

**ИЗСЛЕДВАНЕ ТРАНСПОРТНИТЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НА УЛТРАФИЛТРАЦИОННИ
ПОЛИМЕРНИ МЕМБРАНИ, ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРАНИ С АЛКОХОЛНИ
РАЗТВОРИ И МЕДНИ КАТИОНИ.**

Стойко Петров, Виолета Славова

**INVESTIGATION OF THE TRANSPORT CHARACTERISTICS OF ULTRA FILTERING
POLYMER MEMBRANES CHEMICALLY MODIFIED BY ALCOHOLIC SOLUTIONS
AND COPPER (II) CATIONS**

Stoiko Petrov, Violeta Slavova
E-mail: *stpetrov@btu.bg*

ABSTRACT

The possibility for chemical modification of previously modified with $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in alcoholic medium ultra filtering polymer membranes with copper (II) cations is investigated. The change in the transport and selective characteristics of chemically modified membranes and the resistance of formed metal films is examined during the process of membrane exploitation.

Key words: *modification, copper (II) cations, polymer membranes*

ВЪВЕДЕНИЕ

Характеристиките на ултрафилтрационните мембрани се определят не само от тяхната структура, но и от характеристиките на полимера, от който те са изградени. Определено върху свойствата на мембраните влияние оказва и типа на задържаната компонента, нейната химическа природа и взаимодействието и с функционалните структури в полимерната мембрана. Поради това много често се налага да се променят свойствата на мембраните чрез тяхната модификация. Една от възможностите на този процес е да се използват метални катиони, които могат да предадат комплексообразуващи свойства или да са център на хелатни връзки с други термочувствителни полимери, биологични продукти, да дадат възможност за промяна на хидрофилността на мембраните, а оттам и на транспортните и селективните им свойства.

Целта на модификацията е да бъдат внесени достатъчно количество Cu (II) като използваме техните комплексообразуващи свойства и да проследим промените на основните характеристики на полимерните мембрани – водопроизводителност и селективност, чиито повърхности предварително са активирани с алкохолни разтвори.

МЕТОДИ НА ИЗСЛЕДВАНЕ

При изследването са използвани ПАН (полиакрилнитрилни) мембрани тип УФ –

60000 ПАН. Мембраните са получени на основата на троен съполимер: акрилнитрил, метилакрилат, натриевинилсулфонат, при използването на мокро-сухия инверсионен метод [6].

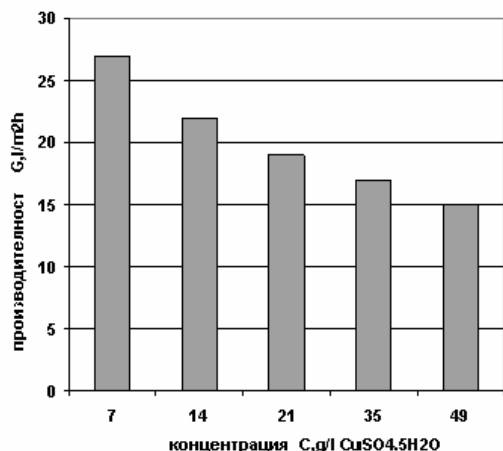
От предварителната подготовката на полимерната повърхност зависи доколко успешна ще бъде метализацията и качествата на полученото метално покритие. За целта при химическата модификация на мембраните са използвани прясно приготвени разтвори с определен състав. Първоначално мембранната структура бе активирана с $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с различни концентрации в алкохолна среда (различни процентни концентрации на CH_3OH) при следния състав:

1. 30g/l $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 70% CH_3OH [5]
2. 50g/l $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 50% CH_3OH [5]

Във всеки един от разтворите мембраните престояват 2 ÷ 3 часа, след което се промиват с дестилирана вода за отстраняване на несвързаните йони.

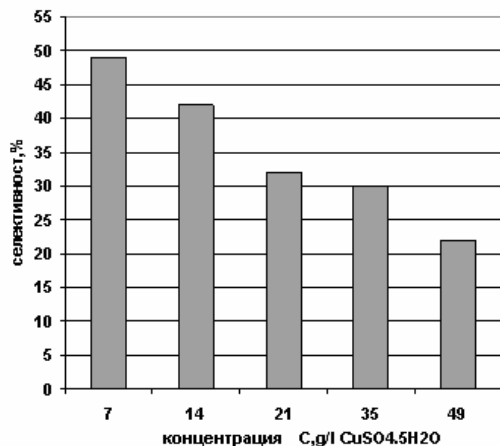
Основната модификация се осъществява при използването на разтвор на $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с концентрации 7, 14, 21, 35, 49 g/l Cu (II) във водна среда в присъствието на: 22,5g/l $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 2,45g/l $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 4,5g/l NaOH ; 26ml/l CH_2O ; 5,40g/l $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [2, 3].

Albumin се изменя от 22% до 93%, докато селективността на немодифицираната мембрана достига стойност едва 77% (фиг. 1). Незначително е понижението на водопроизводителността от 27 до 15 l/m²h, която за немодифицираната мембрана има стойност 113 l/m²h (фиг. 2).



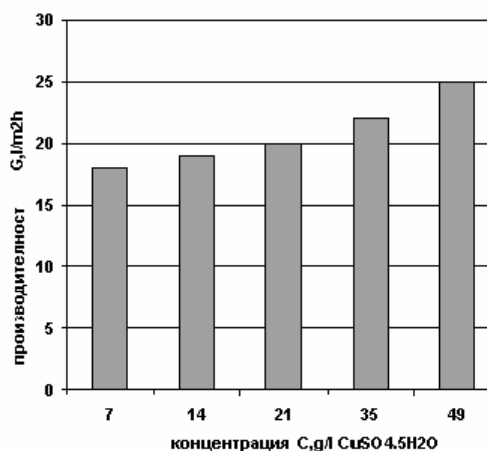
Фиг. 2. Хистерезиси на химически модифицирани мембрани с 30 g/l SnCl₂·2H₂O и 70% CH₃OH при различна концентрация на CuSO₄·5H₂O.

В системата 50g/l SnCl₂·2H₂O и 50% CH₃OH при нарастване концентрацията на Cu (II) от 7 до 49 g/l, селективността на мембраните спрямо Albumin се понижава от 46% до 22% и тази тенденция се оказва противоположна на вече коментираната при мембраните активирани с 30g/l SnCl₂·2H₂O и 70% CH₃OH (фиг. 3).



Фиг. 3. Селективности спрямо Albumin на химически модифицирани мембрани с 50 g/l SnCl₂·2H₂O и 50% CH₃OH при различна концентрация на CuSO₄·5H₂O.

Разглеждайки производителността на тези мембрани се наблюдава следното: с нарастване концентрацията на Cu²⁺ в модифициращата система, производителността на мембраната се повишава от 18 до 25 l/m²h, която е значително по-ниска от водопроизводителността на “чистата” мембрана -113 l/m²h, но от друга страна е по-висока от производителността на мембраните модифицирани с другия по състав алкохолен разтвор (фиг. 4).



Фиг. 4. Хистерезиси на химически модифицирани мембрани с 50 g/l SnCl₂·2H₂O и 50% CH₃OH при различна концентрация на CuSO₄·5H₂O.

За доказване устойчивостта на създаденото металното покритие чрез химическа модификация е изследвана селективността на тези мембрани през различни интервали на промиване на поровата структура на мембраните. Това промиване е извършено в режим на ултрафилтрация с водни обеми от 0.2 до 1.5 l (табл.1).

Таблица 1.

Вид на мембраната	0.2 l	0.5 l	1.0 l	1.5 l
50g/l SnCl ₂ ·2H ₂ O и 50% CH ₃ OH 7g/l CuSO ₄ ·5H ₂ O	48%	47%	46%	48%
50g/l SnCl ₂ ·2H ₂ O и 50% CH ₃ OH 14g/l CuSO ₄ ·5H ₂ O	42%	40%	42%	41%
50g/l SnCl ₂ ·2H ₂ O и 50% CH ₃ OH 21g/l CuSO ₄ ·5H ₂ O	32%	30%	32%	32%
50g/l SnCl ₂ ·2H ₂ O и 50% CH ₃ OH 35g/l CuSO ₄ ·5H ₂ O	30%	30%	29%	30%
50g/l SnCl ₂ ·2H ₂ O и 50% CH ₃ OH 49g/l CuSO ₄ ·5H ₂ O	21%	20%	21%	20%
30g/l SnCl ₂ ·2H ₂ O и 70% CH ₃ OH 7g/l CuSO ₄ ·5H ₂ O	22%	20%	20%	21%
30g/l SnCl ₂ ·2H ₂ O и 70% CH ₃ OH 14g/l CuSO ₄ ·5H ₂ O	75%	74%	75%	74%
30g/l SnCl ₂ ·2H ₂ O и 70% CH ₃ OH 21g/l CuSO ₄ ·5H ₂ O	82%	81%	82%	81%
30g/l SnCl ₂ ·2H ₂ O и 70% CH ₃ OH 35g/l CuSO ₄ ·5H ₂ O	87%	86%	87%	87%
30g/l SnCl ₂ ·2H ₂ O и 70% CH ₃ OH 49g/l CuSO ₄ ·5H ₂ O	93%	92%	93%	92%

Изменението на селективността на метализираните мембрани е незначително и е съизмеримо с точността на използвания метод.

От проведените изследвания могат да се направят следните изводи:

1. Оптимални показатели за селективност на модифицираните мембрани с 30g/l $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 70% CH_3OH се реализират при концентрация на Cu(II) 49g/l, чиято стойност достига до 93 %.
2. Оптимални показатели за селективност на модифицираните мембрани с 50g/l $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 50% CH_3OH се реализират при концентрация на Cu(II) 7g/l, чиято стойност достига до 46 %.
3. Избраната модифицираща система дава възможност за избор на различни по състав параметри, водещи до получаването на мембрани с желани свойства.
4. Създадена е модифицирана мембранна структура, която притежава висока възпроизводимост на основните си параметри и доказва стабилността на отложените Cu(II) и тяхното взаимодействие с полимерната мембранна структура.

ЛИТЕРАТУРА:

1. В. И. Лататуев, Г. Н. Ганай, А. Д. Денисов, Металлические покрытия химическим способом, Алтайское книжн. Изд., Барнаул, 1968.
2. Г. И. Розовский, А. Ю.Вашкялис, Д. П. Кимтене, Защита металлов, 3, 210(1967).
3. Metallization of polymers. Edited by E. Sacher. Proceedings of the Montreal Workshop on Polymer Metallization held June 27-29, 2001 Kluwer Academic Plenum Publishers, NY 2002, p.208.
4. Mittal K. L. Surface chemical criteries of adhesion .-In. Adhesion Science and Technology. New York- London, Pergoman Press, 1975.
5. The effects of membrane metallization in capacitive microfabricated ultrasonic transducers. Alessandro Caroti, Ricardo Carotenuto, Giosue Caliano, and Massimo Pappalardo. Dipartimento di Ingegneria Elettronica, Universita Roma Tre via Della vasca Navale 84. J. Accust. Soc.Am.115 (2), February 2004.
6. A.Bozkut, I. Ladabaum, A. Atalar, and B.T. Khuri-Yakub, Teory and analysis of electrode size optimization for capacitive microfabricated ultrasonic transducers, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelect. Feb. control **46**, 1364-1374 (1999).
7. X. Jin, I. Ladabaum, F.L. Degertekin, S. Calmus, and B. T. Khuri-Yakub, Fabrication and characterization of surface micro-machined capacitive ultrasonic immersion transducers, IEEE/ ASME, J. Microelectromech, Syst, **8**, 100- 114/1999.

Представена за печат на 01.10.2007 г.