
МОДИФИКАЦИЯ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА И ПОЛИСУЛЬФОНА

В.П. Касперчик, А.Л. Яскевич, А.В. Бильдюкевич

ГНУ Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск

Исследованы процессы физико-химической модификации поверхности ультрафильтрационных мембран из сополимеров акрилонитрила (ПАН) и полисульфона (ПС). Для повышения устойчивости ПАН мембран к щелочным средам на исходную матрицу воздействовали 30-40 % гидразинсодержащими растворами при 80-90 °С. Показано увеличение химической стойкости ПАН мембран, модифицированных гидразин гидратом. ПС мембраны модифицировали винильными полимерами, содержащими амидо- и аминогруппы в боковых цепях, с последующей стабилизацией нанесенных слоев низко- и высокомолекулярными сшивающими агентами. Исследованы транспортные характеристики полученных модифицированных мембран по отношению к модельным растворам высокомолекулярных соединений и культуральных жидкостей с низким содержанием белка. Показана высокая устойчивость к загрязнению модифицированных ПС мембран в процессе ультрафильтрации.

Ключевые слова: ультрафильтрация, мембраны, модификация, полиэлектролиты, композитные мембраны

Surface physico-chemical modification processes of ultrafiltration membranes made of acrylonitrile copolymers (PAN) and polysulfone (PS) have been investigated. Treatment of initial matrix by 30-40 % hydrazine solutions at 80-90 °C was used for increase of the PAN membranes resistance to basic solutions. Improvement of chemical stability for PAN membranes modified by hydrazine hydrate was shown. PS membranes were modified by vinyl polymers containing amido- and amino groups in side chains with following stabilization of coated layers by low and high molecular cross-linking agents. Transport characteristics of obtained modified membranes have been investigated for high molecular model solutions and microbiological broths with low protein content. High resistance to fouling during ultrafiltration for PS modified membranes was shown.

Key words: ultrafiltration, membranes, modification, polyelectrolytes, composite membranes

Ультрафильтрационные мембраны на основе сополимеров акрилонитрила (ПАН) характеризуются высокой устойчивостью к действию водомасляных эмульсий, коллоидного железа, а также хорошо себя зарекомендовали при разделении растворов белков и ферментов [1]. Вместе с тем, мембраны из ПАН менее устойчивы к воздействию сильных кислот и щелочей, чем мембраны из полиамида и, тем более, из полисульфона [2]. Полисульфоновые (ПС) мембраны

отличаются наибольшей устойчивостью к агрессивным средам. Одновременно с этим для них характерна значительная адсорбция белковых веществ на поверхности в процессе ультрафильтрации, приводящая к потерям целевых компонентов и загрязнению мембран [3].

В данной работе решались две основные задачи:

– повышение химической устойчивости мембран из сополимеров акрилонитрила с воз-

можно меньшим изменением транспортных характеристик исходной матрицы;

– физико-химическая модификация мембран из полисульфона с целью получения субструктур с повышенной задерживающей способностью по высокомолекулярным веществам и устойчивостью к загрязнению фильтруемыми средами.

Известно [4], что при обработке ПАН гидразингидратом можно существенно повысить химическую стойкость полимера за счет образования триазольных и тетразольных циклических структур. Влияние данных процессов на характер изменения транспортных свойств пористых фильтрующих материалов, к которым относятся ультрафильтрационные мембраны, не исследовано.

Адсорбцию белков на поверхности полисульфоновых мембран можно уменьшить или предотвратить посредством направленной модификации гидрофильными полимерами. Варьирование концентраций полимеров и режимов их нанесения позволяет получать мембраны с регулируемыми физико-химическими свойствами [5]. В основном ПС мембраны используются в качестве крупнопористой “подложки” в производстве мембран для нанофильтрации и низконапорного обратного осмоса [6, 7]. В литературе практически не упоминается о получении композитных ультрафильтрационных мембран на основе полисульфона.

В качестве исходных использовали ультрафильтрационные мембраны из сополимеров акрилонитрила марок ПАН-100 и ПАН-20 и из полисульфона марки ПС-100 (ТУ РБ 14742403.001-96). Обработку мембран из ПАН проводили 30–40 % растворами гидразингидрата (ГГ) и солянокислого гидразина (ГС) при 80–90 °С. Для проверки химической устойчивости образцы

мембран экспонировали в 0,1 и 1 М растворах гидроксида натрия при 25 °С и периодически измеряли их удельную гидравлическую проницаемость (J) и задерживающую способность (R) по 0,2 % раствору поливинилпирролидона (ПВП) с $M_w = 25$ кДа. Мембраны из ПС модифицировали винильными полимерами, содержащими амидо- и аминогруппы в боковой цепи: поли-[N, (2-аминоэтил)акриламид] (ПАЭАА) и поли-[N, (2-диаминодиэтил)акриламид] (ПАДА). При нанесении растворов ПАЭАА и ПАДА в режиме ультрафильтрации помимо адсорбции происходило блокирование пористой структуры мембран. В результате увеличивались гидрофильность поверхности мембран и задерживающая способность. Нанесенный селективный слой стабилизировали с помощью химической сшивки низкомолекулярными и высокомолекулярными бифункциональными агентами. Транспортные свойства ПС мембран до и после модификации оценивали измерением удельной гидравлической проницаемости и коэффициентов задержания 0,2 % растворов полиэтиленгликолей (ПЭГ) с $M_w = 3 - 40$ кДа.

В табл. 1 представлены экспериментальные данные по изменению транспортных характеристик мембран из сополимеров акрилонитрила после обработки растворами гидразингидрата и солянокислого гидразина. Из представленных данных следует, что воздействие ГГ и СГ на матрицу исходных мембран приводит к различным результатам. В случае крупнопористых мембран (ПАН-100) изменение транспортных свойств выражено в большей степени. Причем, при воздействии ГГ происходит некоторое уплотнение структуры мембраны, а при воздействии СГ наблюдаются обратные явления. Для более плотных мембран (ПАН-20) изменение транспортных свойств было выражено в меньшей степени. По-видимому, увеличение прони-

Таблица 1. Транспортные характеристики мембран до и после обработки 30 % растворами гидразингидрата и солянокислого гидразина

Мембрана	$J_w, \text{ л/м}^2\text{ч}$			Задержание ПВП-25000, %		
	Исходная	После ГГ	После СГ	Исходная	После ГГ	После СГ
ПАН-100	220-280	160-230	270-350	35-50	50-60	30-40
ПАН-20	70-100	70-100	80-110	75-85	75-85	70-80

цаемости мембран и уменьшение их селективности связано с тем, что при воздействии растворов СГ, имеющих сильноокислую реакцию, происходит небольшое растравливание пористой структуры. Тем не менее, как при воздействии гидразингидрата, так и солянокислого гидразина не происходит существенного изменения номинала мембран из ПАН.

Как уже отмечалось ранее, мембраны из сополимеров акрилонитрила ограниченно устойчивы в сильнощелочных средах. Вместе с тем, наиболее эффективные моющие средства для регенерации мембран имеют в своем составе сильные щелочи с концентрацией 0,1 моль/л и выше. Длительное воздействие 0,1 М раствора гидроксида натрия приводит к прогрессирующему падению проницаемости как исходных, так и модифицированных ГГ мембран. Следует отметить, что для этого уровня концентрации щелочи не происходит каких-либо существен-

тельности мембран по растворам ПВП даже при значительном времени экспозиции образцов (до 400 ч) в растворе гидроксида натрия.

На рис. 1 показано, какое влияние на проницаемость мембран оказывает увеличение концентрации щелочи до 1 моль/л. Для удобства сравнения полученных результатов водопроницаемость мембран после воздействия щелочи (J_w) приведена к их исходной водопроницаемости (J_0), т.е. использованы коэффициенты относительной проницаемости мембран ($\alpha = J_w/J_0$). Как видно из рисунка, проницаемость крупнопористых мембран изменяется в меньшей степени (кривые 2, 4), чем проницаемость более плотных мембран (1, 3). В этом случае водопроницаемость мембран ПАН-20 падает более чем в 5 раз. В значительно меньшей степени уменьшается проницаемость тех же мембран, предварительно обработанных солянокислым гидразином. Таким образом, для плотных немодифицированных мембран в результате щелочного омыления происходит коллапс пористой структуры.

Из данных по проницаемости может показаться, что крупнопористые мембраны более устойчивы к щелочному омылению. Следует заметить, что кинетическая зависимость коэффициента относительной проницаемости в этом случае проходит через экстремум, т.е. с какого-то момента происходит увеличение проницаемости. Какое влияние такой характер изменений оказывает на транспортные характеристики мембран при разделении растворов высокомолекулярных веществ, показано на рис. 2. Из полученных экспериментальных данных следует, что сохранение селективных свойств наблюдается только для плотных мембран из ПАН. Для крупнопористых немодифицированных мембран селективность падает практически до нуля. Падение водопроницаемости модифицированных мембран в результате длительного воздействия щелочи практически не сказывается на их производительности и задерживающей способности при разделении модельных растворов ПВП. В то же время для исходных мембран в тех же условиях транспортные характеристики претерпевают значительные изменения:

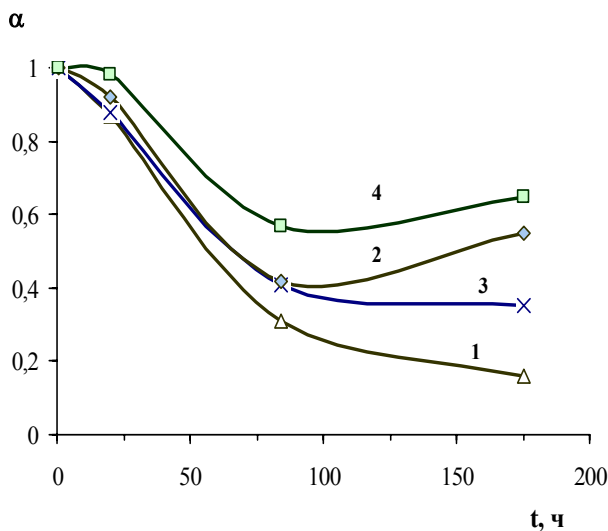


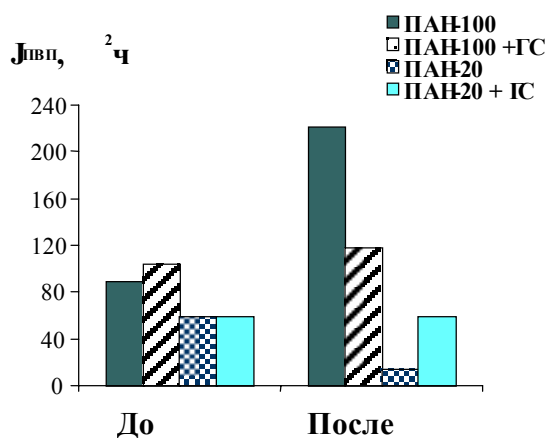
Таблица данных:

t, ч	ПАН-100		ПАН-20	
	2	4	1	3
0,5	1	1	1	1
20	0,92	0,98	0,87	0,88
84	0,42	0,57	0,31	0,41
175	0,55	0,65	0,16	0,35

Рис. 1 Зависимость относительной проницаемости мембран от времени экспозиции в 1 М растворе NaOH: 1,3 – ПАН-20; 2,4 – ПАН-100. 3,4 – мембраны предварительно обработаны солянокислым гидразином.

ных изменений селективности и производи-

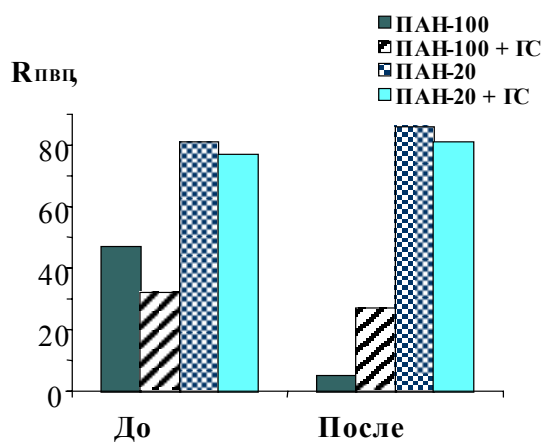
- для крупнопористых мембран поток по ПВП возрастает при значительном снижении селективности;



(a)

Таблица данных:

t, ч	ПАН-100	ПАН-100 + ГС	ПАН-20	ПАН-20 + ГС
До экспозиции	89	104	58	59
После экспозиции	221	117	14	59



(б)

Таблица данных:

t, ч	ПАН-100	ПАН-100 + ГС	ПАН-20	ПАН-20 + ГС
До экспозиции	47	32	81	77
После экспозиции	5	27	86	81

Рис. 2. Изменение трансмембранного потока (а) и коэффициентов задержания (б) по 0,2 % раствору ПВП мембран из ПАН (исходных и обработанных солянокислым гидразином) до и после экспозиции (175 ч) в 1 М растворе NaOH.

- для плотных мембран при сохранении селективных свойств происходит резкое падение потока по ПВП.

Таким образом, проведенные исследования показали, что обработка ультрафильтрационных мембран из сополимеров акрилонитрила 30-40 % растворами гидразингидрата и солянокислого гидразина повышают их устойчивость к щелочным средам. Для достижения возможно меньших изменений транспортных характеристик исходной мембраны в процессе модификации предпочтительнее использовать растворы гидразингидрата.

В работе [5] была показана принципиальная возможность использования для модификации полисульфоновых мембран винильных полимеров, содержащих амидо- и аминокислотные группы в боковой цепи. Полученные таким образом композитные мембраны проявляют высокую задерживающую способность по отношению к полимерам с небольшой молекулярной массой [5, 8]. В табл. 2 представлены данные по водопроницаемости и транспортные характеристики при разделении растворов полиэтиленгликолей на исходных и модифицированных мембранах из ПС. Из полученных экспериментальных данных следует, что модифицированные мембраны проявляют не только высокую селективность по отношению к разделяемым полимерам, но и характеризуются высокой устойчивостью к загрязнению высокомолекулярными веществами в процессе ультрафильтрации. Устойчивость к загрязнению возрастает при использовании для стабилизации полученных композитных структур низкомолекулярных сшивающих агентов (ПС-10М). В результате при разделении модельных растворов полимеров по абсолютной производительности модифицированные мембраны могут превосходить исходные мембраны более высокого номинала (ПС-20).

Модифицированные вышеописанным методом ПС мембраны прошли успешные испытания при выделении ферментов из разбавленных растворов. Известно, что при ультрафильтрации растворов с низким содержанием белков (< 50 мкг/мл) возникают потери, связанные с их адсорбцией в матрице мембраны и с уменьшением задержания при переходе к очень разбавленным растворам [9]. Изменение физико-химических свойств в

Таблица 2. Сравнительные характеристики исходных и модифицированных полисульфоновых мембран при ультрафильтрации ПЭГ. Условия разделения: мембранный фильтр ФМ02-200, $\Delta P=0,1$ МПа, $\omega = 5 \text{ с}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Мембрана	$J_0, \text{ л/м}^2 \text{ ч}$	$M_{\text{ПЭГ}}, \text{ кДа}$	$J_{\text{ПЭГ}}, \text{ л/м}^2 \text{ ч}$	$R, \%$	$J_w^*, \text{ л/м}^2 \text{ ч}$	α
ПС-100	240	40	49	95	61	0,25
		12	60	66	76	0,32
		3	70	16	83	0,36
ПС-20	61	12	24	95	30	0,49
		3	34	39	44	0,72
ПС-10М**	38	40	36	100	35	0,92
		3	38	93	38	1,00
ПС-10МС***	40	12	20	94	29	0,73
		3	26	86	32	0,80

* *Водопроницаемость мембраны после ультрафильтрации ПЭГ*

** *Для стабилизации структуры использован низкомолекулярный сшивающий агент*

*** *Для стабилизации структуры использован высокомолекулярный сшивающий агент*

процессе модификации (гидрофильно-гидрофобного баланса поверхности, размеров пор и распределения пор по размерам), помимо наблюдаемого улучшения производительности, должно влиять и на адсорбционную способность мембран. В табл. 3 представлены экспериментальные данные по распределению белка и пектиназной активности между фильтратом и концентратом при ультрафильтрации культуральной жидкости *Penicillium digitatum*. Как видно из представленных данных, хотя и нет четкой корреляции между выходом по активности и выходом по белку в концентратах, полученных на ПАН-20 (33,5 и 42,8 %) и на ПС-10М (90,3 и 64,1 %), для модифицированных мембран удалось добиться практически количественного выделения суммарной активности. Таким образом, в процессе направленной модификации ПС мембран происходит

блокирование адсорбционных центров мембранной матрицы макромолекулами ПАЭАА и ПАДА, в результате чего изменяются физико-химические свойства их поверхности. Это позволяет снизить потери целевых продуктов и повысить устойчивость мембран к загрязнению при ультрафильтрации растворов белков.

В результате практической реализации исследований получены экспериментальные образцы половолоконных мембранных элементов на основе модифицированного полисульфона с номинальным молекулярно-массовым пределом 10–20 кДа.

Работа была поддержана БРФФИ (грант Х04-243).

Литература

1. *Бильдюкевич А.В.* Ультрафильтрация в процессах

Таблица 3. Распределение белка и пектиназной активности при ультрафильтрации культуральной жидкости *Penicillium digitatum*. Степень концентрирования $n=10$.

	Активность (ПкА), %		Белок, %	
	ПАН-20	ПС-10 М	ПАН-20	ПС-10 М
Фильтрат	11,0	0	14,6	0
Концентрат	33,5	90,3	42,8	64,1
Потери	55,5	9,7	42,6	35,9

Содержание белка в исходной КЖ - 57,2 мкг/мл, активность - 1,15 ед/мл

- очистки воды // Журнал ВХО им. Менделеева.– 1990.– Т. 35, № 1.– С. 88–96.
2. *Праценко С.А., Ларченко Л.В., Бильдюкевич А.В.* Химическая и термическая стабильность ультрафильтрационных мембран второго поколения // Химия и технол. воды.– 1992.– Т. 14, № 10.– С. 764–768.
 3. *Fane A.G.* Ultrafiltration: factors influencing flux and rejection // Progress in filtration and separation; Ed. by Wakeman R.G.– Elsevier.– 1986.– P. 101–179.
 4. *Роскин Е.С.* Акрилонитрила полимеры // Энциклопедия полимеров.– М.: Сов. энциклопедия.– 1972.– Т. 1.– С. 40–47.
 5. *Яскевич А.Л., Бильдюкевич А.В.* Модификация ультрафильтрационных мембран растворами полиамидамина // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук.– 1996.– № 4.– С. 69–73.
 6. *Arthur S.D.* Structure– property relationship in a thin film composite reverse osmosis membrane // J. Membrane Sci.– 1989.– Vol. 46, № 2–3.– P. 243–260.
 7. Reverse osmosis performance of modified polyvinyl alcohol thin–film composite membranes / Lang K., Chowdhury G., Matsuura T., Sourirajan S. // Colloid and Interface Sci.– 1994.– Vol. 166, № 1.– P. 239–244.
 8. *Касперчик В.П., Яскевич А.Л., Бильдюкевич А.В.* Разделение гибкоцепных полимеров на крупнопористых и тонкопористых ультрафильтрационных мембранах // Коллоидный журнал. 2003.–Т. 65, № 5. С. 632–635.
 9. *Zhemkov V.P., Soldatov V.S.* Regularities of membrane separation in ultra- and microfiltration processes // Advances in membrane phenomena and processes.– Wrocław: Wrocław Technical University Press, 1989.– P.147–161.