

Г. В. Яцульчак, Ю. Я. Мельник, В. Р. Цвик, О. В. Суберляк
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас

МЕТОД ФОРМУВАННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ МЕМБРАН НА ОСНОВІ ГІДРОГЕЛЕВИХ ПЛІВОК

© Яцульчак Г. В., Мельник Ю. Я., Цвик В. Р., Суберляк О. В., 2015

Підбрано якісний склад субфази для модифікування гідрогелевих мембран ультратонким поліамідним шаром. Розроблено лабораторну установку, яка дає змогу наносити поверхневий шар з поліаміду за безпосереднього контакту гідрогелевої плівки з тонким шаром модифікувального розчину. Одержано композиційні плівкові мембрани на основі рідкоструктурованих кополімерів гідроксіетилметакрилату з полівінілпіролідом та аліфатичного поліаміду. Міцність одержаних мембран у гідратованому стані може сягати 1,1 МПа, а коефіцієнт проникності за хлоридом натрію - $(0,3 \text{ , } 2,3) \times 10^4 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$.

Ключові слова: гідрогелі, полівінілпіролідон, поліамід-6, модифікувальний розчин, субфаза, композиційні плівкові мембрани.

As part of the study, the qualitative subphase content for the modification of hydrogel membranes by ultrathin polyamide layer has been selected. The laboratory facility that allows for applying the surface layer of polyamide upon the direct contact of the hydrogel film with a thin layer of the modifying solution has been developed. The compositional film membranes based on hydroxyethyl methacrylate cross-linking copolymers with polyvinylpyrrolidone and aliphatic polyamide have been obtained. The strength of the membranes obtained in the hydrated state can reach 1.1 MPa, and the coefficient of permeability under the sodium chloride is $(0,3 \text{ , } 2,3) \times 10^4 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{hr}^{-1}$.

Key words: hydrogels, polyvinylpyrrolidone, polyamide-6, modification solution, subphase, compositional film membranes.

Постановка проблеми. Все частіше використання полімерних мембран у медичній галузі вимагає розроблення технологічних методів одержання мембранних матеріалів комбінуванням різноманітних їх складових шарів для покращення функціональних властивостей. Композиційні мембрани переважно складаються з двох або більше послідовно розташованих плівок, кожна з яких забезпечує певні параметри фільтраційного процесу чи якості композиту загалом. Гідрогелеві мембрани характеризуються доброю проникністю, проте недостатньою міцністю, що звужує сферу їх використання. Тому актуальною стає проблема підсилення гідрогелевих плівок методом поверхневого модифікування шарами зміцнювального матеріалу так, щоб зберегти розділювальну здатність гідрогелевих мембран та покращити їхні фізико-хімічні властивості. Такі мембрани можна використовувати в умовах підвищеного тиску, зокрема, в процесах ультрафільтрації або гемодіалізу.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Полімерні гідрогелі є гідрофільними зшитими макромолекулярними системами, які здатні утримувати значні кількості води, із збереженням при цьому властивостей твердих тіл. Широке їх застосування зумовлено спектром характеристичних властивостей, таких як висока іммобілізаційна ємність і селективна проникність. Таке поєднання властивостей гідрогелів зумовлює широкий діапазон сфер їх застосування – від технічних сфер

(сорбенти, газорозділювальні і йонообмінні мембрани) до харчової промисловості і медицини (структуроутворювачі харчових продуктів, носії лікарських засобів, штучні замітники біологічних тканин, матеріали для м'яких контактних лінз та ін.). Однак за високої еластичності і позитивних селективно-транспортних характеристиках полімерні гідрогелі відзначаються недостатньою механічною міцністю, що суттєво звужує можливість їх використання, зокрема у медицині.

Гідрогелеві матеріали поряд з гідрофільними властивостями і високою сумісністю з біологічними тканинами повинні володіти й іншими цільовими характеристиками, такими як проникність, механічна міцність матеріалу в гідратованому стані і т. п. [1, 2]. Поєднання в одному матеріалі цих властивостей дає змогу створювати унікальні полімерні вироби, зокрема нові мембранні матеріали медико-біологічного призначення. Цих цілей можна досягти за допомогою створення композиційних матеріалів, що містять принаймні два компоненти, кожен з яких виконує певні функції. Метод моношарів і плівок Ленгмюра – Блоджетт (ПЛБ) дає змогу одержувати композиційні мембрани нанесенням тонких плівок на пористі матриці із поверхні інертної рідкої фази. Для нанесення органічних речовин достатньо використовувати водну фазу або водні розчини, проте використання розчинів полімерів, які осаджуються у воді, зокрема поліамідів, вимагає підбору інертного середовища та розроблення його складу для одержання полімерних покриттів на твердих матрицях.

Мета роботи – підібрати якісний і кількісний склад рідкої інертної фази для методу плівок Ленгмюра – Блоджетт і розробити установку для нанесення модифікувального розчину на основі поліаміду та формування композиційних плівок мембранного типу на основі рідкоструктурованих кополімерів 2-гідроксіетилметакрилату (ГЕМА) з полівінілпіролідом (ПВП) та сумішей аліфатичного поліаміду та ПВП.

Матеріали та методи досліджень. Як основу для формування композиційних мембран використовували гідрогелеві плівкові мембрани, одержані полімеризаційним методом із використанням композицій на основі водних розчинів ГЕМА з ПВП [2]. Попередніми дослідженнями було визначено склади розчинів для формування ультратонких проникних поліамідних плівок [3]. Вони складаються з розчинів сумішей аліфатичного поліаміду та ПВП у розчинювальній системі на основі водних розчинів мурашиної кислоти (НСООН). Для досліджень використовували поліамід-6 (ПА-6) торгової марки (Tarnamid-27), ПВП із молекулярною масою 12000 ± 2000 (ТУ 64-9-03-86). Для приготування модифікувальних розчинів використовували мурашину кислоту маркування “ч” (ГОСТ 5848-73) із вмістом основної речовини 90 % і воду демінералізовану (ГОСТ 6709-72). Для приготування рідкої інертної фази (субфази) для реалізації методу ПЛБ використовували суміші на основі циклогексану (C_6H_{12}) маркування “чда” (ТУ 2631-029-44493179-99) та чотирихлористого вуглецю (CCl_4) ГОСТ 20288-74.

Для дослідження взаємодії субфази з мурашиною кислотою використовували суміш C_6H_{12} та CCl_4 у співвідношенні 40:60 об. %. Їхнє контактування досліджували на межі розділу фаз та із взаємним перемішуванням. Визначали кількість мурашиної кислоти у рідкій органічній фазі (субфазі) згідно з ГОСТ 20288-74.

Фізико-механічні властивості синтезованих плівкових композиційних мембран у гідратованому стані визначали методом прориву плівки, закріпленої в кільцеподібному затискачі, за дії штиревого індентора з використанням розривної машини “Kimura” типу 050/RT-6010 із швидкістю деформування зразка 25 мм/хв. за розробленою методикою [4]. Проникність плівкових мембран вимірювали за допомогою лабораторного діалізатора у динамічному режимі під час діалізу водних розчинів модельної речовини (натрію хлориду) за розробленою методикою [5].

Результати досліджень та їх обговорення. Для одержання композиційних мембран було обрано метод осадження ультратонкої поліамідної плівки на водовмісній поверхні гідрогелю. При цьому шар поліаміду міцно утримувався на поверхні гідрогелю внаслідок фізичної взаємодії споріднених полімерів підкладки і поверхневого модифікувального шару.

За основу нами було обрано метод Ленгмюра – Блуджетт, суть якого полягає у нанесенні тонких плівок на тверду підкладку з поверхні рідкої фази. Рідка фаза надає змогу модифікувальному розчину розтектися на її поверхні, утворивши рівномірний шар у вигляді тонкої плівки. Для можливості такого розтікання модифікувальний розчин повинен мати меншу густину, ніж субфаза, не розчинятися та не взаємодіяти з нею.

Беручи до уваги склад модифікувальних розчинів на основі мурашинокислих розчинів сумішей ПА і ПВП, як рідку інертну фазу було обрано суміш циклогексану та чотирихлористого вуглецю, які необмежено змішуються між собою одночасно. Циклогексан не взаємодіє із жодним з компонентів модифікувального розчину, проте має низьку густину, а CCl_4 , своєю чергою, за високої густини нерозчинний і не взаємодіє з водою [6,7] та поліамідом-6 (ПА-6) [8], проте у ньому частково розчиняються ПВП у кількості, меншій за 1 % [9] і мурашина кислота ~ 3 % [6].

Дослідження здійснювали з найагресивнішим компонентом модифікувального розчину, а саме 90 % мурашиною кислотою та рідкою інертною фазою, яка складалася із суміші циклогексану і чотирихлористого вуглецю. Експериментальними дослідженнями підібрано кількісний склад рідкої субфази, що складається із суміші циклогексану і чотирихлористого вуглецю у співвідношенні 40 : 60 % об., густина якої становить $1,257 \text{ г/см}^3$, що дає змогу розтікатися на її поверхні модифікувальним розчинам на основі сумішей ПА-6/ПВП в розчинювальній системі: мурашина кислота – вода (90 %-ний водний розчин $HCOOH$ має густину $1,204 \text{ г/см}^3$). Титрометричними дослідженнями встановлено, що такий склад субфази забезпечує її мінімальну фізичну взаємодію з компонентами модифікувального розчину, зокрема розчинність мурашиної кислоти в ній значно зменшується і становить менше 0,5 %.

Взаємодію рідкої органічної фази з мурашиною кислотою досліджували за максимального їх контакту, чого досягали інтенсивним перемішуванням та у контактні на межі фаз – коли кислоту обережно наливали на поверхню рідкої субфази без додаткового перемішування. Дослідженнями встановлено, що розчинність мурашиної кислоти значно залежить від умов контактування фаз (рис. 1). Встановлено, що інтенсивне перемішування фаз призводить до утворення емульсії мурашиної кислоти в органічній фазі, яка з часом розшаровується, і вміст мурашиної кислоти у субфазі з часом зменшується. За контакту на межі фаз $HCOOH$ – субфаза кількість кислоти зростає внаслідок незначної розчинності кислоти у розчинниках, проте не перевищує 0,5 %.

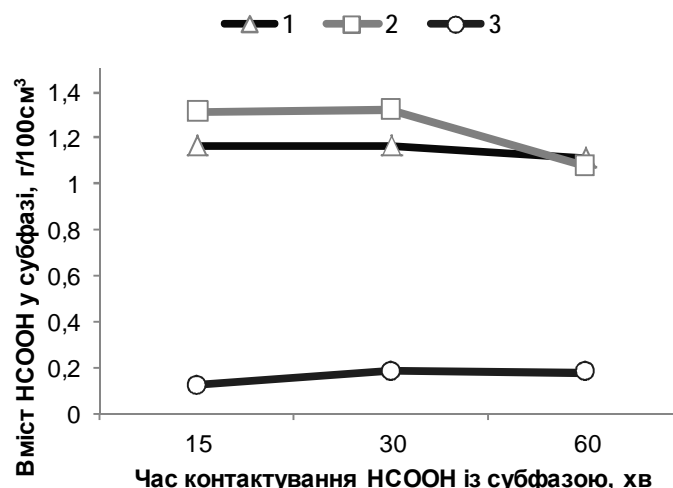


Рис. 1. Залежність вмісту мурашиної кислоти ($HCOOH$) у рідкій субфазі від умов їх контактування:

1, 2 – перемішування $HCOOH$ із субфазою, 3 – без перемішування, на межі фаз;

1 – без відстоювання емульсії органічної субфази з водою перед титруванням;

2, 3 – відстоювання емульсії органічної субфази

з водою перед титруванням протягом 24 год; склад субфази: $CCl_4 + C_6H_{12} = 60:40$ % об.

Для формування композиційних гідрогелевих мембран нами розроблено лабораторну установку, у якій розташування привідного барабана у ванні для рідини (субфази), оснащеного бар'єром, дає змогу наносити покриття на гідрогелеву плівку з поверхні субфази, а наявність сушильної камери – контролювати режим сушіння і формування композиційної полімерної плівки. Установка, схему якої наведено на рис. 2, містить вузол розмотування гідрогелевої плівки, формувальний пристрій з привідним барабаном, вузли висушування та намотування композиційної плівки і напрямні ролики між ними, а також живильну ємність. Формувальний пристрій виконано у вигляді ванни, за всією шириною якої встановлено привідний барабан, оснащеної бар'єром, виконаним з можливістю горизонтального переміщення, при цьому вузол висушування композиційної плівки виконано у вигляді сушильної камери, а живильна ємність розташована над ванною між привідним барабаном та бар'єром. Це забезпечує утворення тонкого покриття на гідрогелевій плівці нанесенням з поверхні рідини, що дає можливість отримати бездефектну композиційну гідрогелеву мембрану з необхідною механічною міцністю.

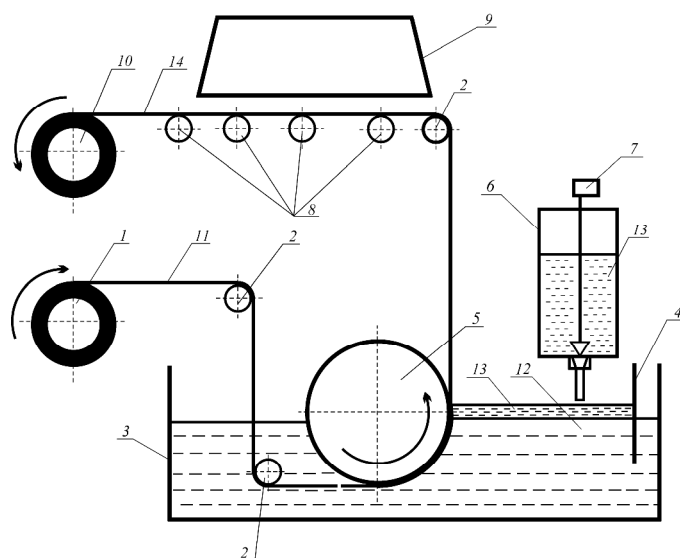


Рис. 2. Схема лабораторної установки для формування композиційних гідрогелевих мембран:
 1 – вузол розмотування гідрогелевої плівки; 2 – напрямні ролики; 3 – ванна для субфази;
 4 – бар'єр; 5 – привідний барабан; 6 – живильна ємність; 7 – дозатор; 8 – підтримувальні ролики;
 9 – сушильна камера; 10 – вузол намотування композиційної плівки; 11 – гідрогелева плівка;
 12 – рідка органічна субфаза; 13 – модифікувальний розчин; 14 – композиційна мембрана

Установка працює так. Шпулю з гідрогелевою плівкою встановлюють у вузол розмотування 1, а вільний кінець плівки огинає всі вузли установки, зокрема проходить напрямний ролик 2, огинає привідний барабан 5, який розташований по всій ширині ванни 3, напрямний ролик 2 та підтримувальні ролики 8 і закріплюють у вузлі намотування 10. Ванну 3, виготовлену з політетрафторетилену (фторопласту), наповнюють рідиною (субфазою) 12. На поверхню субфази 12, що знаходиться між привідним барабаном 5 та бар'єром 4, із живильної ємності 6 дозують полімерний розчин 13 і пересуванням бар'єру 4 встановлюють його товщину. Включають вузол розмотування гідрогелевої плівки 1, привідний барабан 5, вузол намотування композиційної плівки 10, сушильну камеру 9. Гідрогелева плівка 11 за допомогою напрямних роликів 2 переміщується крізь рідку субфазу 12, огинає привідний барабан 5 і на виході із субфази контактує з модифікувальним розчином 13, який наноситься на її поверхню, огинає напрямний ролик 2 і переміщується підтримувальними роликами 8 через сушильну камеру 9, де розчинник випаровується при температурі 75...80 °С і отримана в результаті композиційна плівка у гідратованому стані 14 намотується на бобіну у вузлі намотування 10.

Отже, нами опрацьовано технологію, конструкцію установки і підібрано склад субфази для виготовлення композиційних полімерних матеріалів у вигляді підкладкового гідрогелевого шару,

що з одного боку покритий зміцненим ультратонким проникним поліамідним шаром. Метод одержання композиційної плівки полягає в осадженні з поверхні рідкої субфази ультратонкої поліамідної плівки на водовмісній поверхні гідрогелю. Товщина і міцність осадженої полімерної плівки залежить від концентрації модифікувального розчину, часу контакту гідрогелевої мембрани з розчином і режиму упарювання розчинника. Перспективність розробленого методу полягає у заміні принципу нанесення поверхневого шару зануренням підкладки на безпосередній контакт з керованим часом поверхні гідрогелю з тонким шаром модифікувального розчину. За такого методу осаджена ультратонка плівка міцно утримується на поверхні гідрогелю внаслідок фізичної взаємодії споріднених полімерів підкладки і поверхневого модифікувального шару.

Дослідженнями встановлено, що одержані з використанням розробленого методу композиційні мембрани характеризуються підвищеною міцністю, порівняно з гідрогелями матриці, яка залежить від складу суміші ПА–ПВП, її концентрації в модифікувальному розчині і умов формування. Міцність при прориві одержаних композиційних мембран у гідратованому стані можна напрямлено регулювати в межах 0,2...1,1 МПа, внаслідок чого змінюється їхнє відносне видовження при розриві в інтервалі 90...300 %. Визначено, що залежно від композиційного складу і технологічних параметрів формування синтезовані композиційні мембрани характеризуються коефіцієнтом проникності за натрію хлоридом $(0,3...2,3) \cdot 10^4$ моль·м²·год⁻¹.

Висновки. Розроблено метод формування композиційних гідрогелевих мембран, підбрано склад рідкої органічної фази та опрацьовано лабораторну установку для модифікування гідрогелевих мембран на основі рідкоструктурованих кополімерів гідроксіетилметакрилату із полівінілпіролідонном проникним ультратонкими плівками з розчинів сумішей поліаміду-6 і ПВП. Одержано композиційні плівкові мембрани з підвищеними фізико-механічними і регульованими селективно-транспортними характеристиками.

1. Павлюченко В. Н., Иванчев С. С. Композиционные полимерные гидрогели // *Высокомолек. соед.* – 2009. – Т. 51А, № 7. – С. 1075–1095. 2. Skorokhoda V., Melnyk Yu., Semenyuk N. and other. Structure controlled formation and properties of highly hydrophilic membranes based on polyvinylpyrrolidone copolymers // *Chemistry & Chemical Technology.* – 2012. – Vol. 6, № 3. – P. 301–305. 3. Suberlyak O., Baran N., Melnyk Yu. and other. Regularities of films forming on the basis of polyamide – polyvinylpyrrolidone mixtures // *Chemistry & Chemical Technology.* – 2012. – Vol. 6, № 1. – P. 73–76. 4. Суберляк О. В., Мельник Ю. Я., Скорохода В. Й. Закономірності одержання та властивості гідрогелевих мембран // *Фізико-хімічна механіка матеріалів.* – 2014. – № 6. – С. 105–111. 5. Мельник Ю. Я., Галишин О. З., Скорохода В. Й. Дифузійні властивості плівкових гідрогелів на основі кополімерів полівінілпіролідону // *Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”.* – 2009. – № 644. – С. 289–293. 6. Коган В. Б., Фридман В. М., Кафаров В. В. *Справочник по растворимости: Т. 1. Бинарные системы. Кн. 2. М-Л: Изд-во АН СССР. 1962. – 1961 с.* 7. Райхарт К. *Растворители и эффекты среды в органической химии: Пер. с англ. – М.: Мир, 1991. – 763 с.* 8. Нельсон У. Е. *Технология пластических масс на основе полиамидов: Пер. с англ. / под ред. А. Я. Малкина. – М.: Химия, 1979. – 256 с.* 9. Bühler V. *Polyvinylpyrrolidone – Excipients for Pharmaceuticals (Povidone, Crospovidone and Copovidone).* – Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2005. – 263 p.