

МОДИФІКУВАННЯ ПОЛІСУЛЬФОНОВИХ МЕМБРАН МАГНІТНИМИ НАНОЧАСТИНКАМИ

Розроблено метод іммобілізації магнітних наночастинок на полімерних полісульфонових мембранах з метою зниження їх забруднення та концентраційної поляризації. Наночастинки Fe_3O_4 , функціоналізовані аміногрупами, закріплювалися на мембрані за допомогою гнучкого спейсера поліетиленіміну та поліпропілендігліцидилетеру, що дозволяє їм рухатися при прикладанні магнітного поля та інтенсифікувати турбулізацію в примембранному шарі. Отримані магнітоактивні мембрани досліджували в процесі ультрафільтрації водних розчинів БСА. Показано, що ультрафільтрація ПЕГ на магнітоактивних мембранах характеризується вищими потоками в порівнянні з контрольними мембранами та вдвічі більшим коефіцієнтом масоперенесення, що для БСА становить $1,23 \cdot 10^{-5}$ м/с.

Ключові слова: магнітоактивні мембрани, полісульфонові мембрани, магнітні наночастинок, модифікування мембран.

Вступ

Поверхнєве модифікування – ефективний засіб зниження забруднення мембран [1–5]. Головним чином, таке модифікування полягає у формуванні на поверхні гідрофільного шару з полімерних ланцюгів або гідрофільних наноматеріалів, який своєю чергою створює певний бар'єр, що знижує адсорбцію забруднювачів на поверхні мембран. Так, наприклад, прищеплення до поверхні мембран поліетиленгліколю широко використовується для гідрофілізації поверхні мембран на основі поліаміду, поліетилену, полісульфону тощо [2; 3]. Іншим відомим способом модифікування та гідрофілізації поверхні є створення полімерних нанокмозитів, які отримують включенням у формувальний розчин гідрофільних наночастинок [4; 5]. Автори [4] демонструють, що включення в мембрану наночастинок SiO_2 призводить до збільшення гідрофільності поверхні, що сприяє зростанню потоку через мембрану та знижує забруднення поверхні.

Ефективним способом боротьби з концентраційною поляризацією та забрудненням мембран є іммобілізація функціональних наночастинок на їхній поверхні [6–8]. У попередніх роботах було продемонстровано, що іммобілізація магнітних наночастинок на поверхні мембран сприяє зниженню концентраційної поляризації та покращує транспортні характеристики мембран [7; 8]. Наночастинок магнетиту Fe_3O_4 закріплюються на мембрані за допомогою гідрофільного полімерного ланцюга таким чином, що при прикладанні магнітного поля можуть рухатися в примембранному шарі,

створюючи таким чином певний рівень турбулізації рідини біля поверхні мембран. Так, іммобілізація наночастинок магнетиту на целюлозних мембранах призводить до зростання коефіцієнта масоперенесення вдвічі при ультрафільтрації білків [7] та полімерів [8].

Це дослідження присвячено розробці методу іммобілізації магнітних наночастинок на поверхні полісульфону, який на сьогодні є найпоширенішим полімером для формування ультрафільтраційних мембран. На відміну від целюлозних мембран, що мають на своїй поверхні реакційноздатні гідроксильні групи, полісульфонові мембрани є хімічно інертними і вимагають більш жорстких методів модифікування поверхні, що часто призводить до руйнування їхнього активного шару. В основу методу покладено активування поверхні полісульфонових мембран за рахунок прищеплення реакційноздатних епоксигруп [9; 10].

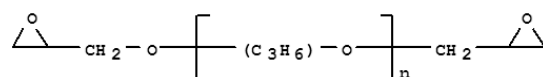
Матеріали і методи

Матеріали та реактиви

У роботі використано промислові полісульфонові мембрани Mucrodyn Nadir (Німеччина) з cut-off 100 кДа.

Для модифікування мембрани використовували:

– поліпропіленглікольдігліцидиловий етер (PGDGE) (Sigma-Aldrich, США);



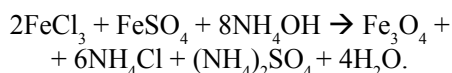
– як полімерний спейсер – поліетиленімін (PEI) з молекулярною масою 25 кДа (Sigma-Aldrich, Німеччина).

Для синтезу наночастинок магнетиту Fe_3O_4 використовували: ферум (III) хлорид шестиводний, ферум (II) сульфат дев'ятиводний, розчин амонію 25 %.

Для стабілізації наночастинок магнетиту Fe_3O_4 використовували поліетиленімін 2000 Да (Sigma-Aldrich, Німеччина).

Синтез наночастинок магнетиту

Синтез магнітних наночастинок проводили реакцією лужного гідролізу висококонцентрованих розчинів солей Fe^{2+} та Fe^{3+} у співвідношенні 1 : 2 відповідно. Для цього 5 мл 2М розчину FeSO_4 та 20 мл 1М розчину FeCl_3 поміщали в 250 мл 25 % розчину амонію при інтенсивному перемішуванні до утворення зелено-чорної суміші. Розчини солей феруму попередньо продували азотом для видалення кисню. Реакція відбувалася за рівнянням:



Отриману суспензію промивали дистильованою водою до нейтрального рН за допомогою магнітної преципітації, після чого додавали 3,2 г 50 % розчину поліетиленіміну для функціоналізації поверхні наночастинок аміногрупами. Суспензію перемішували на магнітній мішалці протягом години, після чого концентрацію доводили до 4 г/л. Стабілізацію наночастинок проводили в ультразвуковій бані протягом 2 год. Розмір одержаних наночастинок магнетиту становив 10–20 нм, що було підтверджено методом трансмісійної електронної мікроскопії за допомогою електронного мікроскопа JEOL JEM 1230 (прискорювальна напруга – 100 кВ).

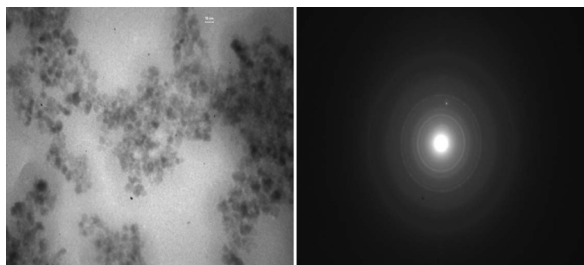


Рис. 1. ТЕМ-зображення наночастинок магнетиту, функціоналізованих аміногрупами

Модифікування полісульфонових мембран

Модифікацію здійснювали в декілька стадій. Спершу проводили взаємодію кінцевих гідроксильних груп мембран з PGDGE. Для цього мембрани поміщали в 50 мл 0,3М розчину

PGDGE в ізопропанол-водному азеотропі (43,9 г ізопропанолу та 6,1 г дейонізованої води). Після 15 хв інкубації (набрякання поверхні мембрани) вводили каталізатор 50 мкл 1М КОН. Зразки витримували в реакційній суміші за кімнатної температури протягом 15 год. Для прищеплення до поверхні епоксидованих полісульфонових мембран їх після відмивання дистильованою водою витримували в 0,5 % водному розчині PEI протягом 1 год за кімнатної температури. У результаті модифікування аміногрупи PEI реагують з епоксидними групами з утворенням амідних зв'язків. Потім для активації мембран зразки було знову поміщено в 0,3М розчин PGDGE, де їх інкубували за кімнатної температури протягом 15 год. Після цієї реакції мембрани промивали 5 разів дейонізованою водою. Етапи модифікування полісульфонових мембран подано на схемах 1–3.

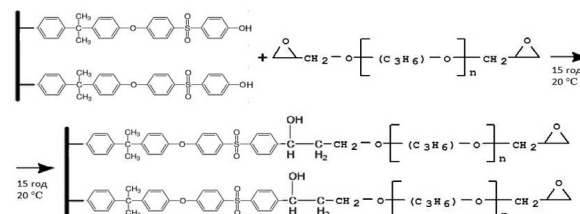


Схема 1. Модифікування мембран PGDGE

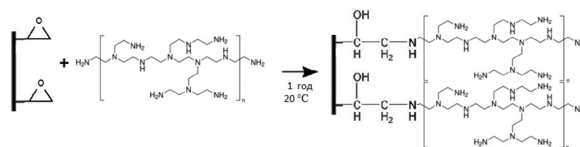


Схема 2. Модифікування мембран поліетиленіміном

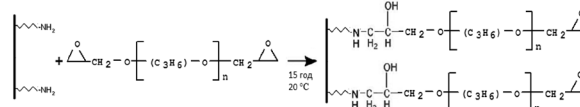


Схема 3. Модифікування мембран повторною епоксидациєю

Прищеплення наночастинок магнетиту проводили з робочого боку мембран у розчині стабілізованих наночастинок протягом 10 год за кімнатної температури (схема 4).

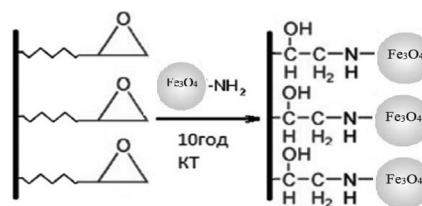


Схема 4. Прищеплення стабілізованих PEI наночастинок магнетиту

Зображення поверхні модифікованих та немодифікованих мембран було отримано на сканувальному електронному мікроскопі JSM 6700F.

Дослідження транспортних характеристик магнітоактивних мембран

Ультрафільтрацію водних розчинів БСА проводили в стандартній циліндричній комірці непроточного типу Amicon 8050 (Millipore, США). Комірка обладнана магнітною мішалкою, що створює перемішування над мембраною та задає постійне магнітне поле. Швидкість обертання мішалки становила 250 ± 10 об/хв. Досліди з фільтрації проводили при 293 ± 2 К. Робочий тиск у комірці задавали за допомогою стисненого азоту та змінювали від 100 до 400 кПа. Концентрацію альбуміну змінювали від 0,1 до 0,5 % (мас.).

Результати та їх обговорення

Об'ємний потік води крізь мембрани – це одна з найважливіших мембранних характеристик. Окрім того, про ступінь прищеплення опосередковано можна судити за зміною об'ємного потоку води крізь мембрани в порівнянні з немодифікованими зразками (рис. 2).

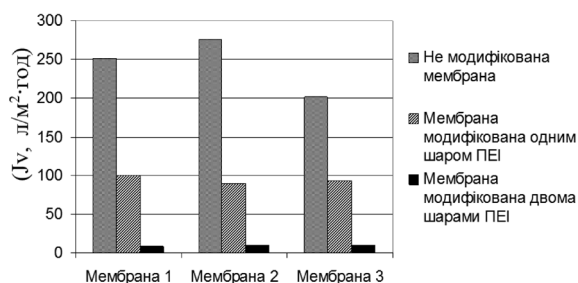


Рис. 2. Вплив модифікування на об'ємний потік води (J_v , л/м²·год) крізь мембрани, модифіковані PEI при робочому тиску 100 кПа

Як видно з діаграми на рис. 2, іммобілізація PEI на мембранній поверхні призводить до суттєвого зменшення об'ємного потоку води крізь полісульфонової мембрани. Так, прищеплення одного шару PEI призводить до зменшення об'ємного потоку приблизно у 2,5 рази, а прищеплення двох шарів – приблизно в 14 разів. Модифікування мембран та дослідження їхніх властивостей завжди проводилось на трьох зразках мембрани, і дані, представлені на рис. 2, підтверджують високий рівень відтворюваності експерименту.

Для підтвердження іммобілізації наночастинок магнетиту на поверхні мембрани була

проведена СЕМ модифікованих та немодифікованих наночастинок мембран. Електронні фотографії (рис. 3) поверхні обох мембран дуже різняться. Поверхня мембрани з прищепленим магнітоактивним комплексом (МАК) вкрита шаром наночастинок гексагональної структури, притаманної оксиду феруму. На жаль, не можна точно сказати, що наночастинок розташовані окремо та однорідно вкривають поверхню мембрани. Проте потрібно зважати на те, що електронне зображення може дещо відрізнятися від дійсності в результаті багатадійної підготовки досліджуваних зразків.

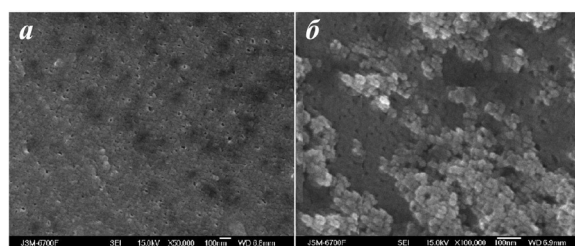


Рис. 3. СЕМ-зображення немодифікованої (а) та модифікованої наночастинок Fe_3O_4 (б) полісульфонової мембрани

Транспортні характеристики модифікованих та немодифікованих мембран досліджували в процесі ультрафільтрації білків. На рис. 4 представлено залежність об'ємного потоку від тиску при ультрафільтрації БСА крізь модифіковану полісульфоновою мембрану без наночастинок та з іммобілізованим магнетитом.

Ультрафільтрація розчинів високомолекулярних сполук завжди супроводжується концентраційною поляризацією, основним недоліком якої є зниження продуктивності та зміна селективності мембрани. Як видно з рис. 4, а, для мембран без іммобілізованих наночастинок магнетиту спостерігаються дещо нижчі значення продуктивності в порівнянні з мембраною з іммобілізованими наночастинами. Крім того, залежності продуктивності мембран по БСА від тиску різняться. Так, для мембрани з іммобілізованим магнетитом при концентраціях БСА 0,1–0,3 % спостерігається майже лінійна залежність об'ємного потоку від тиску, що свідчить про відсутність опору примембранного шару, а отже, зменшення ефекту концентраційної поляризації.

При ультрафільтрації водних розчинів БСА зі зростанням тиску об'ємний потік спочатку збільшується, а після досягнення певного тиску він перестає зростати та виходить на плато. Досягається так званий граничний потік J_∞ , величина якого залежить від початкової концентрації розчиненої речовини в об'ємі. Як видно з рис. 4,

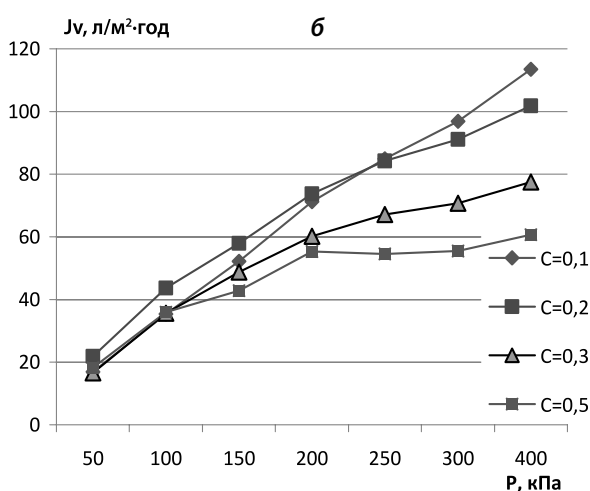
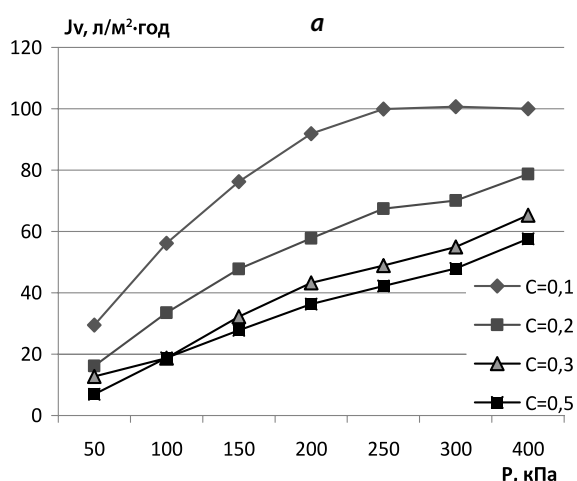


Рис. 4. Ультрафільтрація БСА (60 кДа) через модифіковані ПЕІ мембрани без магнетиту (а) та з іммобілізованим магнетитом (б)

для мембран без наночастинок величина граничного потоку падає від 100 до 60 л/м²·год при зміні концентрації БСА з 0,1 до 0,5 % (мас.). Разом з тим для мембран з іммобілізованим магнетитом при концентраціях 0,1–0,2 % граничний потік за тих самих тисків не досягається. Лінеаризація рівняння (1) дає змогу визначити коефіцієнт масоперенесення k :

$$J_{\infty} = k \ln \left(\frac{C_m}{C_b} \right) = k \ln C_m - k \ln C_b, \quad (1)$$

де k – коефіцієнт масоперенесення; C_m – концентрація розчиненої речовини в примембранному шарі; C_b – концентрація вихідного розчину.

Як видно з рис. 5, коефіцієнт масоперенесення для мембрани з іммобілізованими магнітними наночастинками становить $1,23 \cdot 10^{-5}$ м/с, що в 1,64 раза більше, ніж для контрольної мембрани без наночастинок. Коефіцієнт масоперенесення – це відношення коефіцієнта дифузії розчиненої речовини, в нашому випадку БСА, до

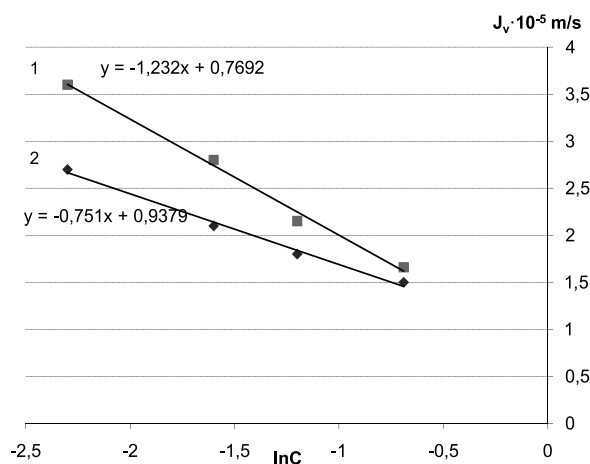


Рис. 5. Визначення коефіцієнта масоперенесення для модифікованих ПЕІ мембран:

1 – магнітоактивна мембрана;
2 – мембрана без наночастинок (контроль)

товщини дифузійного примембранного шару. Оскільки коефіцієнт дифузії за даних умов не змінюється, очевидно, що збільшення коефіцієнта масоперенесення відбувається за рахунок зменшення товщини дифузійного шару, яка своєю чергою залежить від критерію турбулізації Рейнольдса. А отже, рух магнітних наночастинок у примембранному шарі створює додаткову турбулізацію, що й сприяє зниженню концентраційної поляризації.

Висновки

Розроблено метод модифікування полісульфонових мембран з метою їх активації епоксигрупами. Метод полягає у двоступеневому прищепленні до поверхні мембран поліпропіленглікольдигліцидилетеру (PGDGE). На першому етапі PGDGE реагує з кінцевими гідроксильними групами ланцюга полісульфону, при цьому друга епоксигрупа залишається в активному стані. Надалі її функцією є взаємодія з аміногрупою поліетиленіміну (ПЕІ), що виконує роль полімерного спейсера і призводить до появи на поверхні реакційноактивних аміногруп. На другому етапі модифікування PGDGE реагує з аміногрупами ПЕІ, при цьому концентрація активних епоксигруп збільшується у 20 разів [10]. Ефективність модифікування продемонстровано шляхом вимірювання зміни об'ємного потоку через мембрану після кожного етапу.

Модифіковані мембрани було використано для іммобілізації магнітних наночастинок на їхній поверхні з метою зниження їх забруднення та концентраційної поляризації.

Наночастинки Fe_3O_4 , функціоналізовані аміногрупами, закріплювалися на мембрані за допомогою ковалентного зв'язку між аміно- та епоксигрупами. За рахунок гнучкого спейсера ПЕІ та PGDGE вони мають змогу рухатися при прикладанні магнітного поля. Отримані магнітоактивні мембрани досліджували в процесі

ультрафільтрації водних розчинів БСА. Показано, що ультрафільтрація БСА на магнітоактивних мембранах супроводжується вищими потоками в порівнянні з контрольними мембранами та характеризується вдвічі більшим коефіцієнтом масоперенесення, що для БСА становив $1,23 \cdot 10^{-5}$ м/с.

Список літератури

1. Rana D. Surface modifications for antifouling membranes / D. Rana, T. Matsuura // Chemical reviews. – 2010. – № 110. – P. 2448–2471.
2. A novel method of surface modification on thin-film composite reverse osmosis membrane by grafting poly(ethylene glycol) / G. Kang, M. Liu, B. Lin [et al.] // Polymer. – 2007. – № 48. – P. 1165–1170.
3. Amine enrichment and poly(ethylene glycol) (PEG) surface modification of thin-film composite forward osmosis membranes for organic fouling control / S. Romero-Vargas Castrillón, X. Lu, D. L. Shaffer, M. Elimelech // Journal of Membrane Science. – 2014. – № 450. – P. 331–339.
4. Ahsani M. Study on the fouling behavior of silica nanocomposite modified polypropylene membrane in purification of collagen protein / Mina Ahsani, Reza Yegani // Chemical engineering research and design. – 2015. – № 102. – P. 261–273.
5. Hydrophilization of porous polypropylene membranes by atomic layer deposition of TiO_2 for simultaneously improved permeability and selectivity / Q. Xu, J. Yang, J. Dai [et al.] // J. Membr. Sci. – 2013. – № 448. – P. 215–222.
6. Magnetically activated micromixers for separation membranes / H. Himstedt, Q. Yang, Dasi L. Prasad [et al.] // Langmuir. – 2011. – Vol. 27. – P. 5574–5581.
7. Магнітно-активні ультрафільтраційні мембрани на основі целюлози / В. В. Коновалова, С. В. Горобець, С. А. Полоз, А. Ф. Бурбан // Доповіді НАН України. – 2014. – № 3. – С. 119–125.
8. Коновалова В. В. Ультрафільтрація водорозчинних полімерів на магнітоактивних мембранах / В. В. Коновалова, А. Ф. Бурбан, О. І. Іваненко, П. І. Перхун // Наукові записки НаУКМА. – 2015. – Т. 170 : Хімічні науки і технології. – С. 6–11.
9. A new consolidation system for aged silk fabrics : Effect of reactive epoxide-ethylene glycol diglycidyl ether / Dun Huang, Zhiqin Peng, Zhiwen Hu [et al.] // Reactive & Functional Polymers. – 2013. – № 73. – P. 168–174.
10. Heterogeneous surface modification of hollow fiber membranes for use in micro-reactor systems / Stephen Kroll, Lina Meyer, Alain-Michel Graf [et al.] // Journal of Membrane Science. – 2007. – № 299. – P. 181–189.

V. Konovalova, G. Pobigai, O. Ivanenko, S. Tsaryk, A. Burban, P. Perhun

MODIFICATION OF POLYSULFONE MEMBRANE BY MAGNETIC NANOPARTICLES

Surface modification is an effective way to reduce membrane fouling. Mainly, the modification is based on forming of the hydrophilic layer by the polymer chains or hydrophilic nanomaterials on the membrane surface. This work develops the method of magnetic nanoparticles immobilization on polymer polysulfone membrane to reduce their fouling and concentration polarization. Fe_3O_4 nanoparticles were functionalized by amino groups and fixed on the membrane surface by the flexible spacer polyethyleneimine and poly(propylene glycol) diglycidyl ether, allowing them to move in the magnetic field. The movement of nanoparticles in the boundary layer intensifies turbulence near the membrane surface. The size of nanoparticles was 10–20 nm, which was confirmed by the transmission electron microscopy. Scanning electron microscopy was used for identification of magnetite nanoparticles on the surface of polysulfone membrane.

The resulting magnetic active membrane was investigated in the ultrafiltration of aqueous solutions of bovine serum albumin (BSA). Permeate flux of ultrafiltration of BSA water solutions of various concentrations through the modified control membrane and membrane with immobilized magnetite was studied. It is shown that ultrafiltration of BSA on magneto-active membrane is accompanied by higher flows in comparison with control membranes and is characterized by doubled mass transfer coefficient of $1.23 \cdot 10^{-5}$ m/s for BSA. The movement of magnetic nanoparticles on the membrane surface creates additional turbulence in the boundary layer that reduces concentration polarization.

Keywords: magneto-active membranes, polysulfone membranes, magnetic nanoparticles, membrane modification.

Матеріал надійшов 25.12.2015