докум.</th> <th>Підп.</th> <th>Дата</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Розроб.</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Перевірив</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Н.Контр.</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Затверд.</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	Зм.	Арк	№ докум.	Підп.	Дата	Розроб.					Перевірив					Н.Контр.					Затверд.					<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th colspan="3">Тимчасовий технологічний регламент на виготовлення експериментальної партії модифікованих полімерних ультра- і мікрофільтраційних мембран</th> </tr> <tr> <th>Літ.</th> <th>Аркуш</th> <th>Аркушів</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	Тимчасовий технологічний регламент на виготовлення експериментальної партії модифікованих полімерних ультра- і мікрофільтраційних мембран			Літ.	Аркуш	Аркушів			
Зм.	Арк	№ докум.	Підп.	Дата																																
Розроб.																																				
Перевірив																																				
Н.Контр.																																				
Затверд.																																				
Тимчасовий технологічний регламент на виготовлення експериментальної партії модифікованих полімерних ультра- і мікрофільтраційних мембран																																				
Літ.	Аркуш	Аркушів																																		

ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ

Цей технологічний регламент поширюється на модифіковані полімерні мембрани ультра- і мікрофільтраційного призначення для комплектації фільтраційних апаратів і установок, за допомогою яких здійснюється очищення води в системах господарсько-питного водопостачання, а також технологічних середовищ, фракціонування, розділення та концентрування речовин у харчовій, фармацевтичній та хімічній галузях промисловості.

Мембрани-основи для поверхневого модифікування та об'ємно-модифіковані мембрани виготовляли на основі таких полімерів: полісульфону, поліакрилонітрилу та кополімеру вініліденфлуориду та тетрафлуороетилену. Мембрани мають асиметричну пористу структуру і виготовлені у вигляді безперервного полотна.

В основі запропонованої технології використано спосіб формування плоских мембран методом інверсії фаз, виконаний у такій послідовності: розчинення полімеру; вакуумне фільтрування розчину полімеру; дегазація розчину полімеру; нанесення формувального розчину на барабан за допомогою формувального ножа (фільєри); часткове випаровування розчинника з поверхні нанесеного полімерного шару; занурення 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 полотна (за необхідності); обробка полотна імпрегнуючим агентом; висушування полотна; контроль якості і пакування мембран.

Регламент розроблено за результатами досліджень, що виконуються в Центрі мембранних досліджень Національного університету «Києво-Могилянська академія».

1. ХАРАКТЕРИСТИКА ГОТОВОЇ ПРОДУКЦІЇ

Готовою продукцією виробництва є полімерні мембрани, які повинні відповідати таким показникам:

мембрани-основи:

полісульфонові (ПС):

- продуктивність за дистильованою водою (за умов: $P = 0,1$ МПа і $t = 25$ °С), 263 ± 20 л/м²год.;
- коефіцієнт затримання, $R_{\text{ПЕГ35000}} = 63 \pm 2$ %;

поліакрилонітрилові (ПАН):

- продуктивність за дистильованою водою (за умов: $P = 0,1$ МПа і $t = 25$ °С), 177 ± 20 л/м²год.;
- коефіцієнт затримання, $R_{\text{ПЕГ35000}} = 11 \pm 2$ %;

з кополімеру вініліденфлуориду та тетрафлуороетилену (ВДФ–ТФЕ):

- продуктивність за дистильованою водою (за умов: $P = 0,1$ МПа і $t = 25$ °С), 160 ± 20 л/м²год.;
- коефіцієнт затримання, $R_{\text{ПЕГ35000}} = 40 \pm 2$ %;

модифіковані мембрани:

полісульфонові:

- продуктивність за дистильованою водою (за умов: $P = 0,1$ МПа і $t = 25$ °С), 457 ± 20 л/м²год.;
- коефіцієнт затримання, $R_{\text{ПЕГ35000}} = 73 \pm 2$ %;

поліакрилонітрилові;

- продуктивність за дистильованою водою (за умов: $P = 0,1$ МПа і $t = 25$ °С), 480 ± 20 л/м²год.;
- коефіцієнт затримання, $R_{\text{ПЕГ35000}} = 30 \pm 2$ %;

з кополімеру вініліденфлуориду та тетрафлуороетилену:

- продуктивність за дистильованою водою (за умов: $P = 0,1$ МПа і $t = 25$ °С), 520 ± 20 л/м²год.;

- коефіцієнт затримання, $R_{\text{ПЕГ35000}} = 60 \pm 2 \%$.

Мембрана є хімічно інертною речовиною, непальна, вибухобезпечна, не містить і не виділяє отруйних, шкідливих речовин у процесі експлуатації і зберігання.

Пласка полімерна мембрана має систему наскрізних пор, через які здійснюється селективне перенесення компонентів суміші, що розділяється.

Мембрани у вигляді полотна, змотують у сувій на паперовий патрон, довжина якого визначається маркою фільтроелемента, для якого виготовляється ця партія мембран.

Кожен сувій пакується у поліетиленову плівку, стики плівки заварюються. Пакет із сувоями укладається в коробки з гофрованого картону.

Маркування:

на етикетці має бути вказано:

- а) найменування підприємства-виробника або його товарний знак;
- б) найменування продукції і ТУ;
- в) площа фільтрувальної поверхні;
- г) номер пакувальника;
- д) адреса підприємства-виробника;
- е) напис "Зроблено в Україні";
- ж) дата виготовлення (місяць, рік).

Зберігання за температури від 5 до 40°C у захищеному від світла місці. Не допускається заморожування мембран. Термін зберігання – 2 роки.

Мембрана є білою або слабко забарвленою плівкою, що немає сторонніх механічних включень. Поверхня має бути гладкою, без тріщин, зморшок і складок.

2. ХАРАКТЕРИСТИКА РЕАГЕНТІВ І НАПІВПРОДУКТІВ

Полісульфон (ПС) марки UDEL-3500 (Solvay Advanced Polymers), що має такі характеристики: густина – $1,25 \text{ г/см}^3$, температура склування – $190 \text{ }^\circ\text{C}$; відносне видовження – 50-100 %, модуль пружності при розтягу – 2480 МПа, межа вимушеної еластичності – 75 МПа. Нелеткий, непальний, вибухобезпечний. Упакований в поліетиленові мішки вагою по 25 кг. Мішки зберігаються в сухих закритих приміщеннях за температури не нижче $5 \text{ }^\circ\text{C}$.

Поліакрилонітрил (ПАН) з молекулярною масою 40 000 (кополімер акрилонітрила з метил акрилатом (ТУ 2216-202-00209556-2009) (відношення 96:4), ОАО «ВНПСВ», Росія). Аморфна речовина білого кольору, питома густина $1,14\text{-}1,15 \text{ г/см}^3$. Не розм'якшується до $220\text{-}230 \text{ }^\circ\text{C}$, а плавиться за $319 \text{ }^\circ\text{C}$. Всмоктує вологу в обсягах 1-2 %. Леткий, непальний, вибухобезпечний. Упакований в поліетиленові мішки вагою по 10 кг. Мішки зберігаються в сухих закритих приміщеннях за температури не нижче $5 \text{ }^\circ\text{C}$.

Кополімер вініліденфлуориду та тетрафлуороетилену (ВДФ-ТФЕ) марки Ф-42Л (НПО „Пластполимер”, Росія, ГОСТ 25428-82), що має такі характеристики: густина – $1900\text{-}2000 \text{ кг/м}^3$; масова частка води – не більше 0,05%; міцність при розриві – 41 МПа (420 кгс/см^2); відносне розтягування при розриві – 470 %; відношення в'язкостей 1%-го розчину полімеру в ацетоні до ацетону – 2,5-3,7; термостабільність (втрата маси) за температури 300°C – не більше 0,3 %; температура плавлення – $150\text{-}160 \text{ }^\circ\text{C}$; температура деструкції – $360 \text{ }^\circ\text{C}$. Стійкий до дії кислот, лугів, палив, олій. Леткий, непальний, вибухобезпечний. Упакований в поліетиленові мішки вагою по 10 кг. Мішки зберігаються в сухих закритих приміщеннях за температури не нижче $5 \text{ }^\circ\text{C}$.

Допускається використання інших марок полімерів, а також відходів полімерних виробництв, що мають аналогічні характеристики.

Диметилацетамід (ДМАА) безбарвна гігроскопічна рідина зі слабким запахом, вміст – не менше 99,0 %, молярна маса – 87,12 г/моль, густина – 0,9366 г/см³, температура кипіння – 165,5 °С, температура спалаху – 70 °С. Обмежено леткий. Токсичний, ГДК робочої зони – 1 мг/м³. Пальна рідина. Допускається зберігання в закупорених поліетиленових каністрах у кількостях 3,5 л, що відповідають потребі на одну робочу зміну.

Диметилформамід (ДМФА) безбарвна прозора рідина дещо в'язкої консистенції зі слабким запахом, вміст – не менше 99,0 %, молярна маса – 73,09 г/моль, густина – 0,9448 г/см³, температура кипіння – 153 °С, температура спалаху – 59 °С. ГДК робочої зони – 10 мг/м³. Пальна рідина. Допускається зберігання в закупорених поліетиленових каністрах у кількостях 3,5 л, що відповідають потребі на одну робочу зміну.

Ацетон (А) летка безбарвна рідина з характерним запахом; молярна маса – 58,079 г/моль, температура кипіння – 56,5 °С; густина – 0,79705 кг/м³, температура кипіння – 56,5 °С, температура спалаху – 17 °С. ГДК робочої зони – 200 мг/м³. Пальна рідина. Допускається зберігання в закупорених поліетиленових каністрах 3,5 л, що відповідають потребі на одну робочу зміну.

Поліетиленгліколь (ПЕГ) з молекулярною масою 400 ("LOVA FEINCHEMIE", Австрія) використовується як пороутворювач. Густа безбарвна рідина, без запаху. Зберігається у пластикових банках об'ємом 1 л. Норма зберігання – 1 л, потреба на одну робочу зміну.

Гліцерин (1,2,3-пропантріол) в'язка безбарвна гігроскопічна рідина без запаху, молекулярна маса – 92,09 г/моль; температура плавлення – 17,8 °С, температура кипіння – 290 °С; густина – 1,261 кг/м³. Зберігається

у пластикових банках об'ємом 1 л. Норма зберігання – 1 л, потреба на одну робочу зміну.

Олігоетер гуанідиновий комплекс купруму(II) (ОЕГК-Cu) (NHC(NH₂)=NH₂⁺Cl⁻ + Cu), модифікувальний агент для надання мембрані функціональних властивостей.

Формувальний розчин – це полімерна суміш чітко встановленого складу згідно з рецептурою, гігроскопічна рідина жовтого кольору з характерним запахом розчинника. Під час контакту з водою розкладається на тверду (насичену полімером) і рідку фази. Формувальний розчин згідно з рецептурою готують на стадіях 1-3 (див. технологічну схему рис. 1).

Рецептура формувального розчину для полісульфонових мембран-основ:

- вміст полімеру ПС, % мас: 22
- вміст пороутворювача ПЕГ, % мас: 18
- вміст розчинника ДМАА, % мас: 60

Формувальний розчин важкопальний, вибухонебезпечний.

Рецептура формувального розчину для поліакрилонітрилових мембран-основ:

- вміст полімеру ПАН, % мас: 14
- вміст розчинника ДМФА, % мас: 86

Формувальний розчин важкопальний, вибухонебезпечний.

Рецептура формувального розчину для мембран-основ із кополімеру вініліденфлуориду та тетрафлуороетилену:

- вміст полімеру ВДФ–ТФЕ, % мас: 14
- вміст розчинника ДМФА, % мас: 43
- вміст розчинника А, % мас: 43

Формувальний розчин важкопальний, вибухонебезпечний.

Рецептура формувального розчину для модифікованих полісульфонових мембран:

- вміст полімеру ПС, % мас: 22
- вміст пороутворювача ПЕГ, % мас: 18
- вміст розчинника ДМАА, % мас: 59
- вміст модифікатора ОЕГК-Су, % мас: 1

Формувальний розчин важкопальний, вибухонебезпечний.

Рецептура формувального розчину для модифікованих поліакрилонітрилових мембран:

- вміст полімеру ПАН, % мас: 14
- вміст розчинника ДМФА, % мас: 85
- вміст модифікатора ОЕГК-Су, % мас: 1

Формувальний розчин важкопальний, вибухонебезпечний.

Рецептура формувального розчину для модифікованих ВДФ–ТФЕ мембран:

- вміст полімеру ВДФ–ТФЕ, % мас: 14
- вміст розчинника ДМФА, % мас: 42,5
- вміст розчинника А, % мас: 42,5
- вміст модифікатора ОЕГК-Су, % мас: 1

Формувальний розчин важкопальний, вибухонебезпечний.

Розчин-осаджувач – спеціально підготовлена пом'якшена вода, термостатується до необхідної температури впродовж усього процесу осадження.

3. ТЕХНОЛОГІЧНА СХЕМА ВИРОБНИЦТВА

Основні стадії технологічної схеми виробництва мембран наведено в додатку 1.

- розчинення полімеру (1-5);
- підготовка розчину до формування (6-8);

- формування первинної мембрани (9, 10);
- осадження (коагуляція) полімеру (11);
- відмивання мембрани від залишкового розчинника (12);
- гідротермічна обробка мембранного полотна (за необхідності) (13);
- обробка полотна імпрегнуючим агентом (14);
- висушування (15);
- контроль якості, різання і намотування полотна мембрани в сувій, пакування мембрани (16-17).

4. ОСНОВНЕ УСТАТКУВАННЯ

Таблиця 4.1.

Основне устаткування

Найменування	Кількість одиниць	Матеріал робочої зони	Технічна характеристика
1	2	3	4
Змішувач формуального розчину	1	Сталь X18H9T	Ємність об'ємом 7 л (D = 200 мм, H = 280 мм) з герметичною верхньою покриттям, забезпечена зовнішньою нагрівальною водяною сорочкою, підключеною до термостата; завантаження вручну через завантажувальний фланець; вивантаження під тиском стисненого повітря, через нижній фланець; мішалка з електроприводом (220 В, 0,55 кВт, 1360 об./хв.)

1	2	3	4
Бак для формувального розчину	1	Сталь X18H9T	Ємність, місткістю 7 л (D = 180 мм, Н = 260 мм) з герметичною верхньою пікришкою, що забезпечена зовнішньою нагрівальною водяною сорочкою, яка підключена до термостата; завантаження вручну; вивантаження під тиском стиснутого повітря через нижній патрубок.
Осаджувальна ванна	1	Сталь X18H9T	Теплоізольована ємність 450 x 450 x 450 мм забезпечена зовнішньою нагрівальною сорочкою, яка підключена до термостату, а також бічним відведенням для контролю рівня рідини; Завантаження з водогону через фільтри пом'якшування і водонагрівач.
Промивна ванна	3	Сталь X18H9T	Ємність 450 x 450 x 450 мм з нижньою подачею, з верхнім і нижнім зливом; завантаження з водогону через фільтри грубого очищення води; злив самопливом.

1	2	3	4
Імпрегнувальна ванна	1	Сталь X18H9T	Ємність розміром 350 x 90 x 90 мм.
Формувальний ніж (фільтера)	1	Титан	Складається з титанового формувального ножа (фільтери), під'єднаної до бака з формувальним розчином. Теплообмінник і комунікації теплоізольовані. Формувальний розчин подається на фільтеру з бака під дією стиснутого повітря.
Барабан для формування первинної мембрани	1	Нержав. сталь, тефлон	Ширина – 500 мм; Діаметр – 500 мм; Швидкість обертання – 0,5-5 об./хв.
Апарат для намотування полотнища	1	Сталь X18H9T	Апарат складається зі станини (500x300x300 мм), барабана (D = 450 мм, H = 120 мм), електродвигуна (220 В, 60 Вт) і редуктора (швидкість обертання – 20 об./хв.).
Пристрій для сушіння полотнища мембрани	1		Складається з валу (D=450 мм, H=120 мм), електродвигуна (220 В, 60 Вт) і редуктора (швидкість обертання – 10 об./хв.) на вал подається полотнище мембрани і обдувається теплим повітрям.

1	2	3	4
Фільтр формувального розчину	1	Сталь X18Н9Т, нетканый поліпропілен	Розбірна конструкція, що складається з двох фланців, $D = 190$ мм, $H = 200$ мм, дренажної сітки, кільцевої гумової прокладки та фільтрувального матеріалу. Фільтр кріпиться на нижній патрубок змішувача формувального розчину.
Фільтр для пом'якшування води	1		Складається з колони з йонообмінною смолою, ємності для регенерувального розчину, блоку керування, патрубків, що підводять і відводять воду.
Компресор	1		Безмастильний компресор OL 180 (Євросоюз), $W = 1,1$ кВт, $P = 0,8$ МПа.
Компресор	1		Безмастильний компресор OL 230, $W = 1,5$ кВт, $P = 0,8$ МПа.
Редуктор повітряний	1	Нержав. сталь	Редуктор керування тиском в діапазоні 0,1-0,3 МПа
Насос	1		Насос вакуумний мембранний НВМ-1,5, залишковий тиск – 50 мм рт.ст., продуктивність – 1,5 м ³ /год.

1	2	3	4
Насос водяний	1	Нерж. сталь	НЦ-0,5, W = 0,25 квт; продуктивність – 0,5 м ³ /год.
Термостат	1	Сталь 12X18H10T	Термостат рідинний ТЖ- ТС- 01/12-150, діапазон температур від 10 до 150 °С, точність регулювання ±1 °С. об'єм ванни – 12 л, живлення – 220 В, потужність – 2 кВт.
Термостат	2	Сталь 12X18H10T	Ультратермостат U-7, діапазон температур від 0 до +160 °С, точність регулювання ± 0,2 °С, об'єм ванни – 10 л, живлення – 220 В, потужність – 1,9 кВт.
Водонагрівач	1	Нерж. сталь	Водонагрівач електричний ТЕРМЕКС RZL80-VS (220 В, 2 кВт, 80 л).
Перегонний куб	1	Емаль	Емальований збірник з водяною сорочкою і V = 160 л.
Парогенератор	1	Сталь	Продуктивність за паром – 5 кг/год., потужність – 8 кВт.

5. ОПИС ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ І ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СХЕМИ

У технології використано спосіб формування плоских полімерних мембран методом інверсії фаз. Процес формування мембрани здійснюють за дві стадії. На першій стадії готують формувальний розчин, що містить

полімер як матеріал для виготовлення мембрани, розчинник, пороутворювач (за необхідності) і модифікувальний агент (за необхідності). На другій стадії формувальний розчин за допомогою формувального ножа (фільтри) наносять на барабан і занурюють у ванну з осаджувачем, де полімерний розчин розділяється на фази і утворюється пористе полімерне полотнище, яке далі подається у промивну ванну. Під час промивання розчинник і пороутворювач з тіла мембрани повністю вимиваються у промивний розчин. Внаслідок затвердіння полімеру утворюється асиметрична пориста структура з тонким щільним шаром на поверхні, який і надає мембрані розділювальні властивості. Більш рихлий нижній шар забезпечує необхідний рівень гідравлічної проникності і міцності мембрани. Варіюючи склад формувального розчину, можна одержати мембрани із заданими властивостями. Для надання мембранам заряджених і гідрофільних властивостей їх об'ємно модифікували додаючи у формувальний розчин модифікувальний агент.

Підготовка устаткування

На цій стадії здійснюють огляд і підготовку усього технологічного устаткування для забезпечення необхідних умов виробництва і безпеки працівників. Підготовку здійснюють 1 раз в зміну перед запуском установки. Операції підготовки: механічно очищають усі ємності устаткування за допомогою миючих засобів і гарячої води; змішувач формувального розчину та бак для формувального розчину додатково ополіскують дистильованою водою і висушують; імпрегнуювальну ванну не менше 1 разу в тиждень очищають, промиваючи гарячою водою, ополіскують дистильованою водою і заповнюють свіжим імпрегнуючим розчином. Змішувач і бак для формувального розчину закривають п'окришками. У фільтр поміщають фільтрувальний матеріал затискають у фланцях за допомогою болтів і монтують вхідний фланець фільтру до

нижнього фланця змішувача. Усі з'єднання герметизують за допомогою гумових прокладок і фіксують затискачами.

Норми технологічного процесу

Технічні характеристики установки для формування полімерних мембран:

- ширина полотна – 250-420 мм;
- продуктивність формування мембранного полотна 20-40 п.м./год.;
- діапазон робочих температур:
 - в фільтері 20-80 °С;
 - в осаджувальній ванні 10-60 °С;
 - в промивних ваннах 10-60 °С;
 - у відділенні сушіння 60-120 °С;
- встановлена потужність 6,5 кВт.

Таблиця 5.1.

Норми технологічного процесу

Найменування стадії	Необхідне устаткування	Найменування роботи	Параметри технологічного процесу
1	2	3	4
1. Приготування формувального розчину	Ваги; дозатори для рідких компонентів; змішувач; мішалка; фільтр; вакуумний насос	Зважування реагентів; дозування рідких компонентів; завантаження усіх компонентів у змішувач; змішування	Об'єм розчину – 5 л; тривалість – 3 год. ; швидкість – 320 об. / хв. ; діапазон температур – 20-70 °С; діапазон тисків при фільтрації – 0,1-0,6 МПа; дегазацію під вакуумом при залишковому тиску – 40 мм рт. ст.

1	2	3	4
2. Формування мембран	Фільера		Шар – 100 - 300 мкм
3. Осадження полімерного розчину	ванна	коагуляція	Температура осаджувальної ванни – 5-30 °С; швидкість руху плівки, що формується – 1-5 об. / хв.
4. Відмивання мембран	ванна	відмивання	Температура осаджувальної ванни – 5 - 30 °С;
5. Гідротермічна обробка мембранного полотна (за необхідності)	ванна		Тривалість – 1 - 10 хв; Температура – 40 - 70 °С
6. Обробка полотна імпрегнуючим агентом	ванна		Тривалість – 1 - 10 хв; розчин гліцерину – 3 %
7. Висушування полотна	барабан		Температура – 60 - 120 °С Тривалість – 5 - 30 хв;
8. Контроль якості і пакування мембран	дефектоскоп	Нарізування Намотування Пакування	Ширина готового полотна – 250 - 420 мм.

Приготування формувального розчину

Формувальний розчин готують згідно з наведеною вище рецептурою. Вмикають термостат і нагрівають воду до 70°C протягом 20 хв., подають її у водяну сорочку змішувача та прогрівають змішувач формувального розчину. На вагах зважують необхідну кількість реагентів. Компоненти завантажують у змішувач формувального розчину. Завантажувальний фланець закривають за допомогою накидної гайки для уникнення потрапляння вологи з повітря в розчин. Розчин готують протягом 3 год за температури 50 °С, безперервно перемішуючи.

Фільтрування формувального розчину

До патрубка на верхньому фланці змішувача під'єднують шланг компресора і подають стиснене повітря. Час фільтрування 30 хв. Далі протягом 30 хв. здійснюють дегазацію відфільтрованого розчину без доступу вологи повітря.

Формування мембран

Формувальний розчин подається у формувальний ніж (фільтеру) і безперервно наноситься на рухомий барабан шаром заданої товщини та витримується на повітрі для часткового видалення розчинника (час витримки на повітрі залежить від швидкості обертання барабану).

Осадження полімерного розчину

Після часткового випаровування розчинника барабан з шаром полімеру на поверхні занурюється в осаджувальну ванну, і далі за допомогою системи валків сформоване полотнище подається в каскадні промивні ванни.

Відмивання мембрани

Первинне відмивання отриманої пласкої мембрани у вигляді полотнища здійснюють у промивних ваннах дистильованою водою у

непроточному режимі. Повнота відмивання залежать від структури мембрани, чим щільніша мембрана, тим довше її відмивають.

У разі необхідності в останній промивній ванні полотнище може піддаватися гідротермічній обробці. Після промивання розчин видаляється через нижній злив ванни і подається на рекуперацію.

Відокремленою частиною установки є блок водопідготовки.

Імпрегнавання і висушування

Щоб уникнути незворотної усадки, полотнище мембрани імпрегнують – обробляють рідинами з низькою леткістю, наприклад гліцерином, який після висушування залишається у мембрані заповнюючи пори. Сушать мембрани гарячим повітрям.

Контроль якості й пакування мембран. Завершальними етапами формування мембранного полотнища є контроль якості, обрізання країв і пакування. За допомогою дефектоскопа здійснюють візуальний контроль поверхні мембранного полотнища з метою виявлення дефектів, неоднорідностей тощо. Одночасно відмірюється фіксується кількості погонних метрів полотнища мембрани. У верхній частині дефектоскопа між валками встановлені обертові дискові ножі, що обрізають краї полотнища. Ширина готового полотнища – 250 - 420 мм. За потреби полотнище може бути розрізане додатково встановленими ножами на смуги заданої ширини. Після цих операцій полотнище мембрани змотується у сувій на паперові патрони і пакується в поліетиленову плівку.

Блок водопідготовки.

Отримання високоякісних мембранних матеріалів передбачає досить жорсткі вимоги до якості води, що надходить на агрегат для формування мембран. Зокрема, для осаджувальної ванни вода повинна бути повністю очищена від механічних домішок і дегазована. Потрапляння мікрочастинок або бульбашок повітря у формувальний розчин

недопустиме. У разі, якщо технологією передбачається регенерація і рецикл розчинників з осаджувальної ванни (й інших рідких компонентів формувального розчину) вода для осаджувальної ванни повинна бути дейонізована.

Після формування мембранного полотна в осаджувальній ванні вимоги до якості води на вміст механічних частинок і бульбашок повітря менш жорсткі, але для фінішних промивних ванн вода повинна бути пом'якшеною. Тому вода, яка подається на установку, розділена на три незалежних потоки за ступенем очищення:

потік (I) - фільтр тонкого очищення від механічних і колоїдних частинок
 ⇒ (система дейонізації) ⇒ дегазатор ⇒ осаджувальна ванна;

потік (II) - фільтр тонкого очищення від механічних і колоїдних частинок
 ⇒ перший блок ванн каскадної промивки;

потік (III) - фільтр тонкого очищення від механічних і колоїдних частинок
 ⇒ зворотньоосматична установка або дистиллятор ⇒ фінішний блок промивки.

6. КОНТРОЛЬ ВИРОБНИЦТВА ТА УПРАВЛІННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИМ ПРОЦЕСОМ

Таблиця 6.1.

Контроль процесу виробництва мембран

	Операція	Періодичність контролю	Контрольований параметр
1	Контроль якості вхідних реагентів	Кожна партія	Чистота
2	Приготування формувального розчину	Кожна партія	В'язкість
3	Приготування осаджувального розчину	Кожна партія	Якість підготовки води
4	Формування	Кожна партія	Товщина шару
5	Імпрегнування	Кожна партія	Склад розчину
6	Висушування	Кожна партія	температура

7. МАТЕРІАЛЬНИЙ БАЛАНС

Таблиця 7.1.

Коефіцієнти технологічних втрат на стадіях технологічного процесу

№ з/п	Стадія процесу	Коефіцієнт технологічних втрат
1	Приготування формувального розчину	0,01
2	Формування	0,01
3	Пакування	0,02

8. ВІДХОДИ ВИРОБНИЦТВА, СТІЧНІ ВОДИ, ВИКИДИ В АТМОСФЕРУ

У процесі формування пласких мембран протягом робочої зміни утворюються такі відходи:

тверді відходи

- обрізки мембран, брак;
- паперові відходи (упаковка, відпрацьований фільтрувальний матеріал, побутові відходи);

Тверді відходи в незначній кількості, безпечні, не виділяють шкідливих речовин і утилізуються в кінці зміни разом з побутовими відходами підприємства.

рідкі відходи

У процесі формування пласких мембран протягом робочої зміни утворюються такі рідкі відходи:

- вода з осаджувальної ванни – 1 м³ (додаток 1, операція 11);
- вода після промивання мембран у каскадних ваннах – 3 м³ (додаток 1, операція 12);

Вода з осаджувальної ванни подається на рекуперацію основних реагентів (додаток 1, операція 18);

Води після промивання мембран у каскадних ваннах містить шкідливі речовини в слідових кількостях (менше 0,1 мг/л) і зливається в каналізацію без очищення.

Пило- і газоповітряні викиди

У процесі формування мембран пилові викиди відсутні.

Під час завантаження реагентів для підготовки формувального розчину можливе виділення слідів випарів. З урахуванням короткотривалості операції завантаження (10 хв.), повітряні викиди можуть містити сліди випарів розчинника на рівні 20 % від ГДК робочої зони, які надходять в загальну витяжну систему приміщень без очищення.

9. БЕЗПЕЧНА ЕКСПЛУАТАЦІЯ ВИРОБНИЦТВА

У розділі наведено перелік заходів необхідних для забезпечення безпеки виробництва та оптимальних санітарно-гігієнічних умов праці робітників.

Основні правила техніки безпеки під час здійснення технологічного процесу

Під час здійснення процесу формування мембран необхідно дотримуватися таких основних правил безпеки:

- допускати до самостійної роботи тільки осіб, які досягли 18 років, пройшли медичний огляд, навчання, перевірку знань з техніки безпеки, інструктаж, в тому числі щодо роботи зі шкідливими і небезпечними речовинами;

- зі шкідливими і небезпечними речовинами треба працювати в індивідуальних засобах захисту (фартух, рукавички, респіратор марки ...) з включеною вентиляцією;

- щоб уникнути отруєнь постійно стежити за герметичністю обладнання, за роботою припливно-витяжної вентиляції.

- дотримуватися правил особистої гігієни;

- усе електротехнічне обладнання повинно бути заземлене;
 - робоче місце необхідно утримувати в чистоті і порядку;
 - робочі приміщення повинні бути забезпечені первинними засобами пожежогасіння (вогнегасник, вода, пісок тощо);
- усі засоби пожежогасіння повинні бути справними і перебувати у встановлених місцях.

ЗАБОРОНЯЄТЬСЯ:

- куріння і застосування відкритого вогню в робочих приміщеннях;
- перебування працівників, які не мають відповідного допуску, в приміщенні;
- експлуатація несправного обладнання або контрольно-вимірювальних приладів і автоматизації;
- експлуатація обладнання без захисного заземлення або з несправним заземленням;
- ремонт обладнання у робочому режимі;
- робота зі знятими або несправними огороженнями обертових частин обладнання.

Категорія вибухонебезпечності та пожежної небезпеки приміщень

У робочих приміщеннях, де здійснюється технологічний процес і використовують пальні рідини (ПР) з такими нормами зберігання л/за зміну:

- ДМАА – 3,5 л;
- ДМФА – 3,5 л;
- А – 3,5 л;

10. ПЕРЕЛІК ОБОВ'ЯЗКОВИХ ІНСТРУКЦІЙ

Інструкція з техніки безпеки при роботі в хімічних лабораторіях

Інструкція з охорони праці та техніки безпеки при роботі з розчинниками

Інструкція з охорони праці при роботі на електроустановках (електроприладах) з напругою до 1000 В.

Інструкція з охорони праці при роботі з ЛЗР

Інструкція про заходи пожежної безпеки

Інструкція з охорони праці при роботі з кислотами і лугами

11. ПЕРЕЛІК ВИРОБНИЧИХ ІНСТРУКЦІЙ І ЛАБОРАТОРНИХ МЕТОДИК

Методика визначення дефектності і міцності мембран

Методика визначення гідравлічної проникності і номінальної молекулярно-масової межі затримання мембран.

12. ПЕРЕЛІК ЗАКОНІВ І ПІДЗАКОННИХ АКТІВ

1. Закон України "Про об'єкти підвищеної небезпеки";
2. Закон України "Про охорону праці";
3. Закон України "Про охорону навколишнього природного середовища";
4. НПАОП 0.00-1.07-94. Правила будови і безпечної експлуатації посудин, що працюють під тиском;
5. НПАОП 0.00-1.81-18 Правила охорони праці під час експлуатації обладнання, що працює під тиском;
6. НПАОП 0.00-1.29-97 Правила захисту від статичної електрики;
7. НПАОП 0.00-1.41-88 Загальні правила вибухобезпеки для вибухопожежонебезпечних хімічних, нафтохімічних і нафтопереробних виробництв;
8. НПАОП 0.00-4.33-99 Положення про розроблення планів локалізації і ліквідації аварійних ситуацій і аварій;
9. НПАОП 40.1-1.32-01 Правила будови електроустановок. Електроустаткування спеціальних установок;
10. НАПБ А. 01.001-04 Правила пожежної безпеки в Україні;

11. Правил будови електроустановок. Електрообладнання спеціальних установок (ДНАОП 0.00-1.32-01);

12. Про ідентифікацію і декларування безпеки об'єктів підвищеної небезпеки (Постанова КМУ від 11.07.2002р. №956);

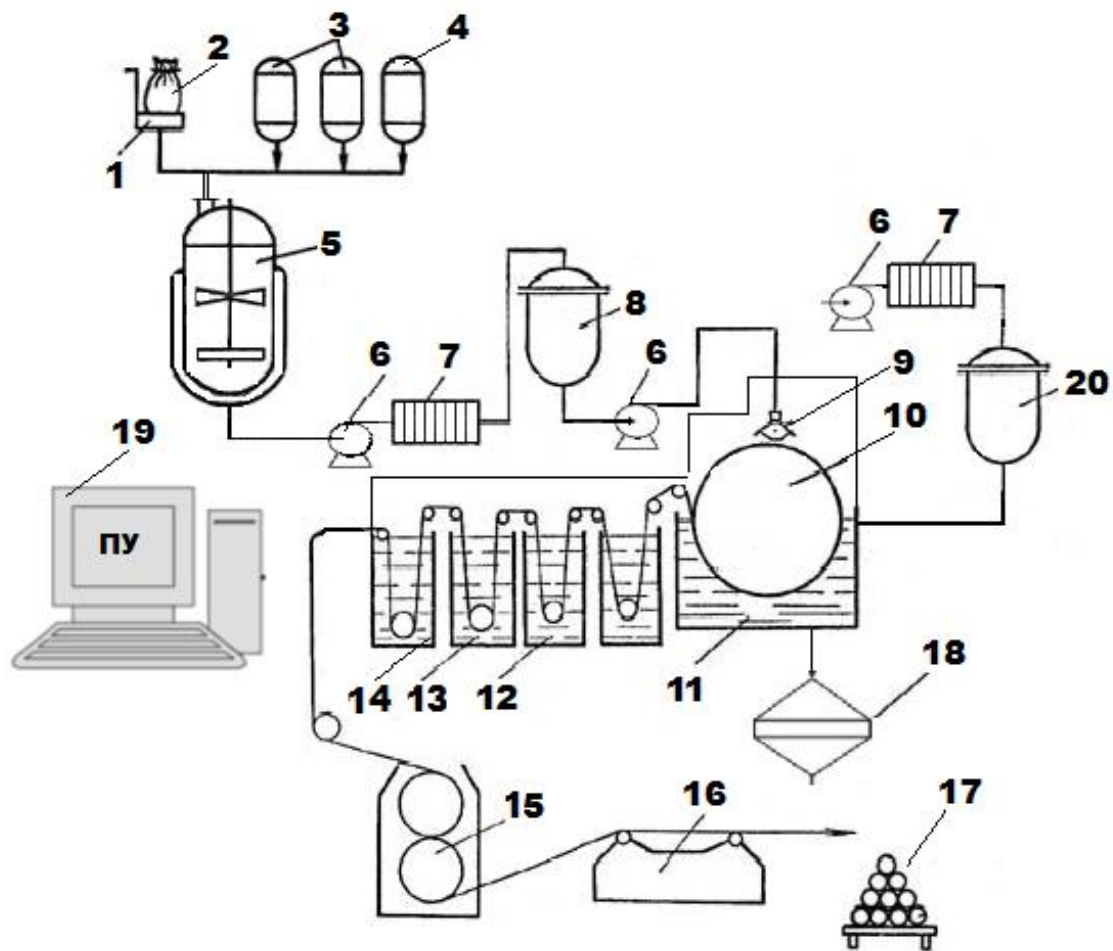
13. СОУ МПЕ 001:2006 Правила розроблення нормативних документів;

14. СОУ МПЕ 002:2006 Правила побудови, викладання, оформлення та вимоги до змісту нормативних документів;

15. Перелік важких робіт і робіт із шкідливими і небезпечними умовами праці, на яких забороняється застосування праці неповнолітніх. Наказ Мінохорони здоров'я України № 46 від 31.03.94 (Зареєстровано: Мінюст України, 28.07.94 №176/385);

16. Перелік важких робіт та робіт із шкідливими і небезпечними умовами праці, на яких забороняється застосування праці жінок. Наказ Мінохорони здоров'я України № 256 от 29.12.93. (Зареєстровано: Мінюст України, 30.03.94 №51/260);

17. Положення про технологічні регламенти для виробництва продукції на підприємствах (в організаціях) хімічної промисловості. СОУ-Н МПП 03.100.50-088:2008. Міністерство промислової політики України.



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 – ванни промивки; 13 – гідротермічна обробка мембранного полотна (за необхідності); 14 – обробку полотна імпрегнующим 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.

ЗАТВЕРДЖУЮ



Директор
ТОВ НВО «Екософт»
В.В. Рачковський
«27» грудня 2016 р.

ЗАТВЕРДЖУЮ

Віце-президент з наукової
роботи та інформатизації
Національного університету
«Києво-Могилянська академія»
Т.О. Ярошенко
«27» грудня 2016 р.



РУЛОННІ МЕМБРАННІ ЕЛЕМЕНТИ З МОДИФІКОВАНИМИ ПОЛІМЕРНИМИ МЕМБРАНАМИ

ТЕХНІЧНІ УМОВИ

(на дослідно-промислові партії)

ТУ ДПШ 28.2-31749798-001:2017

Дата введення з 15.01.2017

Термін дії до 31.12.2018

РОЗРОБЛЕНО

Доцент кафедри хімії НаУКМА


П.В. Вакулюк

1. ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ

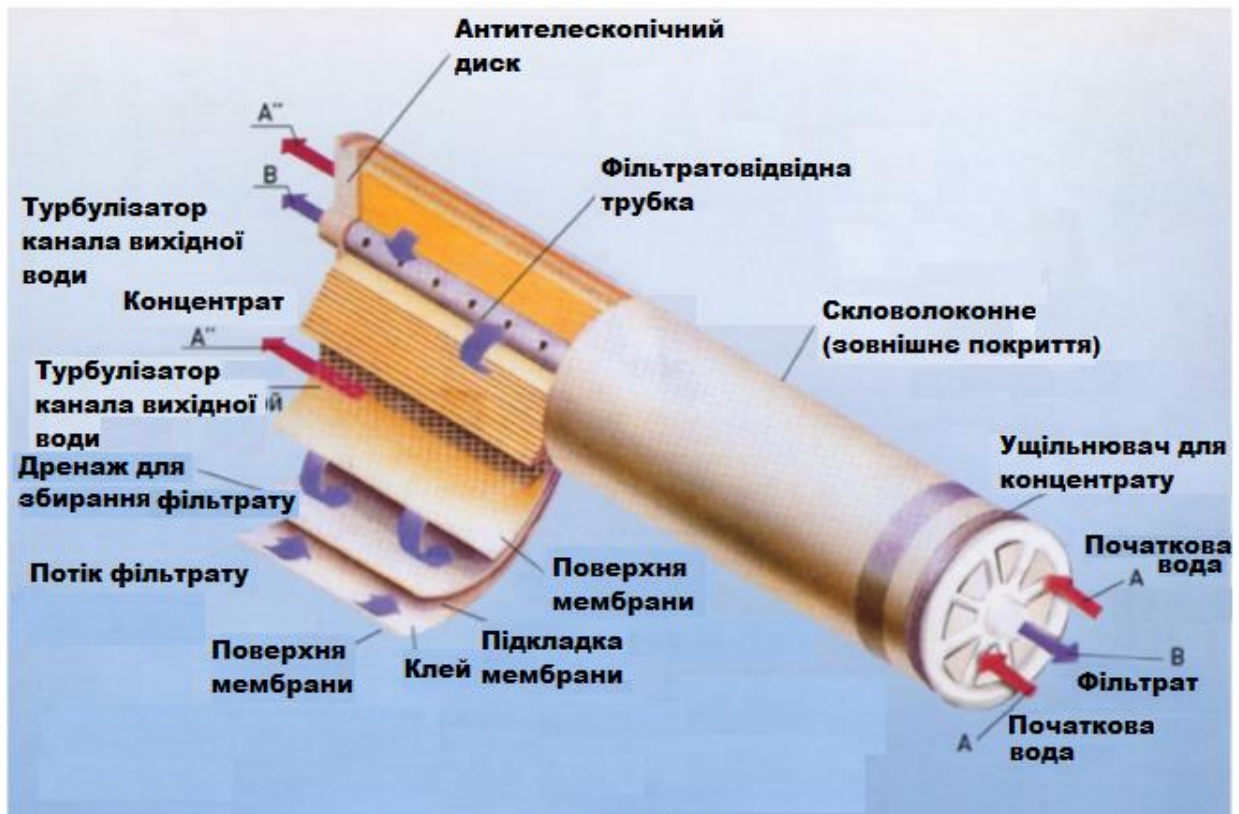
Дані технічні умови (ТУ) поширюються на ультра- і мікрофільтраційні рулонні мембранні елементи (РМЕ), призначені для використання і комплектації їх в ультра- і мікрофільтраційних установках мембранного розділення за допомогою яких здійснюється очищення води в системах господарсько-питного водопостачання, технологічних середовищ, обробки харчових продуктів, біологічних середовищ, медичних препаратів.

Ультра- і мікрофільтраційні рулонні мембранні елементи (рис. 1) представляють собою циліндри, отримані шляхом спіральної навивки на перфоровану трубку мембранних пакетів з сіткою-турбулізатором всередині і укладеними між ними дренажними матеріалами, які служать для відведення фільтрату (пермеата). Мембранний пакет з трьох сторін герметизований шляхом склеювання клейовою композицією, четверта сторона дренажного каналу відкрита до фільтратовідвідної трубки. Полімерна мембрана виконує роль напівпроникної фільтраційної перегородки. Фільтрація розчинів, що підлягають розділенню здійснюється проточним методом. При цьому рух вихідного розчину над мембраною здійснюється паралельно осі фільтратовідвідної трубки, концентрат відводиться з протилежного боку рулонного мембранного елемента, а відведення фільтрату (пермеата) - по спіральному дренажному каналу в фільтратовідвідну трубку.

Мембранні елементи рулонного типу є циліндричним тілом з центральною пермеатовідвідною трубкою, на зовнішній стороні на обох кінцях якого закріплені антителескопічні диски і ущільнювальна манжета, що необхідно для правильного монтажу та фіксації в корпусі мембранного апарату.

Рулонні мембранні елементи виготовляються на основі мікро- та ультрафільтраційних мембран. Елемент отримують спіральним намотуванням декількох мембранних пакетів, кожен з яких складається з

складеної вдвічі смуги мембрани з розташованим в ній турбулізатором (сіткою) і дренажного матеріалу між суміжними пакетами.



Перед намотуванням на кромки кожного пакета за трьома сторонами його периметра наносять клейову композицію, яка з'єднує між собою мембрани, розташовані по обидва боки дренажного матеріалу. На зовнішній стороні циліндричної поверхні елемент обгорнутий двома шарами липкої стрічки і шаром захисної тканини, просоченої клейовою композицією. Геометричні розміри елемента встановлюються виходячи з умов його застосування, однак, вони уніфіковані і відповідають закордонним аналогам для взаємозамінності.

Технологічний процес виготовлення рулонних мембранних елементів складається з наступних основних стадій:

1. Підготовка конструкційних матеріалів;
2. Виготовлення елемента;
3. Обрізання торців елемента;

4. Установка комплектуючих деталей;
5. Контроль якості елемента;
6. Промивання, консервація і упаковка.

Підготовка конструкційних матеріалів.

Підготовка конструкційних матеріалів (мембрана, дренажний матеріал, турбулізуюча сітка, пермеатовідвідна трубка, антителескопічні диски) включає наступні стадії:

- різка конструкційних матеріалів;
- виготовлення пермеатовідвідної трубки і комплектуючих деталей;
- складання мембранних пакетів.

Розрізання зазначених матеріалів здійснюється механізовано за допомогою ріжучого пристрою типу «гільйотини» з пристосуваннями для розмотування відповідних матеріалів. При цьому повинна бути звернена увага на правильну орієнтацію конструкційних матеріалів щодо пермеатовідвідної трубки.

Самі трубки виготовляють або литтям під тиском, або на обробних верстатах. Інші комплектуючі деталі - ущільнюючі манжети, антителескопічні диски, з'єднувальні втулки - виготовляють литтям.

Збірку мембранних пакетів для мікро- та ультрафільтраційних елементів виробляють вручну (обумовлено технологічними особливостями виробництва) на робочому столі, укладаючи послідовно один на одного заготовки конструкційних матеріалів. Зібрані пакети переміщують до намотувального станка. Збірка мембранних пакетів для елементів здійснюється безпосередньо на автоматичній лінії намотування.

Виготовлення рулонного мембранного елемента.

Виготовлення елемента проводиться на спеціальному верстаті намотування, що включає станину зі столом, два шпинделя з регульованим приводом і затискними пристроями для закріплення з двох сторін

пермеатовідвідної трубки, рухливий притискний валок на хиткому важелі з пневмоприводом, вузол кріплення бобіни з дренажним матеріалом з регулюванням ступеня його натягу, два пневмопістолети для нанесення клейової композиції.

Приготування клейової композиції (2-х компонентної) здійснюється в спеціальній дозувально-змішувальній машині, що має дві ємності для компонентів, дозуючі насоси з регульованими незалежними приводами, проточну змішувальну головку з запірно-регулюючими пристроями та автоматичне керування.

При намотуванні на дренажний матеріал по його трьом сторонам за допомогою пневмопістолетів (попередньо заповнених на клеєзмішувальній установці), «рядково» наносять клейову композицію, при цьому довжина рядка відповідає довжині мембранного пакета. Зверху на дренажний матеріал впритул до трубки укладається перший мембранний пакет. Знову, таким же чином наносять зверху клейову композицію з подальшим укладанням другого мембранного пакета, при цьому він повинен бути зміщений щодо першого мембранного пакета на певну величину, яка розраховується по зовнішньому діаметру трубки, зовнішнім діаметром елемента і числу мембранних пакетів в елементі. Після укладання останнього мембранного пакету включають привід обертання шпинделів верстата і здійснюють спіральне намотування всіх пакетів при певному натягу нижнього (несучого шару) дренажного матеріалу. При цьому рухомий притискний валок повинен стикатися з рулонним мембранним елементом.

Потім рулонний мембранний елемент обмотується липкою стрічкою для його фіксації, а потім на його поверхні формується міцний захисний шар з епоксидної композиції і склонитки.

Підрізання торців рулонного мембранного елемента.

При намотуванні торці елемента виходять не зовсім рівними, на окремих ділянках можливе затікання клейової композиції в напірні канали та склейка мембрани з турбулізаторною сіткою. Тому після затвердіння клейової композиції виконують підрізування торців модуля на спеціальному верстаті, на якому в автоматичному режимі дисковими ножами відбувається підрізування торців і перевірка елемента на герметичність надлишковим тиском повітря.

Установка комплектуючих деталей.

Установка на підрізання торців елементів антителископічних дисків здійснюється на двох автоматичних установках.

Контроль якості елемента.

Контроль якості включає наступні стадії:

- контроль елементів на продуктивність;
- контроль елемента на селективність.

Контроль якості здійснюється на спеціально розроблених стендах по методикам, індивідуальним для кожного типу мембран і відповідним світовим стандартам якості.

Промивання, консервація і упаковка.

Кожен елемент, що витримав контрольні випробування відповідно до ТУ, піддається промиванню і подальшій консервації.

Після консервації кожен елемент поміщається в поліетиленовий рукав, піддається вакуумуванню, після чого рукав герметично заварюється. Рулонний елемент в поліетиленовому пакеті поміщається в картонну коробку.

Зберігання елементів здійснюється на стелажах в горизонтальному положенні при плюсовій температурі.

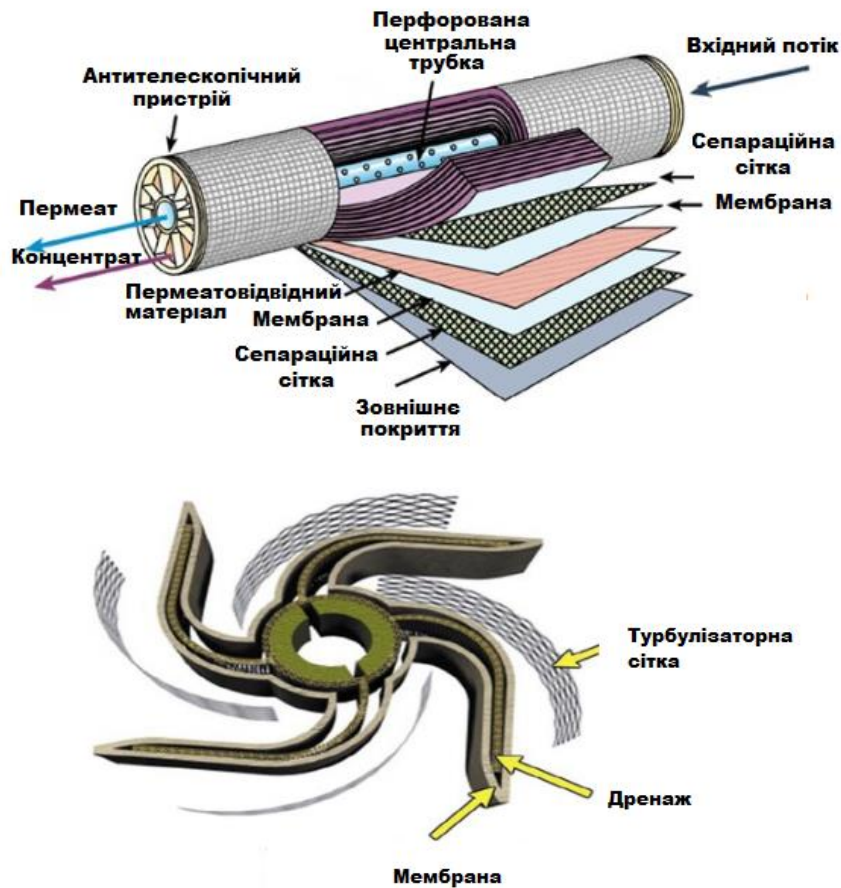


Рис 1. Рулонний мембранний елемент.

2. ТЕХНІЧНІ УМОВИ

Рулонні мембранні елементи є в мокрому і сухому вигляді. Для збереження експлуатаційних характеристик і запобігання мікробіологічного впливу «мокрі» мембранні елементи консервуються розчином, що містить 1% метабісульфіту натрію.

Законсервовані елементи упаковуються в пакети з бар'єрної плівки, яка перешкоджає проникненню кисню. Пакети герметично заварюють з двох сторін в атмосфері азоту і вакуумують.

Висушені мембранні елементи, що поставляються в сухому вигляді, попередньо обробляються розчином гліцерину, який забезпечує присутність залишкової вологи після висихання.

Сухі мембранні елементи, що не піддавалися процедурі тестування, виготовлені з мембрани, обробленої гліцерином, який забезпечує присутність залишкової вологи після висихання.

Мембранні елементи у сухому вигляді, зберігаються в герметичних пакетах.

Маркування:

на етикетці має бути вказано:

- а) найменування підприємства-виробника або його товарний знак;
- б) найменування продукції;
- в) площа фільтрувальної поверхні;
- г) номер пакувальника;
- д) адреса підприємства-виробника;
- е) напис "Зроблено в Україні";
- ж) дата виготовлення (місяць, рік).

Призначення

Рулонні мембранні елементи призначені при використанні їх в ультра- або мікрофільтраційних установках мембранного розділення для:

- очищення води в системах господарсько-питного водопостачання,
- технологічних середовищ, обробки харчових продуктів, біологічних середовищ, медичних препаратів;
- концентрування технологічних розчинів в хімічній, фармацевтичній, харчовій, металургійної і в інших галузях.

3. ТРАНСПОРТУВАННЯ І ЗБЕРІГАННЯ

3.1. Транспортування упакованих елементів, здійснюється будь-яким видом транспорту в критих транспортних засобах відповідно до діючих на транспорті правил перевезення вантажів за температури від плюс 5 ° С до плюс 40 ° С.

3. 2. Вимоги до умов зберігання.

3.2.1. Нові елементи слід зберігати в заводській упаковці.

3.2.2. Упаковані елементи, слід зберігати в закритих сухих приміщеннях за температури від плюс 5 ° С до плюс 35 ° С, вологістю до 60 %, без прямого впливу сонячних променів.

3.2.3. Елементи зберігаються в горизонтальному положенні на палетах або стелажах, розташованих на відстані не менше 1 м від опалювальних приладів, не більше ніж в дев'яти ярусах при наявності в пакувальній коробці додаткових підсилювачів і не більше ніж в п'яти ярусах при відсутності в пакувальній коробці додаткових підсилювачів.

3.2.4. В процесі зберігання елементи не повинні піддаватися впливу агресивних середовищ, а також теплового випромінювання і механічних навантажень.

3.2.5. При зберіганні слід уникати заморозки мембранних елементів і температури вище 35 ° С.

3.3. Проведення заходів при зберіганні «мокрих» елементів.

3.3.1. При зберіганні мембранні елементи повинні проходити процедуру перевірки не рідше одного разу на три місяці.

3.3.2. При тривалому (більше 3-х місяців) зберіганні мембранних елементів слід проводити наступні заходи. Через кожні 3 місяці зберігання слід:

- Розкрити картонну коробку.
- Перевірити цілісність пакувальної плівки.
- Перевірити наявність вакууму всередині пакувальної.
- Уважно оглянути торці мембранних елементів на наявність темних плям.

плям.

- При виявленні підозрілих пакетів, пакетів без вакууму, а також елементів зі слідами біообростання слід провести переконсервацію мембранних елементів.

- Після огляду, елементи, визнані придатними, слід упакувати назад в картонну коробку. На зовнішній стороні коробки слід вказати дату чергового огляду.

- Через 6 місяців зберігання слід провести переконсервацію і перепакування мембранних елементів.

Переконсервація мембранних елементів

Спочатку слід приготувати свіжий 1 ÷ 1,5 % розчин метабісульфіту натрію. При розчиненні в воді він утворює гідросульфід натрію. Для приготування консервуючого розчину слід використовувати метабісульфіт натрію харчового класу з вмістом основної речовини не менше 95% і знесолену або пом'якшену воду, що не містить залишкового хлору.

Після замочування елементів в консервуючому розчині протягом 1 години елементи слід витягти з розчину, поставити вертикально на 15 хвилин для видалення надлишку розчину і потім герметично запакувати в пакети з непроникною для кисню бар'єрної плівки. Запаковані в пакети елементи слід покласти в картонну коробку. На зовнішній стороні коробки слід вказати дату чергового огляду.

Після відкриття заводської упаковки переконсервація мембранних елементів проводиться один раз в три місяці.

3.3.4. Проведення заходів при зберіганні сухих мембранних елементів. Періодичність огляду сухих мембранних елементів встановлюється один раз в три місяці. При тривалому (більше 3-х місяців) зберіганні мембранних елементів слід проводити наступні заходи. Через кожні три місяці зберігання слід:

- Розкрити картонну коробку.

- Перевірити наявність конденсату всередині плівки.
- Уважно оглянути торці мембранних елементів на наявність темних плям.
- Після огляду елементи, визнані придатними, слід упакувати назад в картонну коробку. На зовнішній стороні коробки слід вказати дату чергового огляду.
- Елементи, всередині пакету яких виявлено конденсат або плями на торцях елементів, слід переконсервувати і переупакувати. Термін зберігання сухих мембранних елементів, переведених в «мокрі», встановлюється не більше 3-х місяців з дати переконсервації.

4. ПОРЯДОК ВСТАНОВЛЕННЯ ЕЛЕМЕНТА В КОРПУС

4.1. Підготувати корпус елемента, видаливши пил, сліди масла, металеву тирсу, промити чистою водою.

4.2. Витягнути елемент з упаковки. Переконатися в наявності всіх ущільнювачів гумок і відсутності механічних пошкоджень.

4.3. Вийняти з упаковки втулку-інтерконнектор. Інтерконнектор використовується при послідовному з'єднанні мембранних елементів під час завантаження в багатомісний корпус. При завантаженні одного елемента в одномісний корпус інтерконнектор не використовується.

4.4. Змастити гумки ущільнювачів інтерконнектора і ущільнювальну манжету елемента гліцерином. Використання мастил на основі нафтопродуктів (наприклад, силікону) може бути причиною виходу з ладу мембранних елементів.

4.5. Обережно, без великих зусиль ввести елемент в корпус модуля, забезпечивши герметичність між елементом і стінкою корпусу.

4.6. У корпус модуля можливо вставляти послідовно від 1 до 3-х елементів, посилених плівкою або стрічкою (закінчення в найменуванні -F або -T відповідно) і від 1 до 8-ми елементів, посилених скловолокном

(закінчення в найменуванні -С). При цьому фільтратовідвідні трубки елементів з'єднуються з допомогою інтерконекторів, що поставляються в комплекті з кожним елементом.

4.7. Підготувати до установки торцеві кришки мембранного модуля і спеціальні кінцеві адаптери, які з'єднують фільтратовідвідну трубку крайніх елементів з кришками модуля. Увага! Заборонено використовувати інтерконнектори як кінцеві адаптери. Це може привести до перетікання вихідної води в фільтрат, що може привести до руйнування мембранного елемента. Змастити гумки ущільнювачів кінцевих адаптерів і кінцевих кришок гліцерином. Встановити торцеві кришки в корпус модуля і закріпити. Герметичність між кришкою і фільтратовідвідною трубкою, а також кришкою і корпусом модуля забезпечується ущільнювальними кільцями.

5. ПОРЯДОК ЕКСПЛУАТАЦІЇ

5.1. Надійна робота рулонних елементів забезпечується відповідною підготовкою вихідного розчину і створенням оптимальних гідродинамічних режимів при експлуатації.

5.2. Вимоги до вихідної воді.

- Вміст твердих суспензій розміром більше 5 мкм не повинно перевищувати 1 мг / л;
- Мутність - не більше 1 NTU;
- Окисляємість - не більше 5 мгО₂/л;
- Вміст активного хлору, органічних розчинників і сильних окиснювачів (озону, бром, йоду) - менше 0,1 мг/л;
- Вміст розчиненого алюмінію - менше 0,1 мг/л (менше 0,05 мг/л при наявності кремнію);
- Вміст розчиненого заліза - менше 0,3 мг/л (менше 0,05 мг/л при наявності кремнію);

- Вміст марганцю - менше 0,1 мг/л;
- Вміст катіонних полімерів і катіонних ПАР - менше 0,1 мг/л;
- Індекс забруднення (колоїдний індекс, SDI) - менше 5.
- Індекс Ланжельє (LSI) не повинен перевищувати значення 1,0 при роботі без антискаланта і 2,6 при роботі з антискалантом.

Перевищення одного з параметрів може бути причиною анулювання гарантійних зобов'язань.

5.3. Хімічна сумісність з деякими речовинами.

5.3.1. Під час роботи з мембранними елементами не допускається присутність вільного хлору або інших окиснювачів (перманганату, озону, бром, йоду) у вхідній воді. Навіть невелика кількість вільного хлору у вхідній воді може призвести до незворотного руйнування селективного шару мембрани. Тому користувачі повинні бути впевнені, що окиснювач не надходить на вхід мембранної системи. Для того щоб бути впевненим в тому, що мембрана не піддається впливу окиснювача, рекомендується проводити контроль окислювально-відновного потенціалу (ОВП) на вході УФ- або МФ системи, тим самим безперервно контролювати присутність окиснювача у вхідній воді. За винятком стічних вод значення ОВП не повинно перевищувати 300 мВ. Якщо значення ОВП досягло значення 300 мВ, то слід вжити заходів до зниження цього значення, наприклад, шляхом дозування у вхідний потік розчину метабісульфіту натрію. При досягненні ОВП рівня 350 мВ, робота установки УФ- або МФ повинна бути припинена, до тих пір, поки значення ОВП не знизиться до рівня 300 мВ.

5.3.2. Каталізатором окислення мембрани вільним хлором є йони перехідних металів, таких як залізо і марганець. Якщо у воді неминуче присутність таких йонів, слід вжити заходів до 100% видалення вільного хлору у вихідній воді.

5.3.3. Для змащення гумових ущільнювачів слід використовувати гліцерин. Використання мастил на основі нафтопродуктів може бути причиною виходу з ладу мембранних елементів. Наявність зазначених речовин у вихідній воді може бути причиною анулювання гарантійних зобов'язань.

5.4. Перший запуск установки з УФ- або МФ мембранними елементами. При першому пуску слід промивати елемент від консерванту не менше 1 години. Щоб уберегти мембранні елементи від руйнування слід:

- Не допускати перевищення вхідного тиску і вхідного потоку вище значень, зазначених в специфікації.

- Вжити заходів по запобіганню мембранних елементів від зворотного тиску з боку фільтрату. Тиск з боку фільтрату не повинен перевищувати тиск на вході мембранного елементу, ні за яких обставин. При запуску установки клапан фільтра повинен бути відкритий.

- Уникати гідравлічних ударів при запуску, експлуатації та зупинки УФ- або МФ систем.

- При запуску УФ- або МФ системи збільшувати вхідний тиск до робочого значення плавно протягом 30 ÷ 60 секунд (зі швидкістю не більше 0,1 МПа/с)

- При зупинці УФ- або МФ системи зменшувати вхідний тиск з робочого значення до нуля плавно протягом 30 ÷ 60 секунд (зі швидкістю не більше 0,1 МПа/с)

- Вжити заходів щодо запобігання експлуатації мембранних елементів в тупіковому режимі без скидання концентрату.

- В процесі експлуатації необхідно проводити вимірювання аналізів вихідної води, фільтрату і концентрату.

6. ТЕХНІЧНІ ДАНІ І УМОВИ РОБОТИ

6.1. Загальна інформація. Продуктивність кожного елемента в партії може відрізнятись на $\pm 15\%$. Номінальна селективність мембранних елементів досягається після 48 годин безперервної роботи на тестовому розчині. Кожен елемент законсервований розчином, що містить 1% метабісульфіту натрію. Тому перед початком роботи мембранні елементи слід відмивати протягом однієї години зі скиданням фільтрату.

6.2. Основні технічні дані та габарити і розміри елемента представлені в Додатку 1.

6.3. Умови роботи.

Ступінь вилучення фільтрату (СВФ) на кожному мембранному елементі складає 15-20% для всіх типів мембранних елементів.

Робочий тиск може варіюватися: від 0,05 до 4 МПа в залежності від температури, ступеня вилучення фільтрату, терміну служби мембранних елементів.

Перепад тиску не повинен перевищувати 0,01 МПа на кожному елементі і 0,1 МПа на кожному мембранному корпусі.

- Температура вхідної води не повинна перевищувати 45 °С.
- Час хімічної мийки мембранних елементів в діапазоні рН 3 ÷ 9 не повинно перевищувати 3 годин. При цьому періодичність миття повинна бути не частіше 1 разу на місяць.

• 6.4. Управління клапаном фільтрату (пермеату).

• Мембранні елементи не повинні ніколи піддаватися впливу тиску з боку фільтрату ((коли тиск з боку фільтрату більше тиску з боку концентрату)) - ні при роботі, ні при включенні / виключенні УФ- або МФ установки.

• Під час запуску, промивання, зупинки та стандартної роботи УФ- або МФ установки клапан фільтрату повинен бути постійно відкритий.

- Закриття клапана фільтрату під час будь-якої фази роботи системи викличе позитивний перепад тиску між фільтратом і концентратом в кінці системи і, найімовірніше, призведе до розриву мембранних пакетів по лінії склейки у хвостових елементів.

- Клапан фільтрату може бути закритий при відключенні системи тільки після того, як припинилася подача вхідної води на систему. При включенні системи перед подачею вхідної води, спочатку повинен бути відкритий клапан фільтрату, потім клапан концентрату.

7. ОЧИЩЕННЯ В ПРОЦЕСІ ЕКСПЛУАТАЦІЇ

Загальна інформація про звичайні забруднювачі, що впливають на експлуатаційні характеристики мембранних елементів і методи їх видалення.

7.1. Забруднювачі мембранних елементів.

Згодом, в процесі нормальної роботи мембранні елементи піддаються забрудненню зваженими або слабкорозчинними речовинами, які можуть бути присутніми у вихідній воді.

Найбільш поширені речовини, які можуть відкладатися на поверхні мембранних елементів: карбонат кальцію, сульфат кальцію, оксиди металів, кремнезем, органічні або біологічні відкладення.

Характер і швидкість солевідкладення на поверхні мембрани залежать від стану вихідної води. Солевідкладення - це явище прогресуюче, і якщо його не контролювати на ранній стадії, воно негативно позначиться на експлуатаційних якостях мембранних елементів за відносно короткий період. Здійснення регулярного контролю за всією роботою установки є необхідною умовою виявлення забруднення мембран. Вплив на продуктивність мембран виявляється поступово, вона змінюється в залежності від природи забруднювача. У таблиці 1 показано

очікуваний вплив забруднювачів на експлуатаційні характеристики мембран.

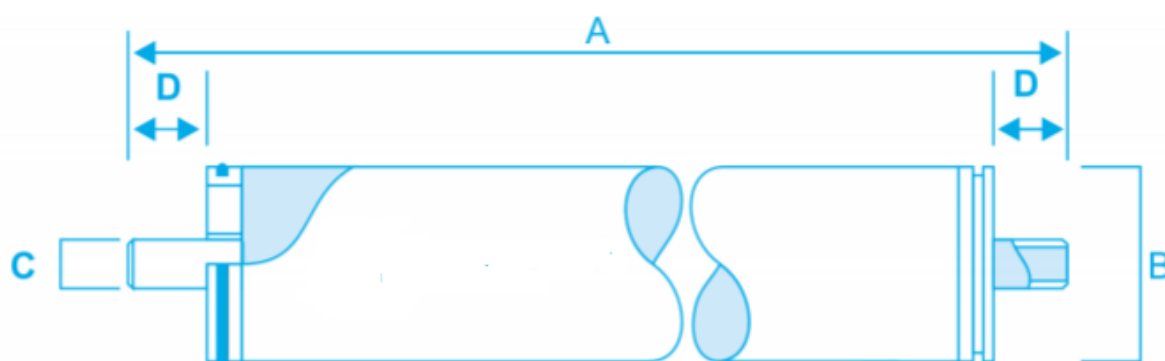
7.2. Видалення забруднювачів.

Видалення забруднювачів здійснюється за допомогою очищення і промивання або за рахунок зміни робочих умов. Як правило, видалення забруднювачів необхідно проводити при наступних умовах:

- Потік фільтрату знизився на 15% в порівнянні з розрахунковим потоком при нормальному тиску.
- Значення електропровідності фільтрату збільшилося на 15%; (проходження солі збільшилося на 15%).
- Перепад тиску в установці при постійній витраті вихідної води і ступінь вилучення фільтрату виріс на 15%.

ГАБАРИТНЕ КРЕСЛЕННЯ ЕЛЕМЕНТА

Модель	А, мм	В, мм	С, мм	D, мм	Вага, кг	
					Брутто	Нетто
1812	$298\pm 0,5$	43,2...47	$17\pm 0,1$	$22,2\pm 0,5$	$0,195\pm 0,02$	$0,190\pm 0,02$



"ЗАТВЕРДЖУЮ"

Директор

ТОВ «НВП «УКРОРГСИНТЕЗ»

С.І. Довгополий

"20"

2017 р.



"ЗАТВЕРДЖУЮ"

Віце-президент з наукової роботи

та інформатизації

Національного університету

«Києво-Могилянська академія»

Т.О. Ярошенко

"21"

2017 р.



АКТ

дослідно-промислових випробувань технології доочищення стічних і оборотних вод

ТОВ «НВП «УКРОРГСИНТЕЗ», основним напрямком діяльності якого є наукові дослідження в сфері тонкого органічного синтезу, зацікавлена в прикладних інноваційних розробках вітчизняних науковців.

Даний акт складений проте, що комісією у складі: к.х.н. Потворової Н.В. від ТОВ «НВП «УКРОРГСИНТЕЗ» та к.т.н. Вакулюк П.В. від Національного університету «Києво-Могилянська академія» (НаУКМА), було виконано випробування запропонованої технології доочищення стічних і оборотних вод з використанням модифікованих та немодифікованих поліакрилонітрильних (ПАН) мембран.

Результати, наведені в табл. 1, показують відповідність очищеної води вимогам до питної води та підтверджують високу ефективність досліджуваних мембран у процесі усунення мікроорганізмів. Епідемічна безпека води визначалася її відповідністю ДСанПіН 2.24 2.2.4-171-10. Модифіковані мембрани мають стійкі в часі антибактеріальні властивості проти грампозитивних і грамнегативних бактерій.

Епідемічна безпека води

Назва показника	Початкова вода	Очищена вода	ДСан ПіН 2.24 2.2.4-171-10
Кількість мікроорганізмів у 1 см ³ води, не більше	380	-	100
Кількість бактерій групи кишкових паличок в 1 дм ³ води (колі-індекс), не більше	17	< 3	3

Результати випробувань свідчать, що дослідна установка дозволяє досить ефективно очищувати стічні та оборотні води і доводити залишковий вміст домішок в них до значень нижчих від ГДК (ДСан ПіН 2.24 2.2.4-171-10).

Таблиця 2

Усереднені результати випробувань розділювальної здатності досліджуваних модифікованих гідрофільних ПАН мембран від компонентів стічних вод

	Початкова вода (мг/л)	Очищена вода (мг/л)	ДСан ПіН 2.24 2.2.4-171-10
Показники якості води			
Каламутність	150	0,5	1,5
Жорсткість, мг·екв/л	9,5	6,7	7
Окиснюваність перманганатна, мг О ₂ /л	10,5	2,5	-
Загальна мінералізація	4810	2750	1000
Вміст аніонів			
Гідрокарбонати	50	32	-
Сульфати	450	112	500
Хлориди	3040	1780	350
Карбонати	120	103	-
Вміст катіонів			
Натрій + Калій	750	475	-
Залізо	28,3	0,2	0,3
Мідь	1,2	0,1	1,0
Цинк	2,6	0,01	5,0

Вихід очищеної води становить 60-80% від початкового об'єму води. Концентрат, утворений після очищення, може бути направлений на подальшу переробку.

Експериментально досліджували зміну продуктивності модифікованих та немодифікованих мембран залежно від терміну експлуатації. Отримані результати представлено в табл. 3. Мембранна установка працювала за робочого тиску 0,1–0,2 МПа в періодичному режимі. Час безперервної роботи установки становив 8 год. на добу.

Таблиця 3

Продуктивність модифікованих та немодифікованих мембран залежно від терміну експлуатації

Тривалість роботи мембрани, год.	Продуктивність мембран (л/м ² тод)	
	Немодифікована ПАН мембрана	Модифікована ПАН мембрана
0	177	99
8	108	54
16	66	52
32	35	50
40	15	49

Модифіковані мембрани, мали нижчу початкову продуктивність, але в процесі експлуатації не змінювали її та забезпечували потрібну якість фільтрату. Продуктивність немодифікованих мембран знижується від 177 л до 15 л за 40 год. роботи установки. Отже, модифіковані мембрани мають триваліший термін експлуатації в 3-4 рази, ніж немодифіковані мембрани.

Підвищення рівня гідрофільності поверхні мембран внаслідок модифікування дозволяє регенерувати їх після забруднення органічними і колоїдними речовинами та поліпшує експлуатаційні характеристики мембран.

З врахуванням позитивних результатів дослідно-промислових випробувань постала потреба здійснити широкомасштабні випробування запропонованої технології.

Отже, результати дослідно-промислових випробувань свідчать, що ПАН мембрани можуть ефективно застосовуватися у процесах доочищення стічних і оборотних вод. Вони характеризуються більш тривалішим періодом експлуатації, ніж немодифіковані ПАН мембрани, які на сьогодні застосовуються на практиці. До того ж знижується собівартість процесу водоочищення внаслідок зменшення витрат на амортизацію обладнання.

Від ТОВ «НВП «УКРОРГСИНТЕЗ»


Н.В. Потворова, к.х.н.

Від НаУКМА


П.В. Вакулук, доц., к.т.н.

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор
ТОВ НВО «Екософт»

В.В. Рачковський

«20» серпня 2017 р.



ЗАТВЕРДЖУЮ

Віце-президент з наукової
роботи та інформатизації
Національного університету
«Киево-Могилянська академія»

Т.О. Ярошенко

«25» серпня 2017 р.



АКТ

Проведення дослідно-промислових випробувань
технології очищення і знезараження води

Даний акт складений проте, що в період з 07.08.2017 по 18.08.2017 були проведені дослідно-промислові дослідження технології очищення і знезараження води з використання рулонних мембранних елементів з ультрафільтраційними полісульфоновими мембранами модифікованими олігоетер гуанідиновим комплексом купруму (II).

Метою проведення дослідно-промислових випробувань було апробувати технології очищення і знезараження води в екстремальних ситуаціях за допомогою модифікованих мембран.

Дослідження проводились на поверхневій воді річки Ірпінка, що розташована в м. Ірпінь Київської обл., склад якої наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Склад вихідної води

Показники	Одиниці виміру	Значення	ДСан ПiН 2.24 2.2.4-171-10
Санітарно-хімічні			
Забарвленість	град.	24	≤ 20
Каламутність	мг/дм ³	5,4	≤ 0,58(1,5)
Загальна жорсткість	мг-екв/дм ³	4,0	≤ 7
Окиснюваність перманганатна	мг-О ₂ /дм ³	4,2	≤ 5

Показники	Одиниці виміру	Значення	ДСан ПіН 2.24 2.2.4-171-10
Епідемічна безпека			
Загальне мікробне число	КОЕ/см ³	500	≤ 100
Загальні колі-форми	КОЕ/100см ³	64	відсутні
<i>E.coli</i>	КОЕ/100см ³	23	відсутні
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	КОЕ/100см ³	17	відсутні

Технічні характеристики установки очищення води приведені в таблиці 2.

Таблиця 2

Технічні характеристики системи

Параметри	Значення
Температура води на вході в установку, °С	+5°÷35
Тиск на вході в установку (за манометром), МПа	0,1±0,01
Продуктивність установки по очищеній воді, л/м ² год	400-450
Габаритні розміри ДхШхВ, мм	730х450х1600
Вага установки без води, не більше, кг	95
Напруга/струм:	230В/50Гц
Електрична потужність, не більше	225 Вт

Показники якості води, очищеної під час випробувань (таблиця 3), відповідали ДСанПіН 2.24 2.2.4-171-10. Всього за весь період проведення випробувань було очищено 5 м³ поверхневої води.

Таблиця 3

Склад очищеної води

Показники	Одиниці виміру	Значення
Санітарно-хімічні		
Забарвленість	град.	12
Мутність	мг/дм ³	<0,2
Загальна жорсткість	мг-екв/дм ³	0,01
Окиснюваність перманганатна	мг-О ₂ /дм ³	2,1
Загальне залізо	мг/дм ³	<0,01
Сухий залишок	мг/дм ³	160
Епідемічна безпека		
Загальне мікробне число	КОЕ/см ³	1
Загальні колі-форми	КОЕ/100см ³	відсутні
<i>E.coli</i>	КОЕ/100см ³	відсутні
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	КОЕ/100см ³	відсутні

ВИСНОВОК:

Результати пілотних випробувань процесу очищення поверхневої води показали доцільність очищення і знезараження води за допомогою запропонованої технології з використанням модифікованих мембран до рівня нижче вимог ДСанПіН 2.24 2.2.4-171-10. Запропонована технологія може бути рекомендована до впровадження в процесах очищення та знезараження води господарсько-питного призначення в екстремальних умовах.

Від ТОВ НВО Екософт



к.т.н. В.Л. Пономарев

Від НаУКМА



к.т.н. П.В. Вакулюк