



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ

КАТЕДРА „ПОЛИМЕРНО ИНЖЕНЕРСТВО“

инж. Пламена Велева Атанасова

**ИНЖЕНЕРСТВО НА ПОВЪРХНОСТТА НА
ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛНИ ПОЛУПРОНИЦАЕМИ
МЕМБРАНИ**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

за придобиване на образователната и научна степен „доктор“

по научна специалност 4.2 Химически науки

(Химия на високомолекулярните съединения)

Научни ръководители: проф. д-н Тодорка Владкова

доц. д-р Стойко Петров

Научно жури:

1. проф. д-н Николай Дишовски – председател и рецензент

2. доц. д-р Диляна Господинова - рецензент

3. проф. д-н Тодорка Владкова

4. проф. д-н Георги Костов

5. проф. д-н Цонка Годжевъргова

София, 2013

Дисертационният труд е написан на 93 страници, съдържа 19 фигури и 10 таблици. Цитирани са 155 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита на заседание на катедрения съвет на катедра „Полимерно инженерство” при ХТМУ, състояло се на 28.05.2013г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 26.09.2013г. от 14.00 часа в зала 424, сграда „А” на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересувашите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

УВОД

Мембранната повърхност представлява особен интерес, тъй като тя е мястото, където се осъществява разделителният процес. Нейният химичен състав, заряд и структура са определящи за качеството му. Модификацията на мембранната повърхност крие големи потенциални възможности за контролирано изменение на физико-химичните ѝ свойства и работните характеристики на полимерните мембрани. Тя обикновено се осъществява с чисто химични, плазмени или плазмо-химични методи. Обработването в студена плазма се основава на взаимодействието на полимерната повърхност с активните частици на частично йонизиран газ. Плазмата, получена при атмосферно налягане, е предпочитана за технически приложения поради по-добрата ѝ технологичност: сравнително проста апаратура за получаване, без ограничения в размера и формата на обработваните материали и сравнително ниска цена. В зависимост от вида на газа и операционните условия настъпва ецване, присаждане на различни функционални групи, омрежване или отлагане на тънко покритие, съпроводени с изменение на химията, хидрофилно-хидрофобния баланс, полярността и морфологията на повърхността, които са изключително важни за работата на мембраните. Обработването в плазма е екологично чист и бърз процес, но поради релаксационни процеси, полимерната повърхност се стреми да се върне към първоначалното си състояние, което води до сравнително бързо изчезване на модифициращия ефект. Ето защо плазмената обработка често се съчетава с последващо химично присаждане върху активираната в плазма полимерна повърхност. Хидрофилността, протеин-отблъскващите и противозамърсяващите свойства на ПЕГ го правят предпочитан за присаждане върху мембранни с цел хидрофилизиране на повърхността им и намаляване на отлагането на различни седименти. Химичната стабилност, дебелината, плътността и структурата на ПЕГ покритията зависят значително от условията на присаждане, които са специфични за различните полимери.

Поради редица предимства, полиакрилонитрилните (ПАН) ултрафилтрационни мембрани са широко използвани за разделяне на протеини, ензими и др. Обработване във въздушна плазма без или с последващо присаждане на ПЕГ би могло да подобри основни техни характеристики, като производителност, селективност и стабилност на работа. Съпроводено с протичане на окислителни процеси, обработването във въздушна плазма обикновено води до повишаване на хидрофилността на полимерната повърхност, а присаждането на ПЕГ - и до намаляване на адсорбцията на протеини, т.е.

до противозамърсяващ ефект при филтруване на протеини. Тази теза мотивира избора на въздушната плазма, получена в бариерен разряд при атмосферно налягане и присаждането на ПЕГ, за модификация на повърхността на ултрафилтрационни ПАН мембрани и определи целта и задачите на настоящото изследване.

ЦЕЛ И ЗАДАЧИ

Цел на настоящото изследване е проучване на нови възможности за подобряване на някои технологични характеристики на ултрафилтрационни ПАН мембрани чрез модификация на повърхността им, при използване на екологично чисти, технологично лесно осъществими и достъпни методи, каквито са обработването във въздушна плазма, получена при атмосферно налягане в бариерен или магнитностимулиран бариерен разряд без или с последващо присаждане на ПЕГ. Способността на конвенционален и магнитно стимулиран бариерен разряд да модифицират повърхността на ПАН мембрани, както и да я активират за последващо химично присаждане на желани химични групи, не е изследвана до сега.

За постигане на тази цел бяха поставени следните задачи:

1. Изучаване на влиянието на мощността на конвенционален бариерен разряд (горящ във въздушна среда при атмосферно налягане) и продължителността на обработването върху химичния състав, хидрофилността и структурата на повърхността, както и връзката им с технологичните характеристики на изследваните мембрани.

2. Изучаване влиянието на условията на обработване в магнитностимулиран диелектричен бариерен разряд (продължителност, мощност на разряда) върху химичния състав, хидрофилността и структурата на повърхността на мембраните и техните работни характеристики.

3. Изучаване влиянието на присаждането на ПЕГ (с различна дължина на веригата) към предварително активирани в конвенционален бариерен разряд ПАН мембрани върху химичния състав, хидрофилността и структурата на повърхността на мембраните и техните работни характеристики.

Всички изследвани мембрани са приготвени по фазово-инверсия метод от троен ПАН съполимер (акрилонитрил–метилакрилат-2-акриламид-2-метилпропан-сулфонова киселина в съотношение: (тегл. %) 92:7:1 производство на „Лукойл Нефтохим“ България, наричан в дисертацията за краткост ПАН. Модификацията на повърхността им е извършена по три начина: чрез обработване в диелектричен бариерен (ДБР) или магнитно стимулиран диелектричен бариерен разряд (МСДБР), както и чрез химично присаждане на ПЕГ (с различна дължина на веригата) след предварително активиране в диелектричен бариерен разряд. Анализът на химичния състав на повърхността е извършен с рентгенова фотоелектронна спектроскопия; хидрофилно-хидрофобния баланс - чрез измерване на равновесния ъгъл на омокряне с вода; повърхностното напрежение е изчислено по метода на Фокс; структурата на селективния мембранен слой е наблюдавана със СЕМ (на срезове); технологичните характеристики на мембраните: производителност по вода и албумин, селективност и стабилност на работа са определени по конвенционални методи.

ОПИТНИ РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

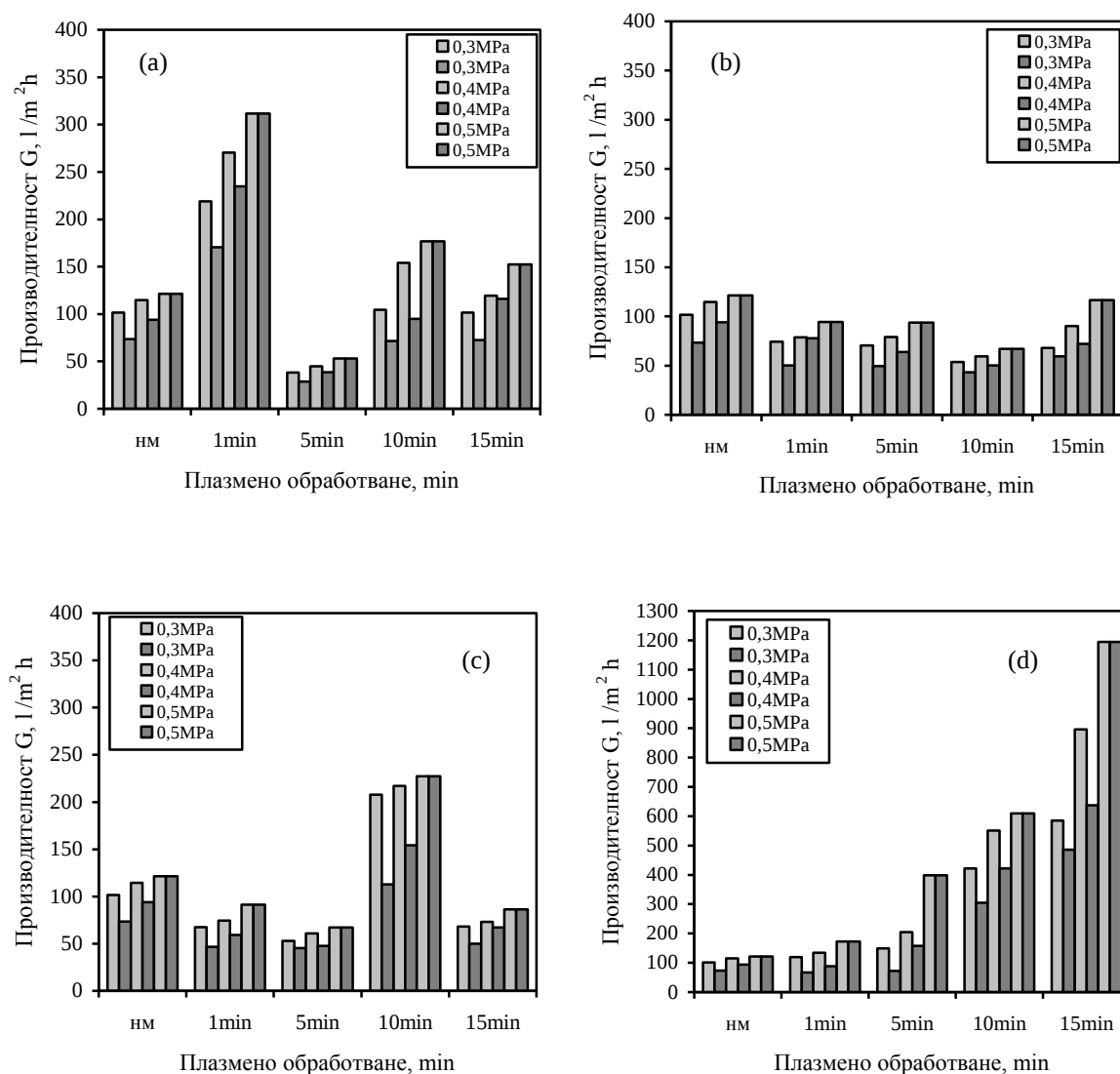
Опитните резултати показваха, че при трите начина на модификация: 1) обработване в конвенционален бариерен разряд във въздух при атмосферно налягане (ДБР); 2) обработване в магнитно стимулиран диелектричен бариерен разряд (МСДБР) и 3) присаждане на ПЕГ върху пре-активирана в ДБР мембрана, се наблюдават очаквани изменения в химичния състав и хидрофилността на повърхността, водещи до значителни изменения в производителността на мембраните, без чувствително изменение на селективността им. Дебелината на селективния мембранен слой е в микронната скала, а модификацията по избраните три метода засяга само тънък повърхностен слой с дебелина под 10 nm, поради което мембранната селективност остава почти непроменена. Това беше една от причините да бъдат избрани горепосочените методи за модификация.

Измененията в химичния състав и хидрофилността на повърхността, както и технологичните характеристики на мембраните зависят от условията, при които е проведена съответната модификация.

1. ПАН мембрани, модифицирани чрез обработване в ДБР

1.1 Технологични характеристики: производителност по вода и албумин и селективност

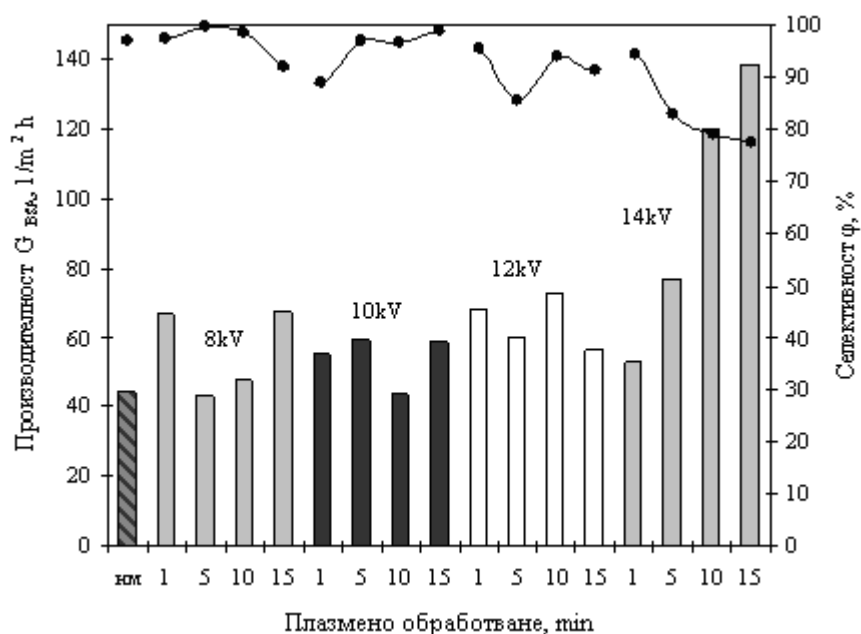
Представените на **Фиг. 1** опитни резултати, показват влиянието на условията на обработване - продължителност и мощност на разряда, върху производителността по вода, G на изследваните мембрани.



Фиг. 1 Производителност по вода при налягане от 0,1 до 0,5 МПа на необработена (nm) и мембрани обработени в ДБР във въздух за 1-15 min при: (a) - 8 kV, (b) - 10 kV, (c) - 12 kV и (d) - 14 kV

Най-значително увеличение на водния поток, около 4 - 10 пъти, се наблюдава за мембраните, обработени при мощност на разряда 14 kV за 10 – 15 min (**Фиг. 1 d**), следвано от това, за мембраните обработени при 8 kV за 1 min.

Представените на **Фиг. 2** колони показват, че производителността по албумин също зависи от условията на обработване и е най-висока при мембраните, обработени при същите условия - при 14 kV за 10-15 min (**Фиг. 2**, последната група колони).



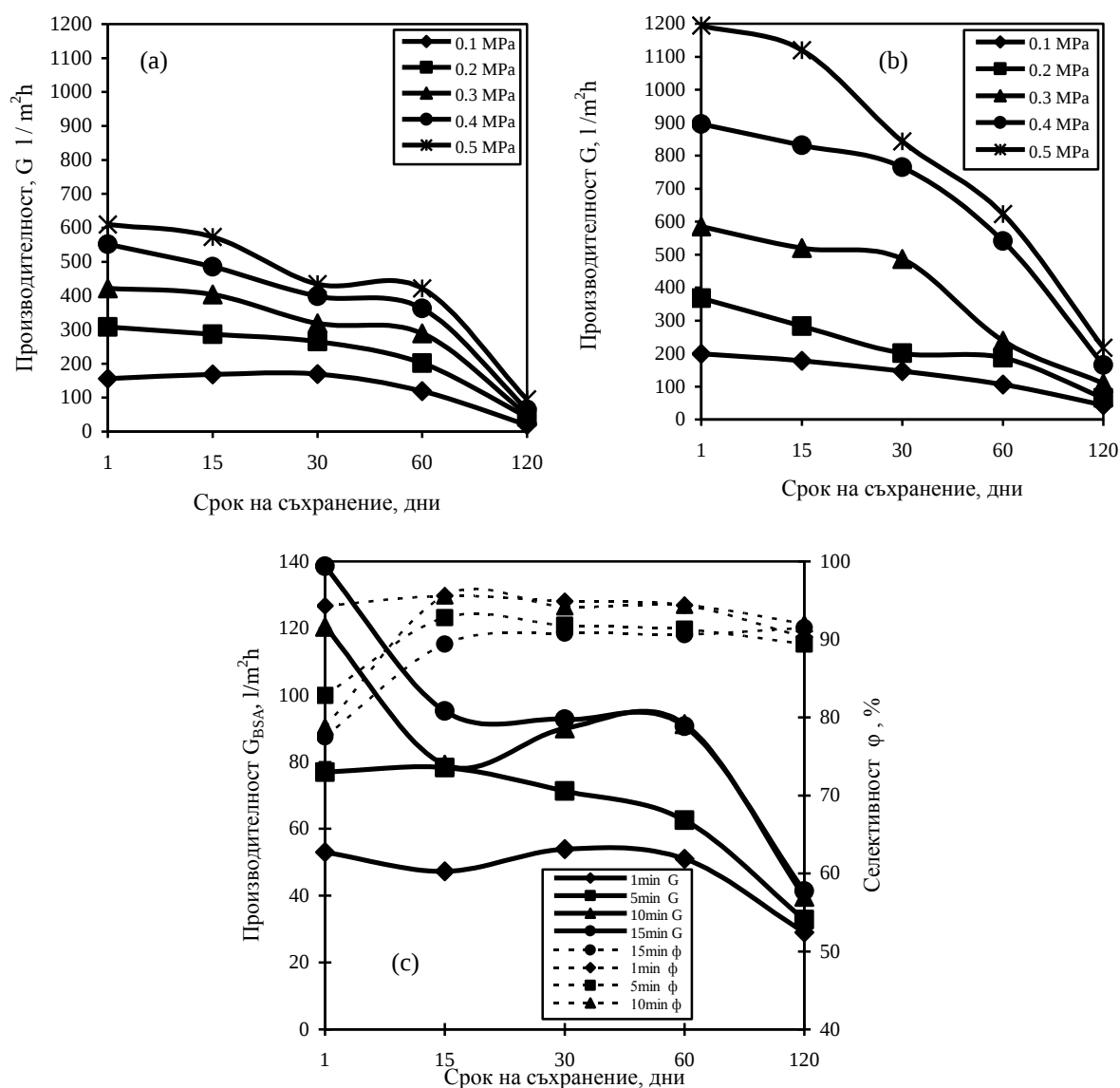
Фиг. 2 Производителност по албумин, G_{BSA} (колони) и селективност ϕ (криви) на необработена (нм) и обработени в ДБР във въздух мембрани при: 8 kV, 10 kV, 12 kV и 14 kV

Кривите на **Фиг. 2** показват, че селективността на всички мембрани - необработена и плазмено обработени мембрани е почти еднаква: 90 – 95 %, с малки изключения, при които намалява до около 80 %, но и такава селективност се приема за добра.

Продължителното запазване на производителността и селективността е важна предпоставка за устойчивата работа на мембраните. Представените на **Фиг. 3** опитни резултати показват изменението на производителността по вода (**Фиг. 3 а, б**) и албумин (**Фиг. 3 с**, плътните линии) и селективността (**Фиг. 3 с**, пунктираните линии) за срок от 120 дни на мембраните с най-добра начална производителност по вода.

Вижда се, че селективността се запазва почти постоянна през целия 120 дневен период на изпитване, докато производителността по вода и албумин - през първите 30-60 дни, след което намаляват значително, поради добре известната „реконструкция” на мембранната повърхност в резултат на релаксационни процеси след плазменото обработване. Това означава, че ако се цели работа при висока производителност на мембраните, трябва да се прави периодично - на всеки 30-60 дни обработване в ДБР,

което не би представлявало технологичен проблем, тъй като мембраните се почистват на интервал от няколко часа.



Фиг. 3 Производителност по вода, G на обработени в ДБР при 14 kV за 10 min (a) и 15 min (b) мембрани, производителност по албумин, G_{BSA} (с– плътни линии) и селективност φ, (с– пунктирани линии) за период до 120 дни

1.2 Изменение на теглото

Добре известно е, че плазменото обработване на полимери води до ецване, свързано с отделяне на летливи продукти и съответно намаляване на масата на образеца, образуване на функционални групи с участие на елементи от газовата среда (обикновено натрупване на кислородсъдържащи групи при работа във въздушна среда), съпроводено с леко увеличаване на масата на образеца, омрежване и други химични

превръщания. Тези процеси протичат едновременно, обикновено с преобладаване на някой от тях, в зависимост от работните условия и природата на полимера. Ето защо изследването с тегловен анализ би дало най-обща представа за характера на химичните процеси (деструкция, окисление, акумулиране на функционални групи, омрежване, други химични превръщания), протичащи на повърхността на изследваните мембрани. Както се вижда от данните, представени в **Таблица 1**, ецването е преобладаващо за мембраните, обработени при 8-10 kV за 10-15 min и при 12 kV за 3-10 min, вероятно без да е нарушен значимо селективния им слой, което обяснява запазването на добрата селективност (**Фиг. 2**).

Таблица 1 Изменение на теглото ΔG след обработване в плазма в ДБР при напрежение 8, 10, 12 и 14 kV за време 3, 5, 10 и 15min

U_{RMS}, kV	$\Delta G, g$			
	Продължителност на обработване t, min			
	3	5	10	15
8	0.00722	0.00504	-0.01481	0
10	0.00485	0.00243	-0.00166	-0.00116
12	-0.00499	-0.00706	-0.00268	+0.00312
14	+0.00485	+0.01203	+0.01725	+0.01569

Теглото на мембраните, обработени при 12 kV за 15 min, както и при 14 kV за 3-15 min се увеличава, което би могло да се дължи на натрупване на кислородсъдържащи групи и очакваното желано увеличаване на полярността и хидрофилността на повърхността.

1.3 Хидрофилно-хидрофобен баланс и повърхностно напрежение

Резултатите от измерване на ъгъла на омокряне с вода (θ_{H_2O}), както и от изчисляването на повърхностното напрежение (γ), неговите полярна (γ_p) и дисперсна (γ_d) компоненти и полярността (p) на повърхността, преди и след обработване на мембраните в плазма, са представени в **Таблица 2**.

Таблица 2 Ъгъл на омокряне θ° , повърхностно напрежение γ , неговите полярна γ_p и дисперсна γ_d компоненти и полярност p на повърхността на необработена и обработени в плазма в ДБР мембрани при 14 kV за 5, 10 и 15 min

Проба	$\theta_{H_2O}, ^\circ$	$\gamma, mN/m$	$\gamma_p, mN/m$	$\gamma_d, mN/m$	p
Необработена мембрана	53.9	44.3	17.9	26.4	0.68
Мембрани, обработени в ДБР при 14 kV за:					
5 min	52.1	45.4	19.7	25.7	0.76
10 min	43.4	51.4	24.8	26.6	0.93
15 min	37.0	53.9	27.5	26.4	1.04

Вижда се, че плазменото обработване в ДБР при 14 kV води до увеличаване на хидрофилността на повърхността на мембраната (θ_{H_2O} намалява), както и на повърхностното напрежение (γ) и полярността (p) поради увеличение на полярния му компонент (γ_p). Тези ефекти зависят от продължителността на обработване и най-вероятно се дължат на натрупване на кислородсъдържащи групи в резултат на повърхностно окисляване на мембраните (с възможни химични превръщания и на повърхностни нитрилни групи), тъй като обработването при тези условия не е съпроводено с намаляване на теглото на мембраните (**Таблица 1**). Това предположение се потвърждава от сравнителен РФС анализ на необработена и обработени в диелектричен бариерен разряд мембрани.

1.4 Химичен състав на мембранната повърхност

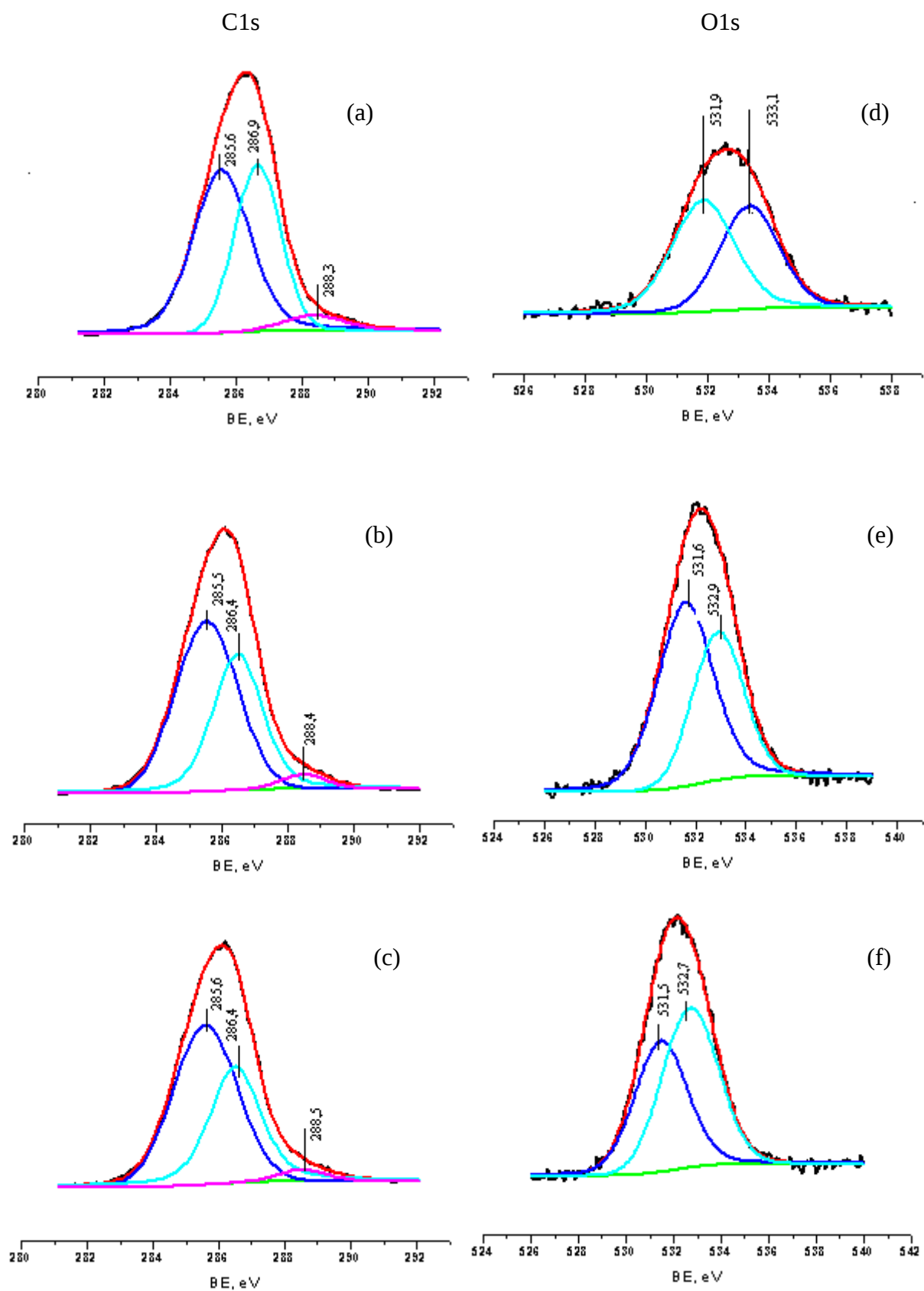
Резултатите от РФС анализа са представени в **Таблица 3** и на **Фиг. 4**. По литературни данни, плазменото обработване на ПАН, води до образуване на разнообразни окислителни и други разпадни продукти на повърхността, включително циклични съединения, в зависимост от типа на плазмата и работните условия (напрежение на разряда, продължителност на обработване, газова среда и др.). Данните от **Таблица 3** показват, че ДБР при атмосферното налягане във въздух предизвиква главно окислителни процеси, указание за което са значителните изменения в съдържанието на кислород на повърхността на ултрафилтрационните ПАН мембрани – от 5,4 at % за необработената мембрана, до 4,8 - 8,8 at % за плазмено обработените мембрани. За мембраните, обработени при 14 kV за 5-15 min, съдържанието на

кислород нараства с увеличаване на продължителността на обработване до 7.1 - 8.8 at % (последните 3 реда на **Таблица 3**). Същевременно относителното съдържание на азот на повърхността на всички мембрани, необработена и обработени при различни условия, е почти еднакво (18.0 - 19.0 at %). Като се има предвид, че теглото на мембраните, обработени в ДБР при 14 kV нараства (**Таблица 1**, последния ред), наблюдаваното увеличаване на съдържанието на кислород на повърхността би могло да се приеме за резултат от натрупване на повърхностни кислородсъдържащи групи. Съдържанието на азот (**Таблица 3**) на повърхността на мембраната, обработена при 14 kV за 15 min (18.0 at %) е малко по-малко от това на повърхността на необработената мембрана (18.9 at %). Това показва, че плазмената обработка в ДБР при 14 kV предизвиква освен окисляване, главно по въглеродородната верига, и някакви химични превръщания на малка част от нитрилните групи.

Таблица 3 Относителни количества на наличните по повърхността на мембраните елементи

Проба	C, at %	O, at %	N, at. %
Необработена мембрана	75.7	5.4	18.9
Обработени в ДБР мембрани при:			
8 kV/5 min	75.6	5.0	18.9
10 kV/10 min	76.2	4.8	19.0
12 kV/10 min	75.6	5.9	18.4
14 kV/5 min	74.0	7.1	18.9
14 kV/10 min	74.2	8.0	18.8
14 kV/15 min	73.2	8.8	18.0

На **Фиг. 4** са представени разделени подробни C1s и O1s спектри на необработена мембрана (а и d) и мембрани, обработени в ДБР при 14 kV за 1 min (b и e) и за 15 min (c и f). Разделените подробни C1s пикове на необработената (**Фиг. 4 а**) и плазмено обработените, при 14 kV за 1 min (**Фиг. 4 b**) и 15 min (**Фиг. 4 c**), ултрафилтрационни ПАН мембрани съдържат по три компонента, съответстващи на три типа въглеродни връзки: първият при 285.5 ± 0.3 eV ($-\text{CH}_2-$); вторият, при 286.4 ± 0.3 eV ($\text{C}=\text{O}$ / $\text{C}-\text{O}$ / $\text{C}\equiv\text{N}$, в случай на полиакрилонитрил, главно $\text{C}\equiv\text{N}$) и третият, при 288.6 ± 0.3 eV, може да се отнесе за карбоксилна, естер и/или $\text{N}-\text{C}=\text{O}$. Вижда се, че интензитетът и позицията на третия пик са почти еднакви за необработената и обработените при 14 kV за 1 min и 15 min мембрани, което показва, че споменатите по-горе групи не се променят значително по време на плазмената обработка.



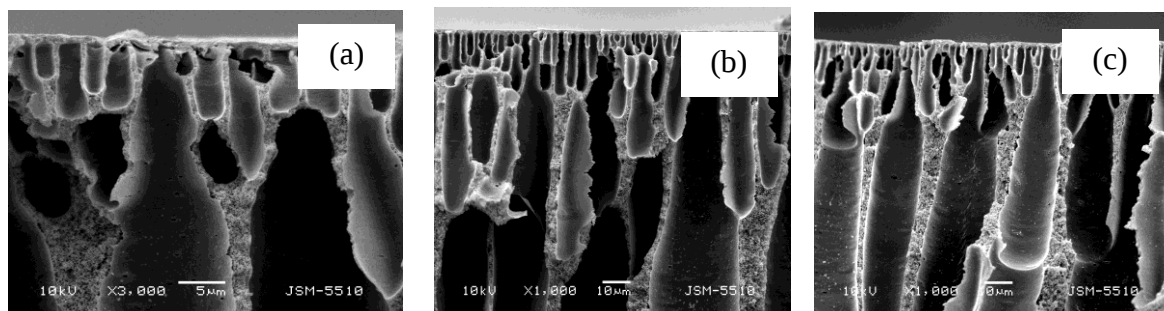
Фиг. 4 Разделени подробни C1s (a, b, c) и O1s (d, e, f) РФС спектри на необработена мембрана (a и d) и на мембрани, обработени в ДБР при 14 kV за 1 min (b и e) и 15 min (c и f)

Интензитетът на първия и втория компонент в C1s пика на необработената мембрана (**Фиг. 4 а**) е почти еднакъв, докато интензитетът на втория компонент, центриран при $286,6 \pm 0,3$ eV, намалява с увеличаване на продължителността на обработването (**Фиг. 4 b, c**), което е указание за възможни химични превръщания на част от нитрилните групи.

Разделените подробни O1s спектри на необработената (**Фиг. 4 d**) и обработени в ДБР при 14 kV, ПАН мембрани (**Фиг. 4 е и f**), съдържат по два пика, центрирани при 531,6 eV (C=O) и при 532,7 eV (C-O). Интензитетът на тези два пика е почти еднакъв за необработената мембрана (**Фиг. 4 d**), докато интензитетът на втория пик при 532,7 eV намалява при обработената за 1 min мембрана и нараства при обработената за 15 min мембрана. Това показва почти еднакво количество C=O и C-O за немодифицираната мембранна повърхност и преобладаване на C-O или C=O на повърхността на мембраните, обработени в ДБР при 14 kV, съответно за 1 и 15 min. Резултатите от РФС анализа ясно показват влиянието на операционните условия: напрежение и продължителност на плазменото обработване върху химичния състав на мембранната повърхност. Доказано е окисляване на мембранната повърхност, съпроводено с образуване на летливи съединения или/и натрупване на кислород съдържащи групи, съпроводено от химични превръщания на нитрилни групи, когато обработването се извършва при 14 kV за 15 min.

1.5 СЕМ наблюдение

Наблюдението на възможните промени в структурата на селективния мембранен слой е извършено със СЕМ. Сравнението на представените на **Фиг. 5** снимки на напречното сечение на необработена мембрана (a) и мембрани, обработени в ДБР при 14 kV за 10 min (b) и за 15 min (c) показва отсъствието на значителни промени в структурата на селективния мембранен слой.



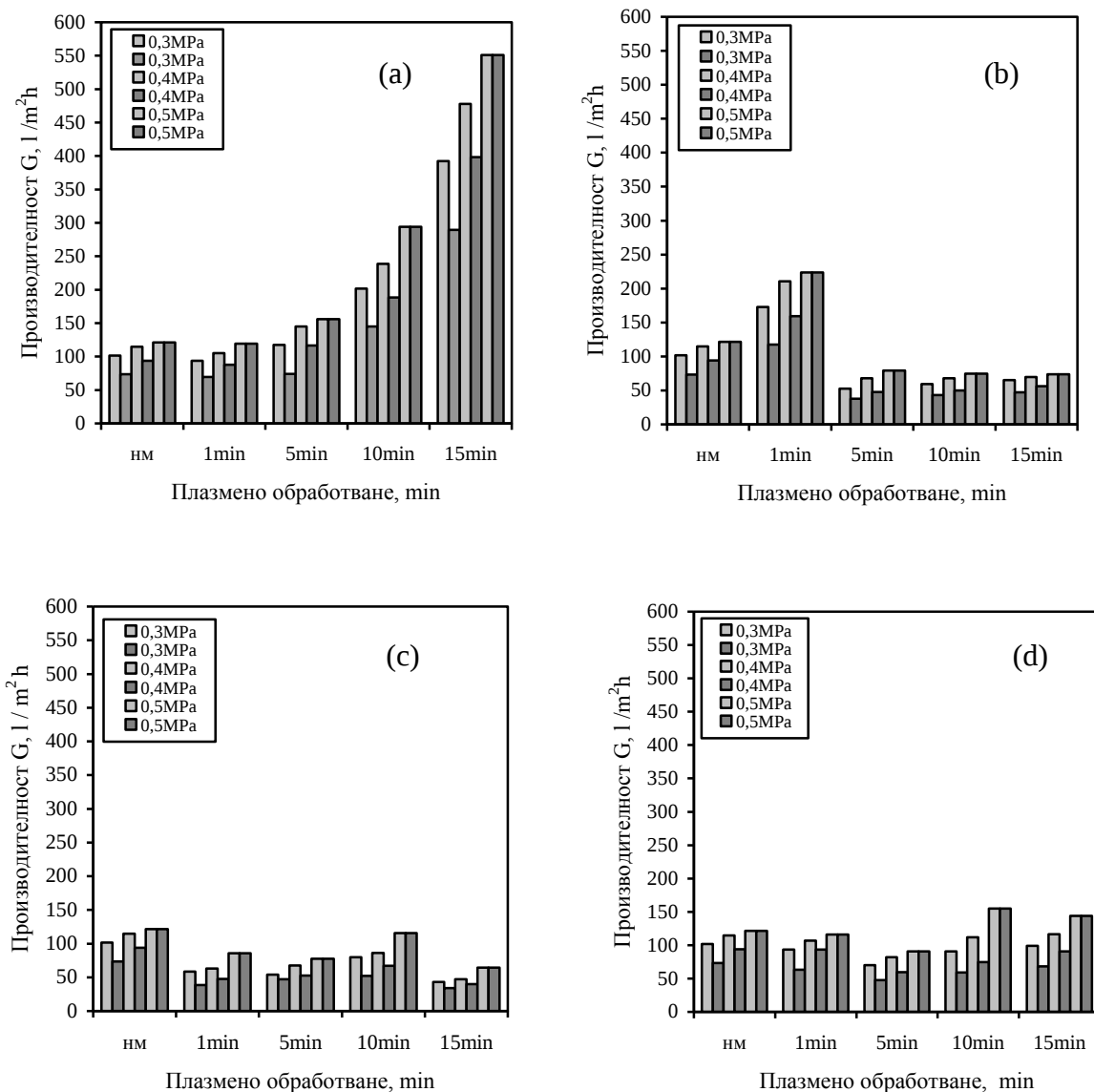
Фиг. 5 СЕМ изображения на напречно сечение на необработена мембрана (a) и обработени в ДБР при 14 kV за 10 min (b) и 15min (c)

2. ПАН мембрани, модифицирани чрез обработване в магнитно стимулиран диелектричен бариерен разряд

Магнитно стимулираният диелектричен бариерен разряд (МСДБР) се различава от конвенционалния по две основни характеристики: производството на активни електрони при него е много по-интензивно (тъй като цялата електрическа енергия отива за производството им), в резултат на което предизвиква преобладаващо плазмено-химична модификация на повърхността и слабо изразена деструкция, но същевременно енергията на активните електрони е значително по-малка и невинаги достатъчна, за да предизвика желаната химична модификация, въпреки по-големият брой активни електрони. Представляваше интерес да се изследва дали така получена плазма ще бъде в състояние да причини очакваната преобладаваща химична модификация на повърхността на изучаваните ПАН мембрани и какво ще бъде отражението върху технологичните им характеристики.

2.1 Технологични характеристики: производителност по вода и албумин и селективност

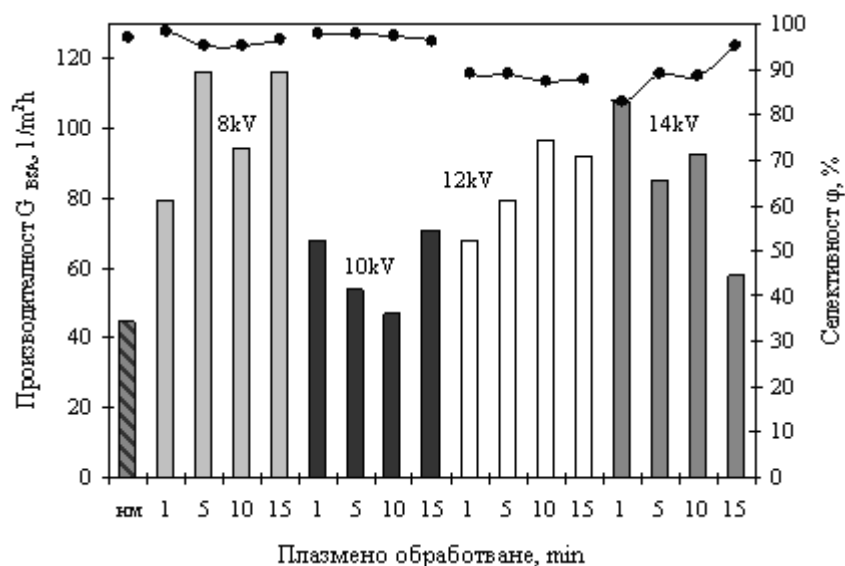
Както се вижда от **Фиг. 6**, производителността по вода и при този разряд зависи от условията на обработване - продължителност и мощност на разряда. Сравняването на производителността по вода на мембраните, обработени в конвенционален ДБР (**Фиг. 1**) и МСДБР (**Фиг. 6**) при едни и същи работни условия - напрежение 8-14 kV и продължителност 1-15 min, показва съществуването на значителни различия, което е указание за различни промени в химичния състав и свойствата на повърхността на ПАН мембраните. Най-значително увеличение на производителността по вода се наблюдава за мембраната, обработена в МСДБР при напрежение 8 kV за 15 min (**Фиг. 6 а**), при която водния поток се увеличава до 400-550, l/m²h (в зависимост от налягането), което е около 4-5 пъти, в сравнение с водния поток (100-120, l/m²h) на необработената мембрана. Ефектът от магнитното стимулиране е добре изразен при ниски стойности на интензитета на електричното поле (8 kV), докато при по-високи напрежения - 10, 12 и 14 kV, магнитното стимулиране причинява несъществени технологични ефекти, въпреки увеличения брой и енергия на електроните и съответната увеличена реална мощност, вероятно поради преобладаваща аблазия, наблюдавана от други автори при обработване на ПАН в плазма.



Фиг. 6 Производителност по вода (при налягане от 0,3 до 0,5 МПа) на необработена (нм) и обработени в МСДБР мембрани за време 1-15 min при напрежение: (a) - 8 kV, (b) -10 kV, (c) -12 kV и (d)-14 kV

На **Фиг. 7** са представени производителността по албумин и селективността на същите необработена и обработени в МСДБР мембрани.

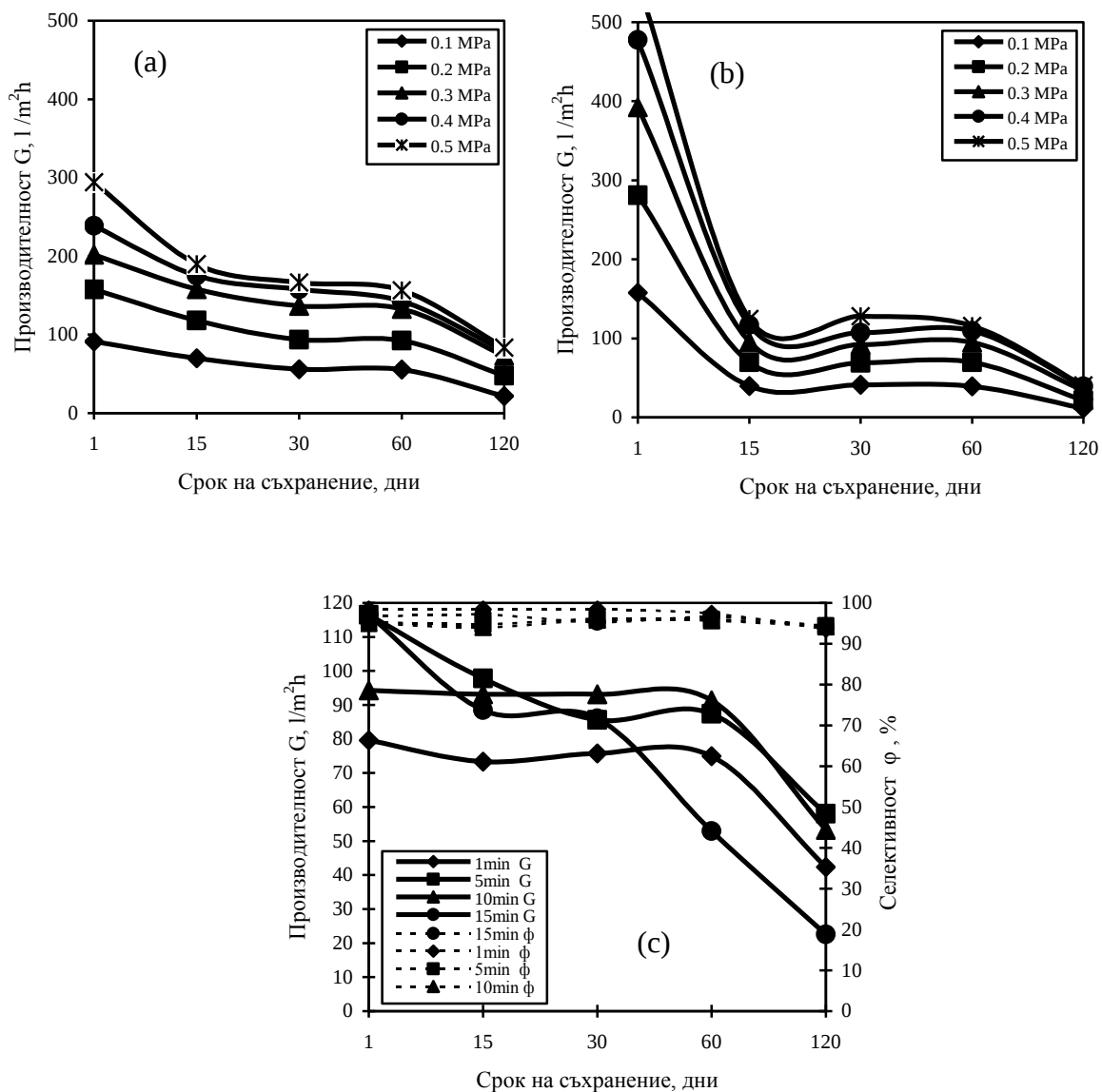
Колоните на **Фиг. 7** показват, че мембраните с най-значително увеличаване на производителността по албумин - 2-3 пъти в сравнение с немодифицираната мембрана, са обработените при 8 kV (**Фиг. 7**, първата група светлосиви колони), т.е мембраните с най-висока производителност по вода.



Фиг. 7 Производителност по албумин, G_{BSA} (колони) и селективност ϕ (криви) на необработена и обработени в МСДБР за 1-15 min при: 8 kV, 10 kV, 12 kV и 14 kV

От кривите на **Фиг. 7** се вижда, че всички мембрани, необработена и обработени в МСДБР, се характеризират с добра селективност (87 - 97 %), както беше при обработването в конвенционален ДБР (**Фиг. 2**), а мембраната с най-висока производителност по вода и албумин - обработена в МСДБР при 8 kV, има почти еднаква селективност с тази на необработената.

Запазването на модифициращия ефект за достатъчно дълъг период от време е предпоставка за запазване на повишената производителност на модифицираните мембрани. Ето защо производителността по вода и албумин и селективността на модифицираните мембрани с най-добри начални характеристики са изпитани за срок на съхранение до 120 дни. Експерименталните резултати, представени на **Фиг. 8** показват, че водният поток през мембраната, обработена при 8 kV за 15 min след първите 15 дни намалява рязко, за 10 min, след известен лек спад по време на първите 15 дни, остава почти постоянен и е значително по-висок (2-3 пъти, в зависимост от налягането), в сравнение с производителността на необработената мембрана, а при съхранение около 60 дни започва да намалява.



Фиг. 8 Производителност по вода, G (a, b) и албумин, G_{BSA} (с – плътни линии) и селективност ϕ , (с – пунктирани линии) за период до 120 дни на мембрани, обработени в МСДБР при 8 kV за 10 min (a) и 15 min (b)

2.2 Изменение на теглото

Представените в Таблица 4 резултати от тегловния анализ на изследваните ПАН мембрани дават информация за интензивността на аблазията (ецването) и вероятна химична модификация на повърхността. Вижда се, че теглото на мембраните обработени при 8 kV за 5-15 min леко нараства, докато това на другите мембрани намалява.

Обработването при по-високо напрежение (10-14 kV), т.е. при по-голяма реална мощност, най-вероятно причинява добре известната аблазия (ецване) на повърхността,

изразяваща се като загуба на маса (**Таблица 4**) и леки отклонения във водния поток на мембраната (**Фиг. 6 b, c, d**), производителността по албумин и селективността (**Фиг. 7**). Лекото нарастване на теглото на мембраните, обработени при ниско напрежение (8 kV) е най-вероятно резултат на преобладаваща химична модификация на повърхността с акумулиране на окислителни продукти, адсорбция на азот или включването му в полимера. Това е съпроводено със значително увеличаване на водния поток през мембраната (**Фиг. 6 a**) и производителността по албумин при запазване на селективността (**Фиг. 7**). Окислителните процеси на въздух водят до натрупване на кислородсъдържащи групи и хидрофилизиране на повърхността, ако не са съпроводени с образуване на летливи продукти, какъвто е нашия случай.

Таблица 4 Изменение на теглото, ΔG след обработване в МСДБР при напрежение 8, 10, 12 и 14 kV за 1, 5, 10 и 15 min

$U_{RMS}, \text{ kV}$	$\Delta G, \text{ g}$			
	Продължителност на обработване $t, \text{ min}$			
	1	5	10	15
8	0	+0.00231	+0.00494	+0.0066
10	0	+0.00243	-0.00463	-0.00631
12	-0.00107	-0.00763	-0.00499	-0.00961
14	-0.00201	-0.00859	-0.00942	-0.01802

2.3 Хидрофилно-хидрофобен баланс и повърхностно напрежение

Данните в **Таблица 5** показват, че повърхностната хидрофилизация зависи от продължителността на обработването в МСДБР при 8 kV: ъгълът на омокряне с вода (θ_{H_2O}) намалява, повърхностна енергия (γ), и полярния компонент (γ_p) нарастват много при продължителност на обработването 10 min. Тези резултати, заедно с измерените отклонения в масата на мембраните (**Таблица 4**), са указание за сложен механизъм на модификация на повърхността при обработване в МСДБР, най-вероятно свързан с окисляване на повърхността и някои химични превръщания на нитрилни групи.

Таблица 5 Ъгъл на омокряне θ , повърхностно напрежение γ , неговите полярна γ_p и дисперсна γ_d компоненти на повърхността на необработена и обработени в плазма в МСДБР мембрани при 8 kV за 5, 10 и 15 min

Проба	$\theta_{H_2O}, ^\circ$	$\gamma, \text{mN/m}$	$\gamma_p, \text{mN/m}$	$\gamma_d, \text{mN/m}$
Необработена мембрана	58.0	43.6	16.8	26.8
Мембрани, обработени в МСДБР при 8 kV за:				
5 min	54.3	46.2	19.3	26.9
10 min	45.2	50.0	23.5	26.5
15 min	49.0	46.4	20.1	26.3

2.4 Химичен състав на мембранната повърхност

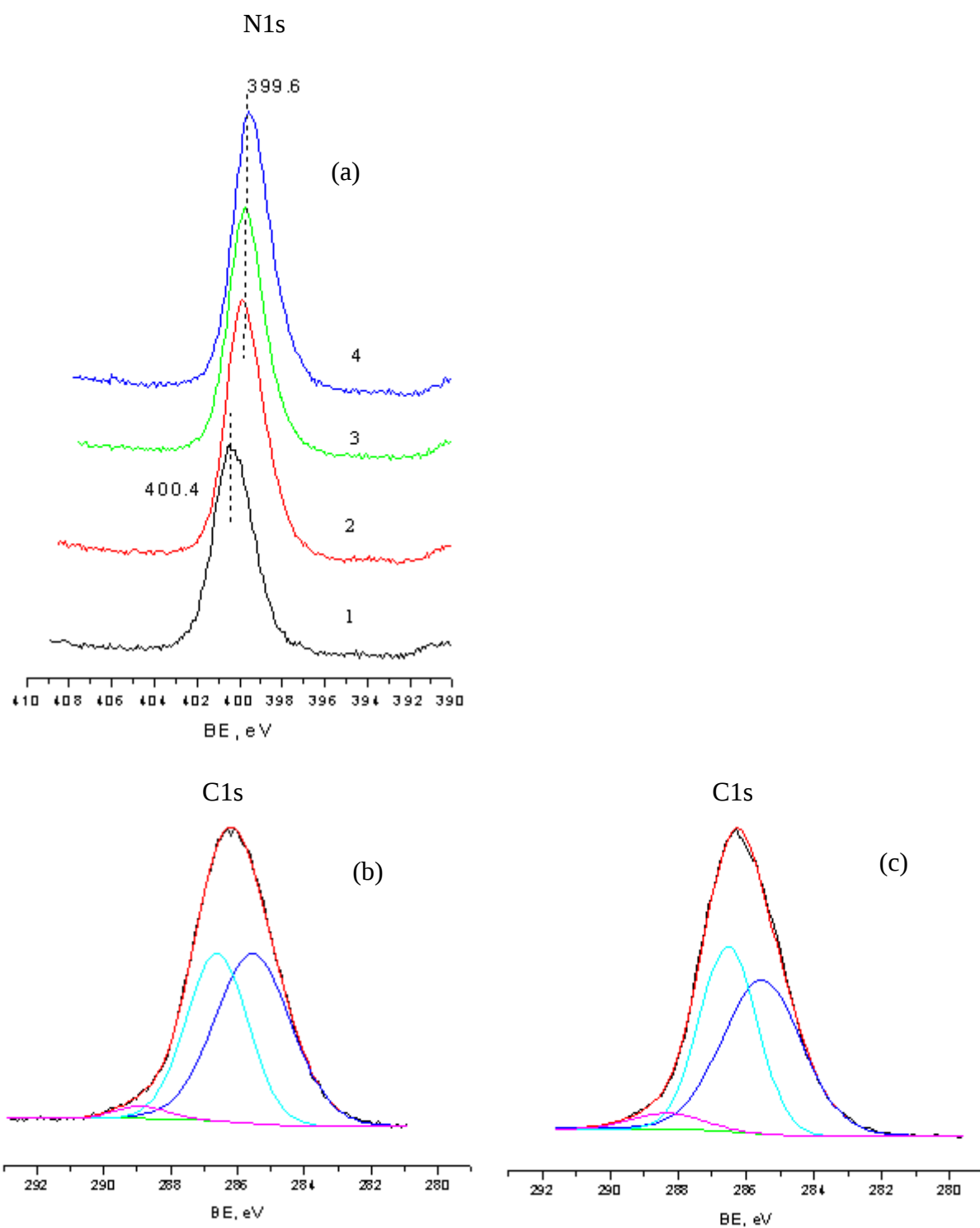
Проведеният сравнителен РФС анализ на повърхността на необработена и обработени в МСДБР мембрани потвърди това предположение. Резултати от този анализ са представени в **Таблица 6** и на **Фиг. 9**.

Таблица 6 Относителни количества на наличните по повърхността на мембраните елементи

Проба	C, at %	O, at %	N, at. %
Необработена мембрана	75.5	5.4	19.1
Мембрани, обработени в МСДБР при 8 kV:			
1 min	75.4	5.5	19.1
10 min	74.9	6.2	18.9
15 min	75.0	5.0	20.0

По литературни данни, при обработване на ПАН в плазма се образуват много разнообразни деструкционни и модификационни продукти, в това число циклични и някои кислородсъдържащи съединения, в зависимост от типа на плазмата и операционните условия. Представените в **Таблица 6** атомни проценти на основните елементи - въглерод, кислород и азот, детектирани на мембранната повърхност,

показват, че МСДБР причинява, макар слабо изменение на съдържанието на кислород и на азот на повърхността на обработените ултрафилтрационни ПАН мембрани.



Фиг. 9 Подробни N1s (a) и разделени подробни C1s (b, c) РФС спектри на необработена мембрана (1) и мембрани, обработени в МСДБР при 8 kV за 5 min (2) 10 min (3) и 15 min (4)

Обработването в МСДБР предизвиква не само окисляване, а и химични превръщания на някои нитрилни групи, което се потвърждава от отместването на N1s пика, центриран при $400,4 \pm 0,3$ eV, за необработената мембрана (Фиг. 9 а, 1) към по-ниските енергии, при $399,6 \pm 0,3$ eV, за обработените в МСДБР мембрани при 8 kV за 5, 10 и 15 min (Фиг. 9 а, 2-4). Последното се потвърждава и от измененото интензитетно съотношение на компонентите на C1s пика (Фиг. 9 б) при $285,5 \pm 0,3$ eV (C-C) и $286,6 \pm 0,3$ eV (C-O/C $\equiv$ N, при ПАН главно C $\equiv$ N). Интензитетът на тези два компонента е почти еднакъв за необработената мембрана, докато вторият C1s компонент при $286,6 \pm 0,3$ eV става преобладаващ за мембраната, обработена в МСДБР при 8 kV за 10 min. Ширината и интензитетът на третия компонент в подробния C1s спектър на същата мембрана, при $288,6 \pm 0,3$ eV (-COOH и/или N-C=O) (Фиг. 9 б), също слабо нарастват, потвърждавайки по този начин образуването на подобни функционални групи (-COOH и/или N-C=O), в резултат на обработването в МСДБР.

Най-голямо е нарастването на O at % (Таблица 6) на обработената за 10 min мембрана, която показва най-висока хидрофилност и полярност (Таблица 5), съпроводени с повишаване на производителността по вода и албумин (Фиг. 6 а, Фиг. 7). Мембраната, обработена за 15 min има по-ниско съдържание на кислород и по-високо съдържание на азот на повърхността (Таблица 6), по-малка хидрофилност и полярност (Таблица 5), в сравнение с мембраната, обработена за 10 min. Мембраната, обработена за 15 min, се характеризира с по-висока начална производителност по вода в сравнение с обработената за 10 min (Фиг. 8 а), но този ефект е по краткотраен (Фиг. 8 б). В действителност той изчезва още през първите 15 дни на съхранение, което може да се приеме като индикация, че слабото увеличаване на съдържанието на азот на повърхността вероятно се дължи на адсорбция на азот от въздуха. Резултатите от РФС анализ показват ясно влиянието на МСДБР върху химичния състав на мембранната повърхност. Установен е сложен механизъм на химична модификация на мембранната повърхност, включващ окисляване, придружено от преобразуване на нитрилни групи и адсорбция на азот от въздуха.

2.5 СЕМ наблюдение

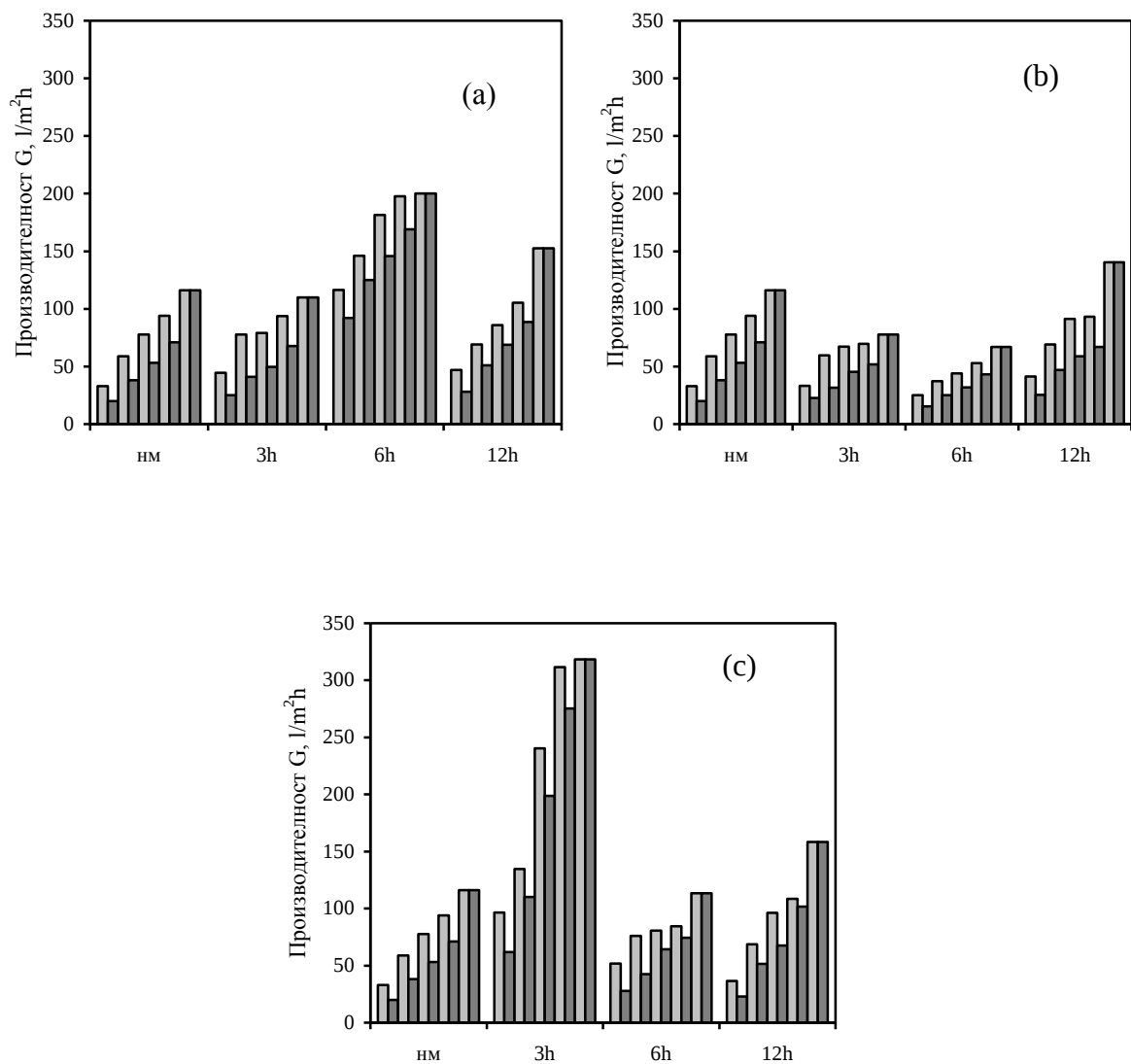
Сравняването на СЕМ снимки на напречното сечение на мембраните показва отсъствие на съществени различия в структурата на селективния мембранен слой преди и след обработването в МСДБР, поради което снимките не са представени тук.

3. ПАН мембрани, присадени с ПЕГ, след предварително активиране в плазма в диелектричен бариерен разряд

Присаждането на ПЕГ върху предварително активирани чрез обработване във въздушна плазма в ДБР, ултрафилтрационни ПАН мембрани, е още една потенциална възможност за подобряване на технологичните им свойства - устойчивост на замърсяване и производителност, при запазена селективност. Възможността за активиране на полимерни повърхности, с цел присаждане на желани функционални групи, чрез обработване в плазма на лесния за индустриализация ДБР, е слабо изучена. Известно е обаче, че обработката в такъв разряд води до поява на множество радикали на полимерната повърхност, които биха могли да се използват като активни центрове за последваща радикалова съполимеризация. ДБР не е използван до сега за активиране на повърхността на ПАН, а ако се окаже достатъчно мощен за разкъване на химични връзки в полимерната му верига, би могъл да доведе до образуване на радикали на повърхността. Така ще се създаде възможност за присаждане по радикалов механизъм на монофункционален ПЕГ, съдържащ в единия си край лесно разкъсваща се двойна връзка, както е например, ПЕГ монометилетер метакрилата. Хидрофилизиращият и противозамърсяващият ефект на ПЕГ са добре известни и безспорно полезни при полимерните мембрани. Ето защо ние изследвахме възможността за присаждане и ефекта от присаждането на ПЕГ моно(метилетер метакрилат) с различна дължина на веригата (ПЕГ 300, ПЕГ 1100 и ПЕГ 2080) върху предварително активирани в ДБР, ПАН мембрани, върху техните основни физико-химични и технологични характеристики.

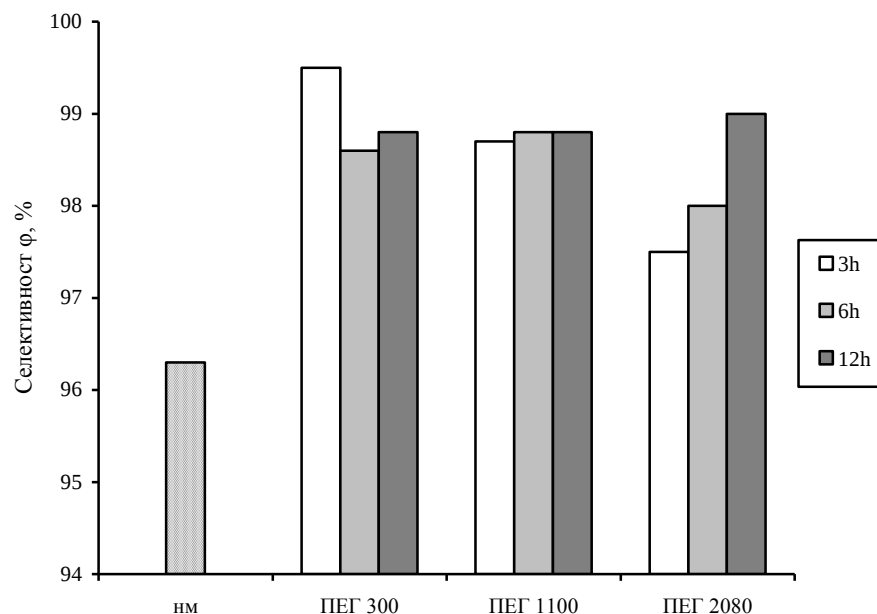
3.1 Технологични характеристики: производителност по вода и албумин, селективност и устойчивост на мембранный поток

Производителността по вода при налягане от 0.1 до 0.5 МПа на немодифицирана мембрана и такива, с присадени ПЕГ вериги с различна дължина (a) - ПЕГ 300, (b) - ПЕГ 1100 и (c) - ПЕГ 2080 за време 3h, 6h и 12h е представена на **Фиг. 11**. Вижда се, че присаждането на ПЕГ влияе значително върху този показател, като ефекта от модификацията зависи както от молекулната маса на ПЕГ, така и от времето на присаждане. Увеличението на водния поток е най-добре изразено при 3 h, ПЕГ 2080 присадената мембрана (**Фиг. 11 c**) - около 3 пъти, в сравнение с производителността по вода на немодифицираната мембрана, следвано от присадената при 6 h, ПЕГ 300 мембрана (**Фиг. 11 a**).



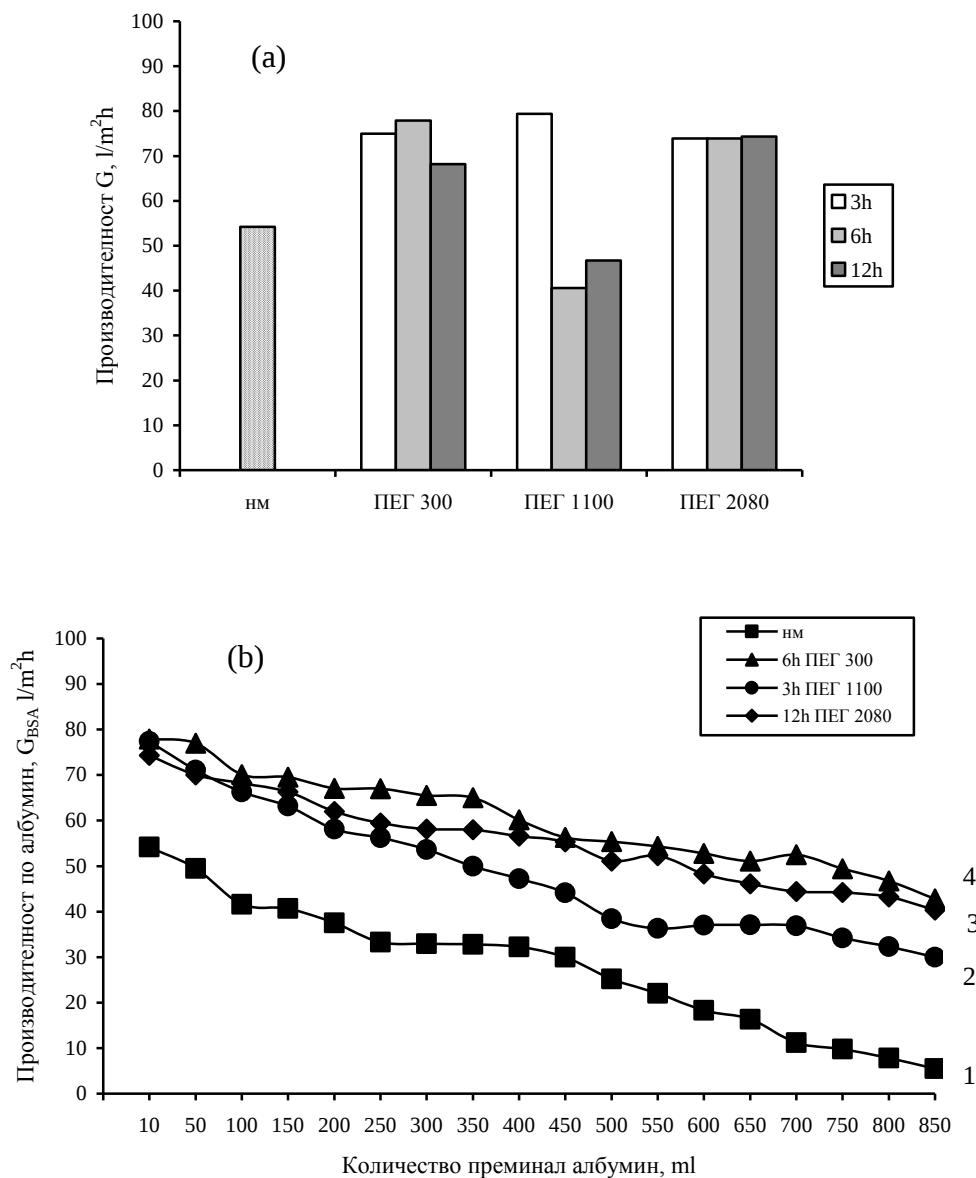
Фиг. 11 Производителност по вода G при налягане от 0,1 до 0,5 МРа на ПАН мембрани: немодифицирана (нм) и присадена с (а) – ПЕГ 300, (б) ПЕГ 1100 и (с) – ПЕГ 2080 за 3, 6 и 12h

Мембранната селективност, представена на **Фиг. 12**, показва тенденция към повишаване в резултат на присаждането на ПЕГ - добрата селективност на немодифицираната мембрана от 96.4 %, допълнително нараства до 97,5 - 99,0 % при присадените с ПЕГ мембрани.



Фиг. 12 Селективност, ϕ на ПАН мембрани: немодифицирана (нм) присадени с ПЕГ 300, ПЕГ 1100 и ПЕГ 2080 за 3, 6 и 12 h.

Производителността по албумин (**Фиг. 13 а**) на присадените с ПЕГ мембрани (с изключение на двете, присадени с ПЕГ 1100, 6 и 12 h) е по-висока в сравнение с тази на немодифицираната мембрана. По-високата производителност по албумин на присадените с ПЕГ мембрани се запазва с напредъка на филтруването (**Фиг. 13 б**). Трите криви (**Фиг. 13 б - 2, 3, 4**), разположени над кривата, съответстваща на немодифицираната мембрана (**Фиг. 13 б – 1**) показват, че производителността на присадените с ПЕГ мембрани ($35\text{-}45 \text{ l/m}^2\text{h}$), е все още много по-висока (7-9 пъти), в сравнение с производителността на немодифицираната мембрана ($5 \text{ l/m}^2\text{h}$), при едно и също филтрувано количество разтвор на албумин (850 ml), което всъщност показва тяхната по голяма устойчивост на замърсяване с протеини.



Фиг. 13 Производителност по албумин G_{BSA} (a) на ПАН мембрани: немодифицирана (нм) и присадени с ПЕГ 300, ПЕГ 1100 и ПЕГ 2080 за 3, 6 и 12 h и стабилност на производителността по албумин (b) на немодифицирана (нм) и присадени с ПЕГ за оптималното време мембрани

3.2 Хидрофилно-хидрофобен баланс и повърхностно напрежение

Резултатите от измерването на ъгъла на омокряне с вода, (θ°), повърхностното напрежение, (γ), неговите полярна, (γ_p) и дисперсна, (γ_d) компоненти и полярност (p) на повърхността, са представени в **Таблица 7**.

Вижда се, че присаждането на ПЕГ води до очакваното повишаване на хидрофилността ($\theta_{H_2O}^\circ$ намалява), повърхностното напрежение, (γ) и полярността, (p) на повърхността в резултат на нарастване на полярната компонента, (γ_p) на

повърхностното напрежение, в сравнение както с немодифицираната, така и с активираната в плазма в ДБР мембрана. Но ъгълът на омокряне с вода, θ_{H_2O} на присадените с ПЕГ 300 и ПЕГ 2080, съответно 43.0^0 и 49.5^0 е далече над ъгъла на омокряне с вода (под 10^0) за плътни ПЕГ покрития. Това показва образуването в този случай на недостатъчно плътен ПЕГ слой, за да скрие напълно подлежащата по-малко хидрофилна мембранна повърхност.

Таблица 7 Ъгъл на омокряне, $\theta_{H_2O}^0$, повърхностно напрежение γ , полярна, γ_p и дисперсна, γ_d компоненти и полярност p на повърхността, на немодифицирана и присадени с ПЕГ 300 и ПЕГ 2080 полупроницаеми ПАН мембрани

Проби	$\theta_{H_2O}^0$	$\gamma, mN/m$	$\gamma_p, mN/m$	$\gamma_d, mN/m$	p
Немодифицирана мембрана	53.9	44.3	17.9	26.4	0.68
Активирана мембрана (в плазма на ДБР при 10 kV, 5 min, неприсадена)	50.0	46.2	19.6	26.6	0.74
Активирани мембрани, присадена с: ПЕГ 300, 3 h	43.0	49.1	22.7	26.4	0.86
ПЕГ 2080, 6 h	49.5	47.1	20.4	26.7	0.76

3.3 Химичен състав на ПАН мембрани, присадени с ПЕГ

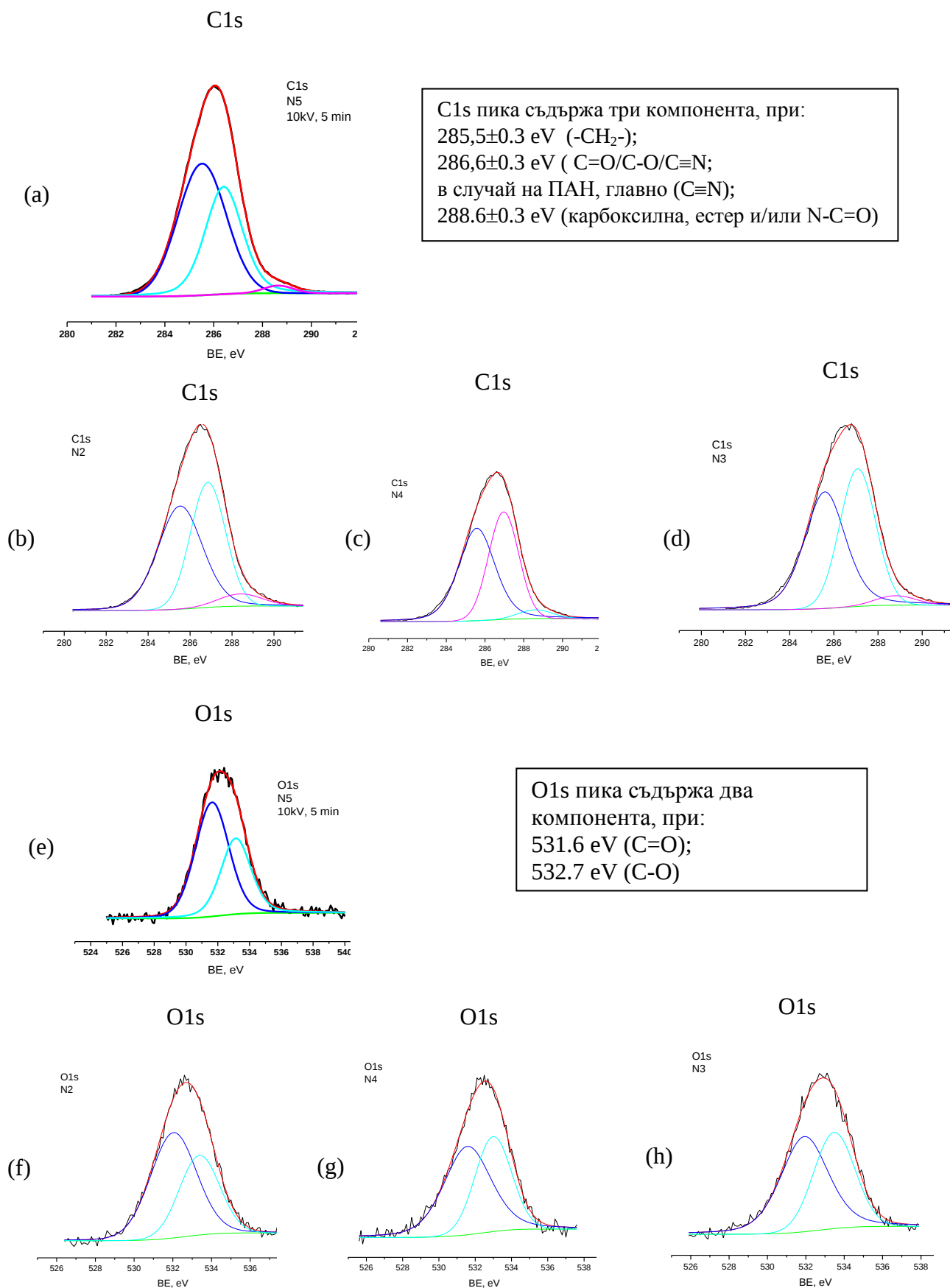
Резултатите от сравнителния РФС анализ на немодифицирана, предварително активирана в плазма на ДБР и присадени с ПЕГ (предварително активирани в ДБР) мембрани, представени в **Таблица 8** и на **Фиг. 14**, потвърждават както успешното присаждане на ПЕГ, така и по-горе направеното предположение. В **Таблица 8** са представени атомните проценти на основните елементи: въглерод, кислород и азот, налични на мембранните повърхности, включително на немодифицирана мембрана за сравнение. Данните в **Таблица 8** показват, че присаждането на ПЕГ води главно до нарастване на съотношението между кислорода и въглерода поради нарастване на съдържанието на кислород, без съществено изменение в съдържанието на азот на мембранната повърхност, но то е значително под 0.66, каквото е за $-CH_2-CH_2-O-$ и каквото би следвало да бъде за присадените мембранни повърхности, ако ПЕГ веригите ги покриваха плътно.

Таблица 8 Относителни количества на наличните по повърхността на мембраните елементи

Проба	C, at. %	O, at. %	N, at. %	O/C
Немодифицирана мембрана	76.5	4.9	18.6	0.06
Мембрана, активирана в плазма на ДБР (10 kV/5 min, неприсадена)	75.7	5.4	18.9	0.07
Активирани в плазма на ДБР мембрани, присадена с:				
ПЕГ 300, 3 h;	75.2	6.1	18.7	0.08
ПЕГ 300, 6 h	76.0	6.0	18.1	0.08
ПЕГ 300, 12 h	75.2	6.3	18.6	0.08
ПЕГ 2080, 3 h	76.3	6.9	16.8	0.09
ПЕГ 2080, 6 h	74.9	6.5	18.6	0.09
ПЕГ 2080, 12 h	75.7	6.2	18.4	0.08

Фиг. 14 представя разделените подробни C1s (a, b, c, d) и O1s (e, f, g, h) РСФ спектри на активирана в плазма в ДБР ПАН мембрана (a, e) и присаден с ПЕГ 2080, 3 h - (b, f), ПЕГ 2080, 6 h - (c, g) и ПЕГ 2080, 12 h - (d, h).

C1s пикът съдържа три компоненти, съответстващи на три типа въглеродни връзки: при 285.5 ± 0.3 eV ($-\text{CH}_2-$); при 286.6 ± 0.3 eV ($\text{C}=\text{O}/\text{C}-\text{O}/\text{C}\equiv\text{N}$, при ПАН главно $\text{C}\equiv\text{N}$) и при 288.6 ± 0.3 eV ($-\text{COOH}$, естер и/или $\text{N}-\text{C}=\text{O}$). Вижда се, че компонентът при 285.5 ± 0.3 eV ($-\text{CH}_2-$) е преобладаващ в C1s спектъра на предварително активираната в плазма мембрана, преди присаждането на ПЕГ (**Фиг. 14 a**), докато компонентът при 286.6 ± 0.3 eV ($\text{C}=\text{O}/\text{C}-\text{O}/\text{C}\equiv\text{N}$) е преобладаващ в C1s спектрите на всички ПЕГ присадени мембрани (**Фиг. 14 b, c и d**). Това очевидно се дължи на увеличаването на концентрацията на C-O връзки (произхождащи от ПЕГ), като се има предвид, че съдържанието на азот ($\text{C}\equiv\text{N}$) за присадените мембрани е почти еднакво или дори леко намалено за присадените с ПЕГ мембрани, в сравнение с немодифицираната и активираната в ДБР (неприсадена) мембрана (**Таблица 8**).



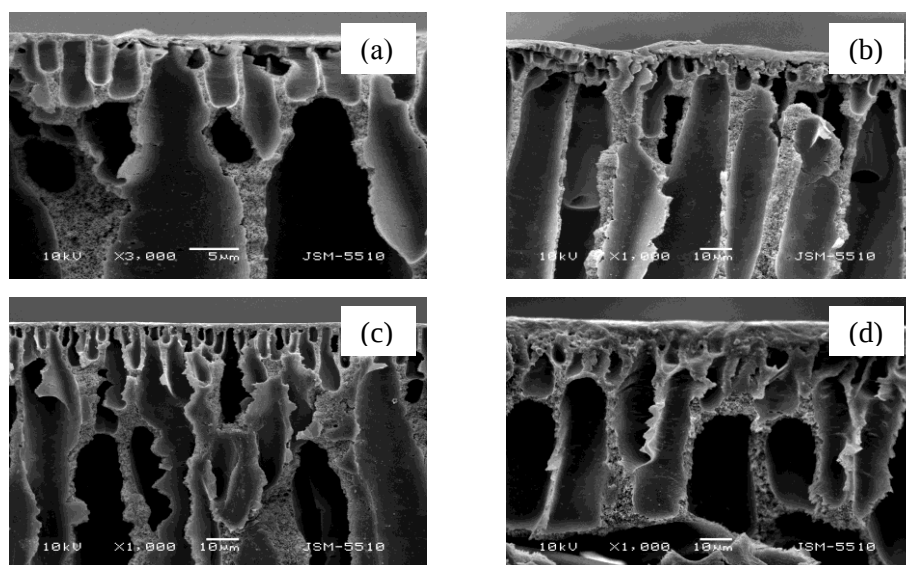
Фиг. 14 Разделени подборни C1s (a, b, c, d) и O1s (e, f, g, h) РФС спектрите на ПАН мембрани: (a, e) – активирани в ДБР при 10 kV за 5 min; присадени с ПЕГ 2080, 3h - (b, f), ПЕГ 2080, 6 h - (c, g) и ПЕГ 2080, 12 h - (d, h)

Разделените O1s спектри потвърждават горното разсъждение: O1s пикът на всички мембрани съдържа два компонента: един при 531.6 eV (C=O) и втори 532.7 eV (C-O) (**Фиг.14, е - h**). Интензитетът на пика при 531.6 eV (C=O) е по-голям в сравнение с интензитета на пика при 532.7 eV (C-O) за мембраната без присаждане ПЕГ (**Фиг. 14 е**). Интензитетът на вторият пик, центриран при 532.7 eV (C-O) нараства (**Фиг. 14 f**) и дори става преобладаващ (**Фиг. 14 g и h**), очевидно поради присаждането на ПЕГ вериги.

Резултатите от РФС анализа доказват присаждане на ПЕГ вериги върху мембранната повърхност, както и формирането на недостатъчно плътен ПЕГ слой, за да скрие подлежащата мембранна повърхност: интензитетът на втория компонент на C1s пика, центриран при $286,6 \pm 0.3$ eV и на втория компонент на O1s пика при 532.7 ± 0.3 eV се увеличава в резултат на натрупване на етерни C-O връзки от ПЕГ; третият компонент на C1s пика при 288.6 ± 0.3 eV също нараства леко поради образуване на естерни връзки след присаждането на ПЕГ; азот присъства на мембранната повърхност не само преди, а и след присаждането на ПЕГ защото присадената ПЕГ „четка” не е достатъчно плътна за да скрие мембранната повърхност.

3.4 СЕМ наблюдения

Промени в структурата на селективния мембранен слой в резултат от присаждането на ПЕГ не се наблюдават, както се вижда от **Фиг. 15**. Увеличената производителност на присадените с ПЕГ мембрани най-вероятно се дължи на повишената хидрофилност на повърхността им.



Фиг. 15 СЕМ изображения на напречно сечение на ПАН мембрани:
(a) немодифицирана и присадени с (b) - ПЕГ 2080, (c) - ПЕГ 1100
и (d) - ПЕГ 300

IV ИЗВОДИ

1. Създадени са три типа модифицирани ПАН мембрани с повишена хидрофилност и увеличена производителност при запазена селективност. За целта са използвани три, ненарушаващи селективния мембранен слой, метода за модификация, водещи до изменение на химичния състав и физико-химичните характеристики на тънък повърхностен слой (с дебелина под 10 nm), а именно: обработване в атмосферна плазма, получена при атмосферно налягане в диелектричен бариерен разряд; обработване в плазма на магнитно стимулиран диелектричен бариерен разряд, и присаждане на ПЕГ вериги с различна дължина върху активирани в диелектричен бариерен разряд мембранни повърхности.

2. Доказано е, че конвенционалният диелектричен и магнитно стимулираният диелектричен бариерен разряд при атмосферно налягане във въздух могат да хидрофилизират повърхността на полупроницаеми ПАН мембрани, в резултат главно на различно интензивни окислителни процеси, водещи до натрупване на кислородсъдържащи групи на мембранната повърхност. При оптимални условия на обработване, това води до значително увеличаване на производителността на мембраните (4-10 пъти), запазващо се в продължение на 30-60 дни, без да се намалява селективността им.

3. Установено е, че с най-висока производителност, съчетана с добра селективност са мембраните, обработени в плазма на конвенционален диелектричен бариерен разряд при 8 kV за 1 min и при 14 kV за 10-15 min или в магнитно стимулиран диелектричен бариерен разряд при 8 kV за 10-15 min.

4. Показано е, че въздушната плазма, получена в диелектричен бариерен разряд при атмосферно налягане, може да активира повърхността на полупроницаеми ПАН мембрани за последващо химично присаждане. Доказано е успешно присаждане на ПЕГ вериги. Наличието на присадени ПЕГ вериги върху мембранната повърхност повишава производителността, селективността (до 99,7 %) и устойчивостта на замърсяване на полупроницаемите ПАН мембрани. Установено е, че тези ефекти са резултат на повишена хидрофилност на повърхността, добрата структура на селективния мембранен слой и отличните протеин отблъскващи свойства на присадените ПЕГ вериги.

СПИСЪК С ПУБЛИКАЦИИ ПО ДИСЕРТАЦИЯТА

1. St. Petrov, P. Atanasova, P. Dineff, T. Vladkova, Surface Modification of Polymeric Ultrafiltration Membranes I. Effect of Atmospheric Pressure Barrier Discharge in Air onto Some Characteristics of Polyacrylonitrile Ultrafiltration Membranes, High Energy Chemistry, (2012), V 46, № 4, p. 331-339.
2. P. Atanasova, St. Petrov, P. Dineff, T. Vladkova, Surface Modification of Polymeric Ultrafiltration Membranes II. Effect of Magnet Atmospheric Pressure Barrier Discharge in Air onto Some Characteristics of Polyacrylonitrile Ultrafiltration Membranes, High Energy Chemistry, (2012), V. 46, № 5, p. 417 – 424.
3. T. Vladkova, P. Atanasova, St. Petrov, P. Dineff, Surface Modification of Polymeric Ultrafiltration Membranes III. Effect of Plasma-Chemical Surface Modification onto Some Characteristics of Polyacrylonitrile Ultrafiltration Membranes, High Energy Chemistry, (2013) - in press

УЧАСТИЯ В НАУЧНИ ФОРУМИ

1. S. Petrov, Pl. Atanasova, P. Dineff, T. Vladkova, Ultrafiltration polymer membranes with modified surface, Seventh National Conference on Chemistry, 26-29 May 2011, Sofia, Bulgaria, /Abstracts, p. 94, 8 – P 11/
2. P. Atanasova, S. Petrov, P. Dineff, T. Vladkova, Plasma – Chemical Modification of Polyacrylonitrile Ultrafiltration Membranes, XVII National Symposium Open to International Participation, "Polymers 2012", May 31- June 2, 2012, Ribaritsa, Bulgaria, /Abstracts, p. 76, poster 44/

УЧАСТИЯ В НАУЧНИ ПРОЕКТИ

1. Приготвяне на полупроницаеми ПАН и ПАН/СКН мембрани и модификация на повърхността им, ХТМУ, София, 2009 г.
2. Модификация, изследване и използване на ултрафилтрационни и йонообменни мембрани в технологичните процеси, НИХ – 185, Университет „Проф. д-р Асен Златаров” гр. Бургас 2009 - 2010г.
3. Приготвяне, модификация на повърхността и охарактеризиране на полупроницаеми ПАН мембрани, ХТМУ, София, 2011 г.
4. Модификация, изследване и използване на ултрафилтрационни и газови мембрани в технологичните процеси и медицината, НИХ – 230, Университет „Проф. д-р Асен Златаров” гр. Бургас, 2011 – 2013г.
5. Изграждане и развитие на научен потенциал в областта на материалознанието, включително създаване на нови материали BG051PO001-3.3.06.-0038 - 05.10.2012 г. - 04.04.2013г.