

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ, МЕТАЛЛУРГИЯ

УДК 544.72.023.22:547.458 (045)

Г. Б. МЕЛЬНИКОВА¹, Г. К. ЖАВНЕРКО², С. А. ЧИЖИК¹**МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЛЕНКИ
ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ МЕМБРАН**¹Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси,²Изовак-технологии, Беларусь

(Поступила в редакцию 11.12.2014)

Введение. Развитие мембранной науки и техники связано, прежде всего, с изучением изменений структуры рабочих поверхностей мембран для улучшения избирательной адсорбции фильтруемых веществ и достижения значений максимальной проницаемости, селективности и стабильности функциональных характеристик, уменьшения засоряемости пор в процессе фильтрации, увеличения срока службы мембран с помощью модифицирования материалов. Во многом данные характеристики зависят от свойств мембранных материалов, формирования их структуры на различных пространственных масштабах, конструирования селективных мембранных слоев и их модификации. Для решения данных вопросов используются химические (травление треков [1], плазмохимическая обработка и прививочная полимеризация [2], темплатный синтез [3]) и физико-химические (нанесение тонких пленок в твердоокисных топливных элементах, каталитических мембранных реакторах на керамические мембраны [4]; обработка поверхности веществами, содержащими амидо- и аминогруппы в боковых цепях с последующей стабилизацией нанесенных слоев низко- и высокомолекулярными сшивающими агентами [5]; осаждение поверхностно-активных веществ [6] и полиэлектролитов на поверхность мембраны [7]) способы модифицирования полимерных мембран. Данные способы, несмотря на свою трудоемкость, не всегда оказываются достаточно эффективными и позволяют достичь необходимых результатов.

В настоящей работе предложен способ модифицирования поверхности плоских ультрафильтрационных и трековых мембран мономолекулярными слоями с целью изменения их поверхностных и фильтрационных свойств. Интересным представлялось определение возможности выделения мономолекулярных пленок методом Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) на гидрофобные и гидрофильные поверхности мембран.

Цель работы – изучение возможности выделения мономолекулярных пленок на различные типы мембран, а также оценка влияния воздействия температуры на исходные и модифицированные мембраны.

Оценку структуры и локальных механических свойств поверхности (модуля упругости, поверхностной энергии) проводили методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) при комнатной температуре и нагреве до 140 °С.

Известно, что такие полимеры, как полиакрилонитрил (ПАН) и полисульфон (ПС), обладают высокими температурами стеклования и плавления. Однако важным представляется детальное изучение процессов, протекающих при температурах ниже 100 °С, так как ультрафильтрационные (УФ) мембраны широко применяются для фильтрации воды, используемой в фармацевтической промышленности.

Материалы и методы исследования. В качестве исходных образцов использовали УФ умеренно гидрофильные ПАН- и ПС-мембраны (Mifil, ИФОХ НАН Беларуси), гидрофобные трековые мембраны из полиэтилентерефталата (ПЭТФ), диаметр пор ($d_{эф}$) 0,8 мкм и полипропилена (ПП) ($d_{эф}$ = 0,21 мкм). Характеристики УФ-мембран представлены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. **Исходные характеристики ПС- и ПАН-мембран**

Ультрафильтрационные мембраны	Производительность, л/(м ² ×ч)		Коэффициент задерживания R, % ($M_r=40000$)
	G_0 (H ₂ O)	G ($M_r=40000$)	
ПС № 1	100	–	75
ПС № 2	110	80	70
ПС № 3	380	120	6
ПАН № 1	130	70	75
ПАН № 2	350	90	33

Для изучения возможности модифицирования поверхностей мембран выбраны мономолекулярные пленки, обладающие как гидрофобными: поливинилпиридин (ПВП) и полифинилкарбазол (ПВК), так и гидрофильными свойствами: латексные частицы, нафион, композиционная пленка ПВП с дипальмитоилфосфотидилхолином (ДПФХ).

Растворы ПВП и ПВК готовили с концентрацией 1 мг/мл в хлороформе. Для нанесения мономолекулярной пленки из латексных частиц использовали раствор из коммерческого полиакрилатного клея WB-125 (Италия) в изопропанол. Для этого к 100 мкл клея добавляли 10 мкл раствора четвертичного аммониевого основания додецилтриметиламмонийбромида ($N(CH_3)_3C_{12}H_{25}Br$) в воде с концентрацией 10 мг/мл. К образовавшемуся осадку добавляли 200 мкл изопропанола и тщательно встряхивали до получения однородной суспензии.

Пленку из нафиона получали при использовании коммерческого 5%-ного раствора полимера в высших алифатических спиртах и воде (Sigma–Aldrich). Композиционную пленку ПВП с ДПФХ выделяли из смеси раствора полимеров, приготовленного смешиванием растворов в хлороформе с концентрацией 1 мг/мл в объемном соотношении 5:1 соответственно.

Нанесение тонких мономолекулярных пленок осуществляли методом горизонтального осаждения на автоматизированной установке ЛБ. Перед нанесением мономолекулярных пленок получали изотермы адсорбции для определения поверхностного давления, при котором образуется наиболее плотное покрытие. В табл. 2 приведены значения давления выделения пленок на поверхности мембран и толщины полученных пленок. Толщину пленок определяли с использованием выделенных мономолекулярных слоев на пластинах Si (111) методом «наносарапания».

Т а б л и ц а 2. **Давление выделения и толщина мономолекулярных пленок**

Пленка	Давление выделения, мН/м	Толщина пленки, нм
ПВП	20	5
ПВК	25	15
Латексные частицы	35	25
ПВП + ДПФХ	20	20
Нафион	20	5

Методом АСМ проводили оценку структуры нанесенных поверхностей в контактном и динамическом режимах сканирования. Также оценивали значения модуля упругости и поверхностной энергии методом статической силовой спектроскопии. Для исследований использовали стандартные кремниевые зонды NSC 11 жесткостью 3 Н/м («MicroMash»). Нагрев проводили на термоячейке АСМ. Сканирование и индентирование осуществляли с интервалом температур 10 °С, вблизи температуры стеклования выдерживали интервал 2 °С.

Результаты эксперимента. Структура и механические свойства исходных и модифицированных полимерных мембран. На поверхность трековых мембран нанесены мономолекулярные пленки из ПВП и композиционные пленки из ПВП с ДПФХ. Исследования структуры поверхно-

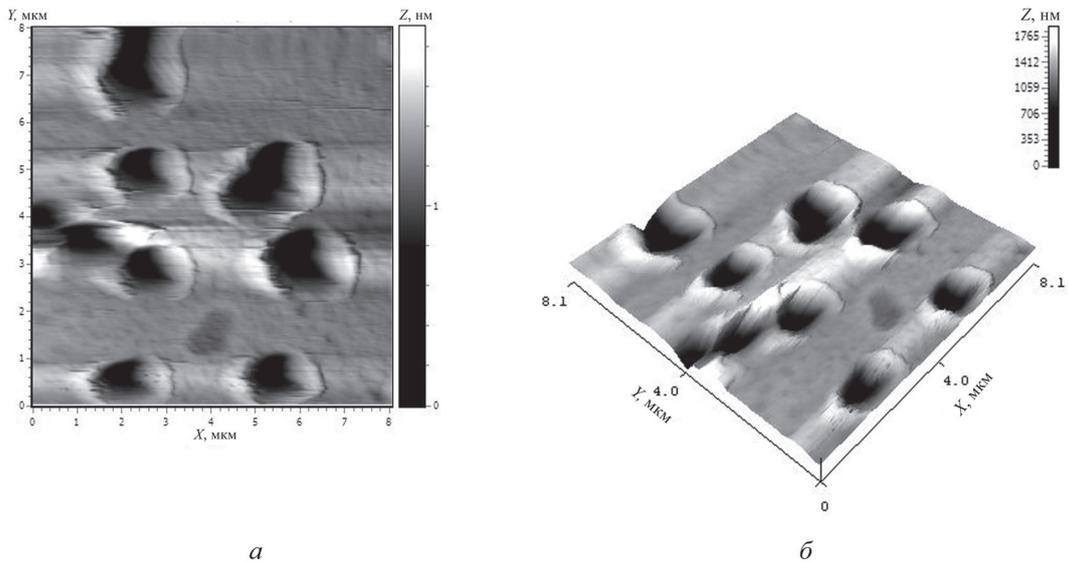


Рис. 1. Топография поверхности ПЭТФ-мембраны, модифицированной пленкой из ПВП: *а* – двумерное изображение; *б* – трехмерное изображение

сти методом АСМ позволили установить, что в случае модифицирования ПЭТФ-мембраны мономолекулярный слой ПВП натянут на поры мембраны (рис. 1), на ПП-мембрану пленку осадить не удалось. В качестве подтверждения определили модуль упругости исходных и модифицированных мембран. Получено, что данный параметр изменяется для ПЭТФ-мембраны, а для ПП-мембраны остается неизменным в пределах ошибки эксперимента (рис. 2).

В результате модифицирования данных мембран композиционной гидрофильной пленкой из ПВП с ДПФХ значительные изменения структуры установлены для ПП-мембраны, а в случае ПЭТФ-мембраны наблюдается уменьшение размера пор на ее поверхности в два раза (рис. 3). Таким образом, показано, что на ПЭТФ-мембраны можно осадить как гидрофильные, так и гидрофобные покрытия.

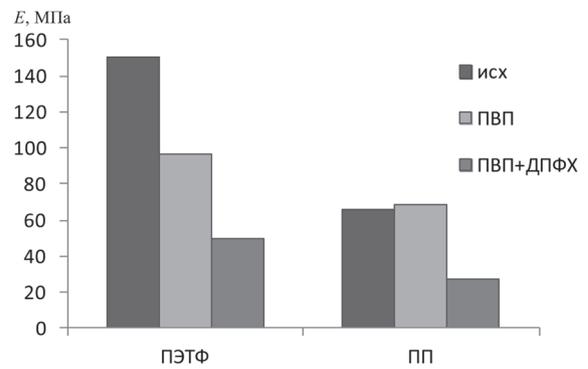


Рис. 2. Значения модуля упругости исходных и модифицированных трековых мембран

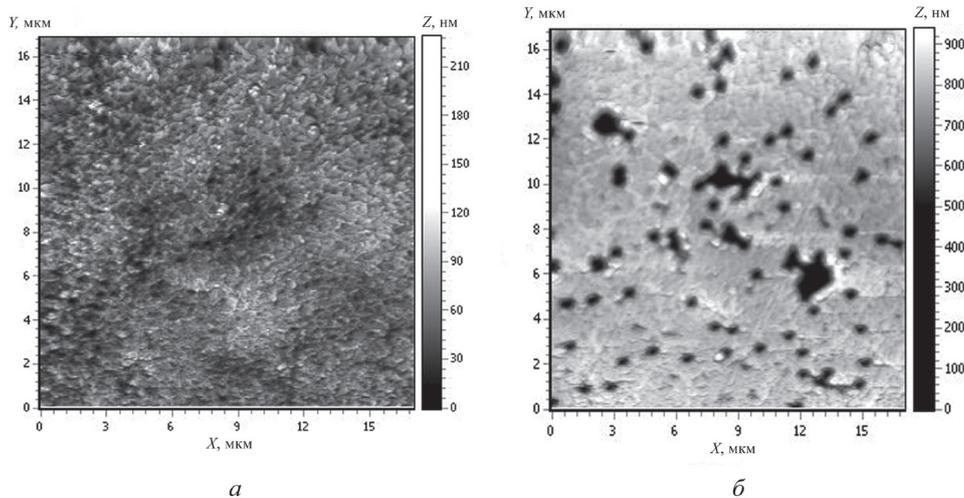


Рис. 3. Мембраны, модифицированные композиционной пленкой из ПВП с ДПФХ: *а* – ПП; *б* – ПЭТФ

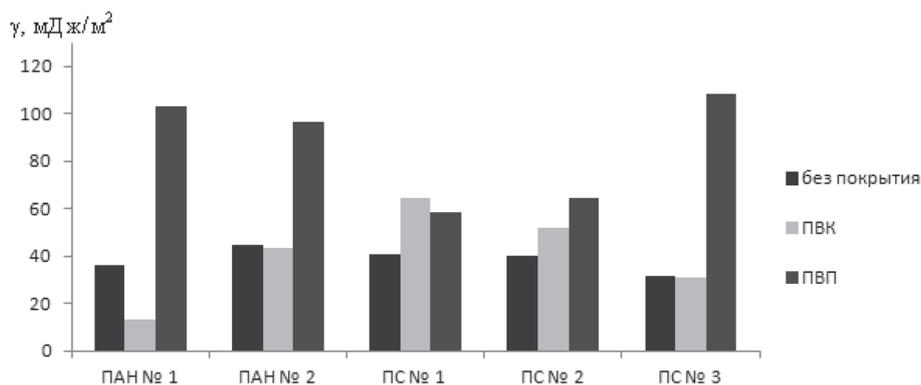


Рис. 4. Значения поверхностной энергии исходных и модифицированных УФ-мембран

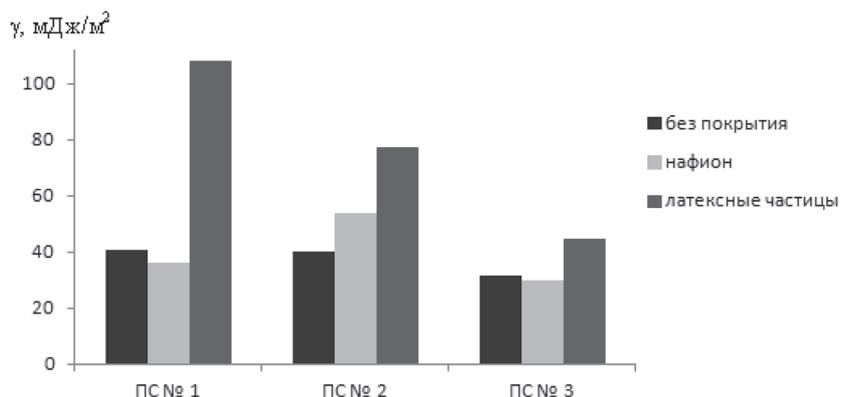


Рис. 5. Значения поверхностной энергии исходных и модифицированных ПС-мембран мономолекулярными пленками нафиона и латексных частиц

Покрытия из ПВП, несмотря на свои гидрофобные свойства, способствуют повышению значений поверхностной энергии УФ-модифицированных мембран (рис. 4), ПВК – ПС-мембран. Увеличения гидрофильных свойств удалось достичь в случае выделения мономолекулярной пленки латексных частиц на ПС-мембраны и модифицирования ПС № 2 монослоем нафиона. В остальных же случаях изменения гидрофильных свойств не выявлено (рис. 5).

Таким образом, независимо от свойств мономолекулярной пленки методом горизонтального осаждения возможно модифицирование гидрофильных УФ-мембран с изменением структуры поверхности, а также ее локальных механических поверхностных свойств.

Термомеханические свойства исходных и модифицированных мембран. Интересной представлялась оценка возможности использования модифицированных мембран при температурах выше 20 °С. Для этого воздействию температуры подвергали ПС-мембрану, ПАН № 2-мембрану и модифицированные поверхности пленкой ЛБ из ПВП, латексных частиц и нафиона. Температура стеклования ПС 190 °С, ПАН 90 °С, ПВП порядка 104 °С [8].

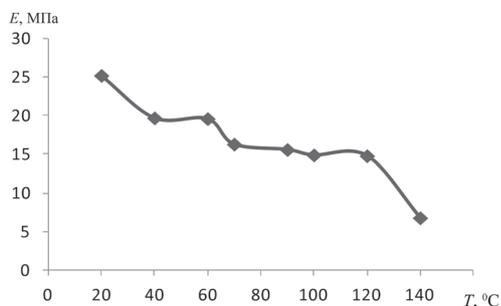


Рис. 6. Изменение модуля упругости ПС-мембраны, модифицированной пленкой нафиона при нагревании

Нафион проявил себя как термостабильный полимер и значения модуля упругости не изменялись до 140 °С (предельная температура нагрева термоячейки). Модуль упругости модифицированной мембраны начал уменьшаться после нагревания выше 120 °С (рис. 6). Однако эти изменения незначительные и могут характеризовать только структурные изменения, наблюдаемые для данного полимера.

Согласно термомеханическим кривым [9], в результате приложенной нагрузки при высоких температурах

турах аморфный полимер претерпевает переход из стеклообразного в вязкотекучее состояние. Для кристаллических полимеров характерно плавное снижение модуля упругости с увеличением температуры. В данной работе аналогичный переход получен для модифицированных мембран (рис. 7, а). Однако фазовые переходы для полимеров выявлены при более низких температурах по сравнению с приведенными в литературе значениями для блочных полимеров. Уже при 60 °С наблюдается фазовый переход полимера из стеклообразного в высокоэластичное состояние.

Для ПАН-мембраны, модифицированной пленкой из латексных частиц, зарегистрировано уменьшение модуля упругости в пределах ошибки до 70 °С. Однако модификация поверхностей мембран латексными частицами и ПВП (рис. 7, б) позволяет повысить термостабильность до 90 °С. Такие мембраны могут найти применение в тонкой фильтрации культуральных, бактериальных и ферментативных сред, инъекционных и инфузионных препаратов.

Заключение. Показана возможность модифицирования мембран с мономолекулярными пленками как с гидрофильными, так и с гидрофобными свойствами. Наиболее термически стабильной является ПС-мембрана, модифицированная пленкой нафiona. Модифицирование ПАН-мембраны латексными частицами позволяет повысить ее термостабильность. Метод АСМ позволяет определить расплав полимера на начальных стадиях и таким образом избежать загрязнения фильтруемого раствора веществом, из которого получена мембрана.

Литература

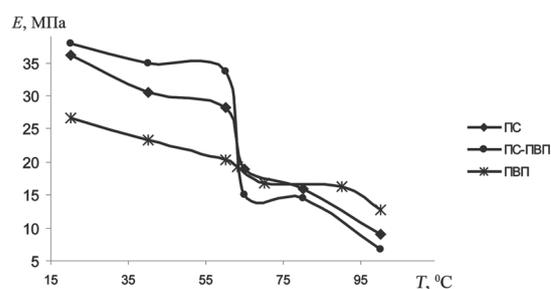
1. Кравец Л. И., Дмитриев С. Н., Гильман А. Б. // Химия высоких энергий. 2009. Т. 43, № 3. С. 227–234.
2. Жданов Г. С., Китаева Н. К., Баннова Е. А. и др. // Мембраны. Сер. «Критические технологии». 2004. № 2 (22). С. 3–8.
3. Березина Н. П., Кубайси А. А.-Р., Степина И. А. и др. // Мембраны. Сер. «Критические технологии». 2006. № 4 (32). С. 48–55.
4. Зырянов В. В., Зырянов Д. В., Садыков В. А. // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3, № 5-6. С. 118–126.
5. Касперчик В. П., Яскевич А. Л., Бильдюкевич А. В. // Мембраны. Сер. «Критические технологии». 2005. № 4 (28). С. 35–40.
6. Вакулюк П. В., Бурбан А. Ф., Брык М. Т. и др. // Мембраны. Сер. «Критические технологии». 2003. № 17. С. 9–15.
7. Котов В. В., Перегончая О. В., Ткаченко С. В. // Структура и динамика молекулярных систем. 2002. Т. 1. С. 270–273.
8. Энциклопедия полимеров. 1972. Т. 1. С. 422–430.
9. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М., 1968.

G. B. MELNIKOVA, G. K. ZHAVNERKO, S. A. CHIZHIK

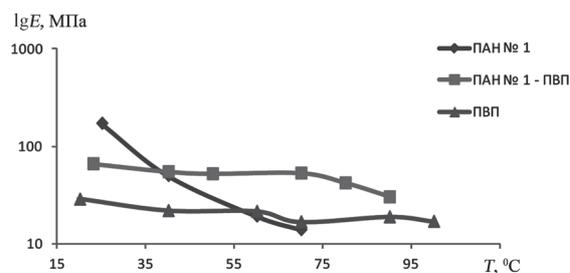
MONOMOLECULAR FILMS FOR MODIFICATION OF MEMBRANE SURFACES

Summary

It was shown the possibility to modificate membranes with different hydrophilic properties by LB-films with hydrophilic and hydrophobic monomolecular layers. The most thermostabile is a PS membrane modified with nafion film. Modification of latex particles raise a thermostability properties of PAN membranes. So, we can determine a polymer flux on initially stage and prevent soiling filtration liquid by substances of fabricated membranes by application AFM method.



а



б

Рис. 7. Термомеханические зависимости исходной ПС-мембраны (а) и ПАН-мембраны (б), модифицированных ЛБ-пленкой из ПВП и мономолекулярного слоя ПВП на кремнии