

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 57 – 62

**MODIFICATION OF THE MICROPOROUS MEMBRANE
BY ASSOCIATES OF SYNTHETIC POLYELECTROLYTES
AND SURFACE-ACTIVE SUBSTANCES**

K. I. Omarova, K. B. Musabekov, A. O. Adilbekova

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan.
E-mail: Akbota.Adilbekova@kaznu.kz

Keywords: modification, macroporouscaprone membrane, flow coefficient, polyvinylpyridine, polymethacrylic acid, cetylpyridinium bromide, sodium dodecylsulphate.

Abstract. The modification of themacroporous membrane by polyelectrolyte associates based on oppositely charged synthetic polyelectrolytes and surfactants was carried out. Modifying action of surfactantpolycomplexes was estimated by the number of ion transfer. The benzene solution with different content of polystyrene was added to increase the polycomplexfixing on the surface of the macroporous membrane. The optimal amount of polystyrene was determined (30 wt.%). The modified membrane increases the ion transfer number with opposite charge to the polyelectrolyte macromolecules.

УДК 544.725:543.545

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ МАКРОПОРИСТЫХ МЕМБРАН
АССОЦИАТАМИ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ
И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

К. И. Омарова, К. Б. Мусабеков, А. О. Адильбекова

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: модифицирование, макропористая капроновая мембрана, коэффициент протекания, поливинилпиридин, полиметакриловая кислота, цетилтриметиламмоний бромид, додецилсульфат натрия.

Аннотация. Проведено модифицирование макропористой капроновой мембраны полиэлектролитными ассоциатами на основе противоположно заряженных синтетических полиэлектролитов и поверхностно-активных веществ. Модифицирующее действие поликомплексов поверхностно-активных веществ оценивали по величине чисел переноса ионов. Для увеличения прочности закрепления поликомплекса на поверхности макропористой капроновой мембраны добавляли бензолный раствор с различным содержанием полистирола. Определено оптимальное количество полистирола (30% вес.). Модифицированная мембрана увеличивает число переноса иона, имеющего знак заряда, противоположный заряду макромолекул полиэлектролита.

Введение. Развитие мембранных методов – одно из прогрессивных направлений науки и технологии. Электрохимическая активность (изменение чисел переноса ионов в порах мембраны) мембран сильно зависит от размеров пор. Для грубодисперсных систем (электрокинетический радиус $\chi R \geq 20$, где χ – параметр Дебая, R – радиус пор) увеличение чисел переноса ионов (в сравнении со свободным раствором) выражено слабо вследствие малого вклада ДЭС в свойства жидкости в порах. Технологические требования, предъявляемые к мембранам (химическая

стойкость к активным средам, механическая прочность, относительная дешевизна и т.д.) в большинстве случаев не позволяет оптимально сочетать высокий заряд и большие размеры пор в промышленных мембранах.

Одним из уникальных методов получения новых обратноосмотических мембран является радиационная прививка активных мономеров (а также полиэлектролитов) к механически прочным подложкам, что позволяет получить мембраны с высокой электрохимической активностью. Однако указанные методы трудоемки и небезопасны. Перспективным направлением в мембранной технологии является использование полиэлектролитных комплексов на основе как слабых, так и сильных полиэлектролитов (ПЭ) [1, 2]. Мембраны на основе полиэлектролитных комплексов могут быть получены с требуемой проницаемостью и селективностью. Известен метод адсорбционного модифицирования мембран путем многократного последовательного нанесения слоев до 10-12 из противоположно заряженных ПЭ [3, 4]. Регулируя число слоев ПЭ, получают мембраны с заданными свойствами (контролируемой плотностью заряда, проницаемостью и селективностью).

Экспериментальная часть

Нами проведено модифицирование полиэлектролитными комплексами поверхностно-активных веществ (ПАВ) макропористой капроновой мембраны (МКМ) с радиусом пор 2 мкм (2000Å). Указанная мембрана устойчива в водных средах со значением pH от 1 до 13. МКМ разработана в Институте физико-органической химии АН Белоруссии. Изготовитель: экспериментальная лаборатория рыболовецкого колхоза "Хлиукалур", Эстония.

В качестве ПЭ были использованы поли-2-винилпиридин (П2ВП) и полиметакриловая кислота (ПМАК), в качестве ПАВ – додецилсульфат натрия (ДДС) и цетилтриметиламмонийбромистый (ЦТАБ). П2ВП синтезирован, очищен и расфракционирован по молекулярным массам фирмой «Polysteness» (США). ЦТАБ и ДДС, марки «ч» использовали без предварительной очистки. Полиэлектролитные комплексы были получены различными способами.

Первоначально была получена мембрана на основе полиэлектролитного комплекса П2ВП и ДДС на границе раздела бензольного раствора П2ВП и водного раствора ДДС [5]. При постоянном перемешивании и контроле pH водного слоя на границе раздела фаз формируется тонкая пленка, легко извлекаемая из раствора. В таблице 1 представлены концентрации синтетического полиэлектролита (СПЭ) и ПАВ, их соотношения, использованные для получения мембраны.

Таблица 1 – Состав и концентрация компонентов, использованных для синтеза пленок

| Концентрация П2ВП, осново-моль/л | Концентрация ДДС, моль/л | $n = \frac{\text{П2ВП}}{\text{ДДСNa}}$ | $m = \frac{\text{ДДС}}{\text{П2ВП}}$ |
|----------------------------------|--------------------------------|--|--------------------------------------|
| $5 \cdot 10^{-2}$ | $5 \cdot 10^{-3} < \text{ККМ}$ | 2:1 | – |
| $5 \cdot 10^{-2}$ | $8 \cdot 10^{-3} = \text{ККМ}$ | – | 10:1 |
| $5 \cdot 10^{-2}$ | $1 \cdot 10^{-2} > \text{ККМ}$ | – | 4:1 |

Для модификации МКМ использовали также полиэлектролитный комплекс, полученный смешением равных объемов водных растворов ЦТАБ и ПМАК 0,1 осново-моль/л.

Результаты и их обсуждение

При концентрации компонентов равных для П2ВП $5 \cdot 10^{-2}$ осново-моль/л и для ДДС $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л получена прозрачная, эластичная, толщиной 12,5 мкм пленка на границе раздела бензол/вода. Основу мембраны составляет полиэлектролитный комплекс ПАВ, что подтверждается изменением pH среды и уменьшением до $(2,5-2,7) \cdot 10^{-4}$ моль/л концентрации ДДС в растворе. Образование комплекса протекает по ионообменному механизму [6].

Синтезированная мембрана устойчива к действию воды, но при выдерживании в бензоле более 4 часов происходит ее растворение. В водноспиртовой смеси (содержание спирта изме-

нялось в пределах (5-30 вес. %) в первые 1-2 часа контакта со смесью мембрана незначительно набухает и при дальнейшем увеличении времени контакта (2-72 часа) вес образца мембраны оставался постоянным. При содержании спирта в смеси более 30% мембрана полностью растворялась. Полученные данные подтверждают гидрофобную природу полиэлектролитного комплекса ПАВ, на основании которого сформирована мембрана.

Электрохимическую активность мембраны оценивали по числу переноса ионов (n_{\pm}) в порах мембраны, величину которых рассчитывали из данных по измерению диффузионного потенциала (E_d). Для данной мембраны величина диффузионного потенциала в течение 15-30 мин снижалась от 17 мВ до 0, что связано с высокой протеканием (широкопористостью) мембраны. Коэффициент протекания составлял $7,6 \cdot 10^{-7}$ мл/сек·см².

В дальнейшем мембрану на основе П2ВП и ДДС использовали для модификации макропористой капроновой мембраны. Для увеличения прочности закрепления мембраны на МКМ в реакционную смесь добавляли различное количество (вес. %) полистирола.

Макропористая капроновая мембрана электрохимически неактивна, что связано, возможно, с малой величиной заряда в объеме мембраны и соответственно малым вкладом ДЭС в свойства жидкости в порах вследствие большого радиуса пор. По данным производителя МКМ имеет отрицательный знак заряда. На рисунке 1 показана зависимость чисел переноса ионов (n_{Cl^-}) и коэффициента протекания ($K_{пр}$) модифицированной МКМ от содержания полистирола. Наиболее оптимальные характеристики мембраны достигаются при содержании полистирола равном 30 %. Модифицированная макропористая капроновая мембрана увеличивает числа переноса ионов хлора, что свидетельствует о положительном заряде мембраны, который обусловлен, в основном, зарядом полиэлектролита.

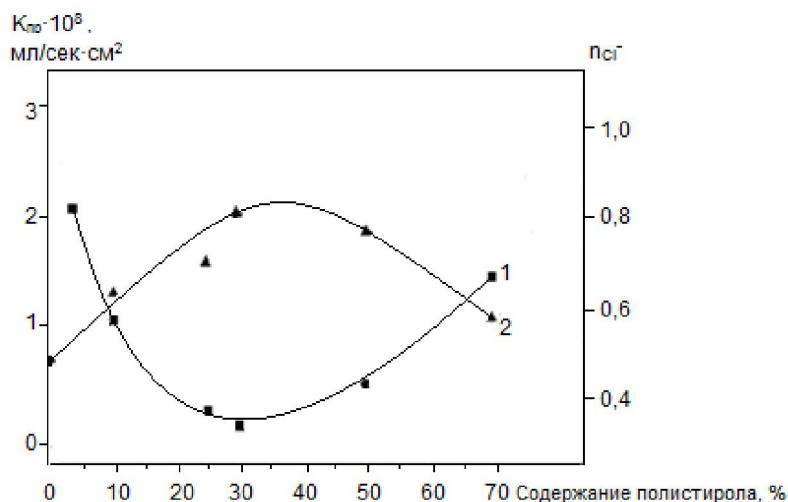


Рисунок 1 – Зависимость коэффициента протекания (1), и чисел переноса (2) от содержания полистирола в макропористой мембране, модифицированной пленкой, полученной на границе раздела бензольный раствор П2ВП/водный раствор ДДС

Для синтеза исходной мембраны (точнее полупроницаемой пленки-заготовки для модифицирования МКМ) был использован бензольный раствор П2ВП. На границе раздела бензол – вода макромолекулы будут ориентированы полярными группами в водную фазу, что способствует диссоциации функциональных групп. Однако электростатическое взаимодействие с анионами ДДС приведет к нейтрализации части функциональных групп. В результате образовавшийся полиэлектролитный комплекс имеет определенное число свободных функциональных групп и соответственно заряд МКМ, модифицированной таким комплексом, будет определяться ПЭ.

Содержание полистирола оказывает влияние на электрохимическую активность модифицированной МКМ. При высоком содержании полистирола (> 30%) снижение n_{Cl^-} и увеличение $K_{пр}$ вызвано понижением адсорбции поликомплекса и соответствующим при этом ростом радиуса

мембраны. Увеличение количества полистирола в модифицирующей смеси также заметно повышает вязкость смеси, что не способствует адсорбции полиэлектролитного комплекса в порах мембраны.

С целью увеличения заряда мембраны модифицирование МКМ проводили полиэлектролитным комплексом, полученным смешением равных объемов водных растворов цетилтриметиламмония бромистого (ЦТАБ) и полиметакриловой кислоты 0,1 осново-моль/л, взаимодействие которых протекает по реакции ионного обмена.

После смешения водных растворов компонентов и появления мути, смесь оттитровывали 0,1 раствором NaOH до выпадения белого осадка. Полученный осадок промывали несколько раз дистиллированной водой от присутствия щелочи. Промытый осадок помещали в сушильный шкаф на 10 минут, после чего оставляли на воздухе. Высушенный осадок растворяли в хлороформе и смешивали с раствором полистирола в бензоле (30 % полистирола от веса осадка комплекса). Капроновую мембрану заливали приготовленным раствором и оставляли на 2-3 суток до полного испарения растворителя.

Изменение диффузионного потенциала во времени для МКМ, модифицированного различным количеством комплекса ПМАК и ЦТАБ, представлено на рисунке 2.

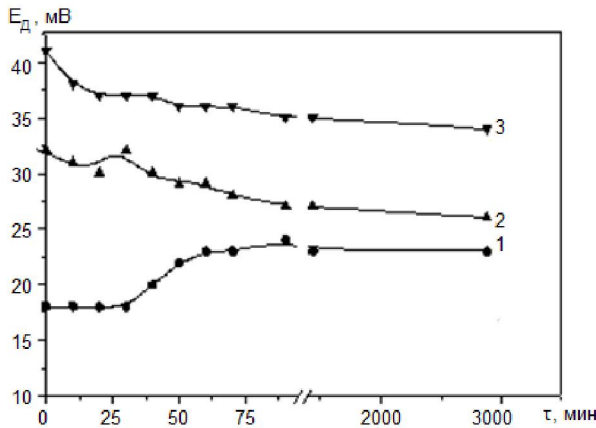


Рисунок 2 – Изменение диффузионного потенциала мембраны во времени:
 1 – обработанная 0,15 г комплекса ПМАК-ЦТАБ,
 2 – обработанная 0,25 г комплекса ПМАК-ЦТАБ,
 3 – обработанная 0,30 г комплекса ПМАК-ЦТАБ

Величина E_d повышается с ростом количества адсорбированного комплекса и его значение не изменяется в течение 2-3 суток, что доказывает прочность закрепления комплекса. Модифицированная МКМ увеличивает числа переноса ионов K^+ , что показывает приобретение мембраной отрицательного заряда при адсорбции комплекса ПМАК – ЦТАБ. И в этом случае знак заряда определяется зарядом полиэлектролита – полиметакриловой кислоты (рисунок 3).

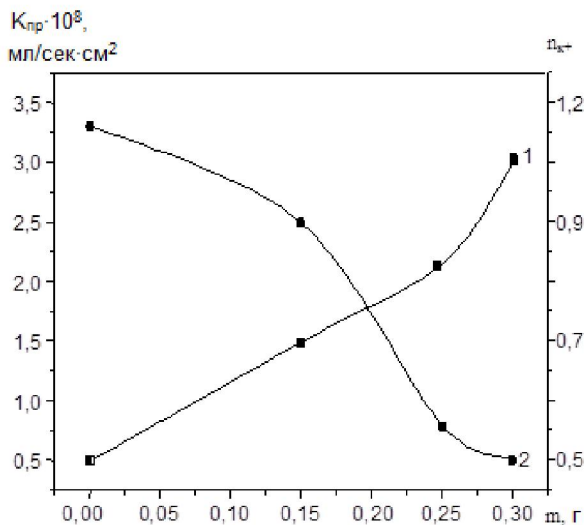


Рисунок 3 – Числа переноса и коэффициент протекания мембраны, модифицированной комплексом ПМАК-ЦТАБ:
 1 – изменение чисел переноса,
 2 – коэффициент протекания

При постоянной геометрии капиллярно-пористых систем толщина ДЭС зависит от концентрации раствора электролита. Нами была определена электропроводность модифицированной МКМ в растворах KCl различной концентрации. Сопоставление κ МКМ с удельной электропроводностью равновесного с мембраной раствора κ_0 показало, что в области разбавленных растворов (10^{-4} – 10^{-5} моль/л) $\kappa > \kappa_0$ и это различие становится все более заметным с повышением количества осажденного комплекса (рисунок 4). В области концентраций 10^{-1} – 10^{-3} моль/л, где сжатие ДЭС особенно заметно, вклад ионов ДЭС в свойства жидкости в порах мало ощутим – отношение κ / κ_0 близко к 1.

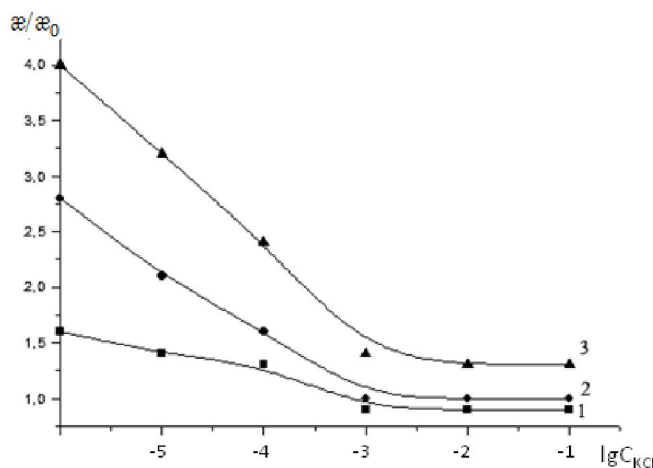


Рисунок 4 – Зависимость отношения электропроводности модифицированной мембраны (κ) к электропроводности раствора (κ_0) от концентрации раствора KCl: Масса комплекса ПМАК-ЦТАБ, г: 0,15 (1), 0,25 (2), 0,30 (3)

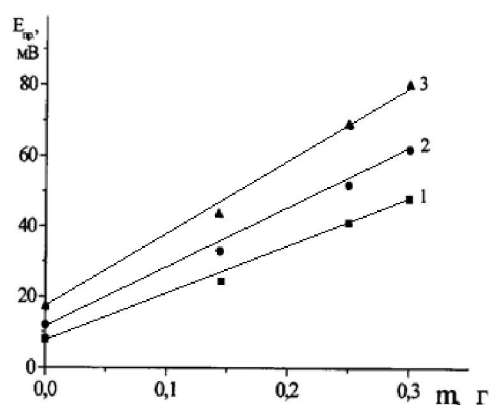


Рисунок 5 – Зависимость потенциала течения ($E_{пр.}$) модифицированной мембраны от количества осажденного комплекса ПМАК-ЦТАБ: P – 50 (1); 100 (2); 150 (3) мм рт. ст.

Возникновение разности потенциала – потенциала течения – при продавливании жидкости через капиллярно-пористую систему также связано с формированием двойного электрического слоя в порах мембраны. Зависимость потенциала течения от количества осажденного комплекса представлены на рисунке 5. Наблюдается закономерное увеличение потенциала течения с ростом давления, при котором протекает раствор через мембрану.

Величина $E_{пр}$ возрастает с увеличением количества осажденного комплекса на МКМ, соответственно с увеличением числа функциональных групп, имеющих отрицательный заряд (рисунок 5).

Сравнение величин $E_{пр}$ для МКМ, модифицированных комплексом П2ВП – ДДС, синтезированных на границе бензол – вода, и комплексах ПМАК – ЦТАБ, полученных смешением водных растворов компонентов, показывает большие значения $E_{пр}$ для комплексов ПМАК – ЦТАБ. Так при давлении 50 мм.рт. столба $E_{пр}$ в случае П2ВП – ДДС составляет (8-10) мВ, а для ПМАК – ЦТАБ $E_{пр} = 42$ мВ, что подтверждает наше предположение о формировании более высокого заряда при получении комплексов из водных растворов.

Исследования последних лет показали, что даже для слабозаряженных мембран существенным является электрохимический механизм переноса ионов в разбавленных растворах. Вклад этого механизма тем больше, чем больше заряд и потенциал мембраны и меньше радиус пор [7]. Даже временная перезарядка поверхности пор отрицательно заряженной нанопористой мембраны цетилтриметиламмонием повышает селективность мембраны по отношению 2:1 электролитов [8].

Закключение. Полученные нами результаты показывают возможность модификации макропористых мембран полиэлектролитными комплексами ПАВ с целью повышения электрохимической активности мембраны. Модифицированная МКМ увеличивает числа переноса ионов до 1 в соответствии со знаком заряда ПЭ. При этом степень модифицирования мембран можно изменять,

варьируя количество комплекса. Кроме того, привлекает возможность выбора в качестве подложки любой капиллярной системы с требуемой механической прочностью, что позволит продлить сроки службы таких композитных мембран. Повышение электрохимической активности мембран существенно для процессов электродиализа, широко используемого для очистки коллоидных растворов от электролитов, опреснения воды, удаления солей из концентрированных суспензий и паст, грунтов, извлечения ионов из промышленных стоков.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ming-Ming Li, Shan-Jing Yao. Preparation of polyelectrolyte complex membranes based on sodium cellulose sulfate and poly(dimethylallylammonium chloride) and its permeability properties// J. Appl. Polym. Sci. – 2009. – Vol. 112, № 1. – P. 402-409. DOI: 10.1002/app.29407
- [2] Meier-Haack J., Rieser T., Lenk W., Lechmann D., Berwald S., Schwarz S. Effect of polyelectrolyte complex layers on the separation properties and the fouling behavior of surface and bulk modified membranes// Chem. Eng. Technol. – 2000. – Vol. 23, № 2. – P. 114-118.
- [3] Meier-Haack J., Müller M. Use of Polyelectrolyte Multilayer Systems for Membrane Modification Macromol. Symp. – 2002. – Vol. 188. – P. 91-103.
- [4] Peinetti A.S., De Leo L.P., González G.A., Battaglini F. A polyelectrolyte-surfactant complex as support layer for membrane functionalization // J. Colloid Interface Sci. – 2012. – Vol. 386, № 1. – P. 44-50. DOI: 10.1016/j.jcis.2012.07.015
- [5] Кудайбергенов С.Е., Аскарова М., Бимендина Л.А., Бектуров Е.А. Образование поликомплексов на межфазной границе системы вода - бензол // Извест. НАН РК. – 1994. – № 6. – С. 70-75.
- [6] Абилов Ж. Поликомплексы синтетических полиэлектролитов: Дис. ... докт. хим. наук. – Алматы, 1993. – 347 с.
- [7] Сидорова М.П., Ермакова Л.Э., Савина И.А. Электрокинетический способ определения структурных параметров ацетат-целлюлозных мембран // Коллоид. журн. – 1988. – Т. 50, № 1. – С. 162-164
- [8] Саббатовский К.Г., Соболев В.Д., Чураев Н.В. Модифицирование наночистотной мембраны адсорбцией катионного ПАВ // Коллоид. журн. – 1996. – Т. 58, № 5. – С. 673-676.

REFERENCES

- [1] Ming-Ming Li, Shan-Jing Yao. J. Appl. Polym. Sci., **2009**, 112, 1,(402-409)(in Eng.).DOI: 10.1002/app.29407
- [2] Meier-Haack J., Rieser T., Lenk W., Lechmann D., Berwald S., Schwarz S. Chem. Eng. Technol., **2000**, 23, 2. (114-118) (in Eng.).
- [3] Meier-Haack J., Müller M. Macromol. Symp., **2002**, 188, (91 – 103) (in Eng.).
- [4] Peinetti A.S., De Leo LP, González G.A., Battaglini FJ. Colloid Interface Sci., **2012**, 386, 1,(44-50). DOI: 10.1016/j.jcis.2012.07.015 (in Eng.).
- [5] Kudaibergenov S.E., Askarov M., Bimendina L.A., Bekturov E.A. News of NAS RK, **1994**, 6, 70-75 (in Russ.).
- [6] Abilov Zh. Dissertation of Doctor. Chemical. Sciences. Almaty, **1993**, 347 p. (in Russ.).
- [7] Sidorova M.P., Ermakova L.E., Savin I.A. Colloid. J., **1988**, 50, 1, (162-164) (in Russ.).
- [8] Sabbatovsky KG, Sobolev VD Churaev NV Colloid. J. **1996**, 58, 5,(673-676) (in Russ.).

СИНТЕТИКАЛЫҚ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТТЕР ЖӘНЕ БЕТТІК-АКТИВТІ ЗАТТАРДЫҢ АССОЦИАТТАРЫМЕН МАКРОКЕУЕКТІ МЕМБРАНАЛАРДЫ ТҮРЛЕНДІРУ

Қ. И. Омарова, Қ. Б. Мусабеков, А. О. Әділбекова

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Түйін сөздер: түрлендіру, макрокеуекті капрондық мембрана, ағып өту коэффициенті, поливинилпирридин, полиметакрил қышқылы, цетилтриметиламмоний бромиді, натрий додецилсульфаты.

Аннотация. Макрокеуекті капрондық мембраналарды карама-қарсы зарядты синтетикалық полиэлектролиттер және беттік-активті заттардың негізіндегі полиэлектролиттік ассоциаттармен түрлендіру жүргізілді. Беттік активті заттардың поликомплекстерінің түрлендіргіш әсері иондардың тасымалдану сандарымен бағаланды. Поликомплекстердің макрокеуекті капрондық мембранада бекітілуін арттыру үшін полистиролдың әртүрлі мөлшері бар бензолды ерітінді қосылды. Полистиролдың оңтайлы мөлшері (30% салм.) анықталды. Түрлендірілген мембрана полиэлектролит макромолекуласына карама-қарсы зарядталған ионның тасымалдану санын арттырады.

Поступила 14.03.2016г.