

<http://doi.org/10.32864/polymmattech-2023-9-4-21-34>

УДК 544.015.3

НОВЫЕ pH- И ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ МЕМБРАНЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ФОРМИРОВАНИЯ СЕЛЕКТИВНОГО СЛОЯ В ДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

Т. В. ПЛИСКО[†], Е. С. БУРТЬ, М. С. МАКАРОВА, А. В. БИЛЬДЮКЕВИЧ

Институт физико-органической химии НАН Беларуси, ул. Сурганова, 13, 220072, г. Минск, Беларусь

Пористые полимерные мембраны, полученные методом инверсии фаз, обычно имеют фиксированный размер пор и селективность, что ограничивает их применение и способность к разделению сложных многокомпонентных смесей. Развитие современных мембранных технологий привело к разработке новых стимул-чувствительных мембранных материалов. Размер пор и свойства стимул-чувствительных мембран могут обратимо изменяться при изменении параметров исходного раствора или внешней среды.

Цель работы — разработка метода получения pH- и термочувствительных мембран, способных к самоочищению при ультрафильтрации.

В данной работе представлен принципиально новый класс композиционных pH- и термочувствительных мембран, способных к самоочищению, а также оригинальный метод их получения, который заключается в иммобилизации стимул-чувствительных микрогелей из сшитых сополимеров на основе хитозана, N-изопропилакриламида и метакриловой кислоты (хитозан-прив-поли(NIPAM-co-MAA)) на поверхности пористой мембраны-подложки в динамическом режиме с последующим сшиванием полимерного слоя. Сшитые микрогели хитозан-прив-поли(NIPAM-co-MAA) получали методом радикальной полимеризации в среде азота. Средний размер частиц и ζ -потенциал частиц микрогелей в дисперсиях при pH 3, 7, 10 и при температурах 25 °C и 50 °C определяли методами динамического светорассеяния и электрофореза. Структуру композиционных pH- и термочувствительных мембран изучали методами сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии. Установлено, что удельная производительность по воде pH- и термочувствительной мембраны (M-X20) увеличивается в 8,7 раза при $T = 25$ °C и в 16,5 раз при $T = 50$ °C при снижении pH питающего раствора от 8 до 3. Установлено, что удельная производительность мембраны M-X20 резко увеличивается в 1,80–4,70 раза при повышении температуры от 25 °C до 50 °C в зависимости от pH, что связано с изменением конформации звеньев поли(NIPAM) в составе сополимера. Разработанная мембрана M-X20 проявляет высокую эффективность очистки и легко отмывается дистиллированной водой при $T = 50$ °C после ультрафильтрации раствора человеческого сывороточного альбумина (pH = 3).

Ключевые слова: хитозан, метакриловая кислота, N-изопропилакриламид, pH- и термочувствительные сополимеры, мембранные методы разделения, ультрафильтрация, композиционная мембрана.

NOVEL pH- AND TEMPERATURE-SENSITIVE MEMBRANES OBTAINED VIA FORMATION OF A SELECTIVE LAYER IN A DYNAMIC MODE

T. V. PLISKO[†], K. S. BURTS, M. S. MAKARAVA, A. V. BILDYUKEVICH

Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences, Surganova St., 13, 220072, Minsk, Belarus

[†]Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: plisko.v.tatiana@gmail.com

Porous polymer membranes obtained by the phase inversion method usually have a fixed pore size and selectivity, which limits their application and ability to separate complex multicomponent mixtures. The development of modern membrane technologies has led to a design of new stimulus-sensitive membrane materials. The pore size and properties of stimulus-sensitive membranes can change reversibly when the parameters of the initial solution or the external environment vary.

The aim of the work is to develop a method for producing pH- and temperature-sensitive membranes capable of self-cleaning during ultrafiltration.

In this work, a fundamentally new class of composite pH- and temperature-sensitive membranes capable of self-cleaning was developed, as well as an original method for membrane preparation, which consists in immobilizing stimulus-sensitive microgels from cross-linked copolymers based on chitosan, N-isopropylacrylamide and methacrylic acid (chitosan-graft-poly(NIPAM-co-MAA)) on the surface of a porous membrane substrate in a dynamic mode, followed by cross-linking of the polymer layer. Cross-linked chitosan-graft-poly(NIPAM-co-MAA) microgels were obtained by radical polymerization in a nitrogen environment. The average particle size and ζ -potential of microgel particles in dispersions at pH 3, 7, 10 and at temperatures of 25 °C and 50 °C were investigated by dynamic light scattering technique and electrophoresis. The structure of composite pH- and temperature-sensitive membranes was studied using scanning electron and atomic force microscopy. It was established that the pure water flux of pH- and temperature-sensitive membrane (M-X20) increases by 8.7 times at $T = 25$ °C and by 16.5 times at $T = 50$ °C when the pH of the feed solution is reduced from 8 to 3. It was found that flux of the M-X20 membrane increases sharply by 1.80–4.70 times with an increase in temperature from 25 °C to 50 °C depending on pH, which is associated with a change in the conformation of poly(NIPAM) units in copolymer chains. The developed M-X20 membrane demonstrates high cleaning efficiency and is easily washed with distilled water at $T = 50$ °C after ultrafiltration of a solution of human serum albumin (pH = 3).

Keywords: chitosan, methacrylic acid, N-isopropylacrylamide, pH- and temperature-sensitive copolymers, membrane separation methods, ultrafiltration, composite membrane.

Поступила в редакцию 16.10.2023

© Т. В. Плиско, Е. С. Бурть, М. С. Макарова, А. В. Бильдюкевич, 2023

Для приобретения полного текста статьи, обращайтесь в [редакцию журнала](#)
Full text of articles can be purchased from the editorial office

Адрес редакции: ул. Кирова, 32а, 246050, г. Гомель, Беларусь

Телефон/факс: +375 (232) 34 06 36 / 34 17 11

Address: Kirov St., 32a, 246050, Gomel, Belarus

Phone: +375 (232) 34 06 36. Fax: +375 (232) 34 17 11

E-mail: polmattex@gmail.com

Web: <http://mpri.org.by/izdaniya/pmt/>

Образец цитирования:

Плиско Т. В., Бурть Е. С., Макарова М. С., Бильдюкевич А. В. Новые pH- и термочувствительные мембраны, полученные методом формирования селективного слоя в динамическом режиме // Полимерные материалы и технологии. 2023. Т. 9, № 4. С. 21–34. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2023-9-4-21-34>

Citation sample:

Plisko T. V., Burt' E. S., Makarova M. S., Bil'dyukevich A. V. Novye pH- i termochuvstvitel'nye membrany, poluchennye metodom formirovaniya selektivnogo sloya v dinamicheskom rezhime [Novel pH- and temperature-sensitive membranes obtained via formation of a selective layer in a dynamic mode]. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2023, vol. 9, no. 4, pp. 21–34. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2023-9-4-21-34>

Литература

1. Tanudjaja H. J., Anantharaman A., Ng A. Q. Q., Ma Y., Tanis-Kanbur M. B., Zydney A. L., Chew J. W. A Review of Membrane Fouling by Proteins in Ultrafiltration and Microfiltration // *Journal of Water Process Engineering*, 2022, vol. 50. doi: 10.1016/j.jwpe.2022.103294
2. Rudolph G., Virtanen T., Ferrando M., Güell C., Lipnizki F., Kallioinen M. A review of in situ real-time monitoring techniques for membrane fouling in the biotechnology, biorefinery and food sectors // *Journal of Membrane Science*, 2019, vol. 588. doi: 10.1016/j.memsci.2019.117221
3. Peters C. D., Rantissi T., Gitis V., Hankins N. P. Retention of Natural Organic Matter by Ultrafiltration and the Mitigation of Membrane Fouling through Pre-Treatment, Membrane Enhancement, and Cleaning – A Review // *Journal of Water Process Engineering*, 2021, vol. 44. doi: 10.1016/j.jwpe.2021.102374
4. Liu H., Zhao X., Jia N., Sotto A., Zhao Y., Shen J., Gao C., Van der Bruggen B. Engineering of Thermo-/pH-Responsive Membranes with Enhanced Gating Coefficients, Reversible Behavior and Self-Cleaning Performance through Acetic Acid Boosting Microgels Assembly // *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, vol. 6, is. 25, pp. 11874–11883. doi: 10.1039/C8TA04010A
5. Dutta K., De S. Smart responsive materials for water purification: an overview // *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, vol. 5, is. 42, pp. 22095–22112. doi: 10.1039/C7TA07054C
6. Wang Y., Guo L., Dong S., Cui J., Hao J. Microgels in biomaterials and nanomedicines // *Advances in Colloid and Interface Science*, 2019, no. 266, pp. 1–20. doi: 10.1016/j.cis.2019.01.005
7. Wang J., Gan D., Lyon L. A., El-Sayed M. A. Temperature-jump investigations of the kinetics of hydrogel nanoparticle volume phase transitions // *Journal of the American Chemical Society*, 2001, vol. 123, no. 45, pp. 11284–11289. doi: 10.1021/ja016610w
8. Reese C. E., Mikhonin A. V., Kamenjicki M., Tikhonov A., Asher S. A. Nanogel nanosecond photonic crystal optical switching // *Journal of the American Chemical Society*, 2004, vol. 126, no. 5, pp. 1493–1496. doi: 10.1021/ja037118a
9. Vanangamudi A., Dumée L. F., Des Ligneris E., Duke M., Yang X. Thermo-responsive nanofibrous composite membranes for efficient self-cleaning of protein foulants // *Journal of Membrane Science*, 2019, vol. 574, pp. 309–317. doi: 10.1016/j.memsci.2018.12.086
10. Wang Q., Lu T. D., Yan X. Y., Zhao L. L., Yin H., Xiong X. X., Zhou R., Sun S. P. Designing nanofiltration hollow fiber membranes based on dynamic deposition technology // *Journal of Membrane Science*, 2020, vol. 610. doi: 10.1016/j.memsci.2020.118336
11. Pan Y., Wang W., Wang W., Wang T. Prediction of particle deposition and layer growth in the preparation of a dynamic membrane with cross-flow microfiltration // *RSC Advances*, 2015, vol. 5, is. 108, pp. 89015–89024. doi: 10.1039/C5RA14572D
12. Rasib S. Z. M., Ahmad Z., Khan A., Akil H. M., Othman M. B. H., Hamid Z. A. A., Ullah F. Synthesis and evaluation on pH- and temperature-responsive chitosan-p(MAA-co-NIPAM) hydrogels // *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, vol. 108, pp. 367–375. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2017.12.021
13. Барон Н. М., Пономарева А. М., Равдель А. А., Тимофеева З. Н. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. 8-е изд., перераб. Л.: Химия, 1983. С. 112–113.
14. ГОСТ 18249–72. Пластмассы. Метод определения вязкости разбавленных растворов полимеров. Введ. 01.01.1974. М.: Издательство стандартов, 2000. 8 с.

References

1. Tanudjaja H. J., Anantharaman A., Ng A. Q. Q., Ma Y., Tanis-Kanbur M. B., Zydney A. L., Chew J. W. A Review of Membrane Fouling by Proteins in Ultrafiltration and Microfiltration. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, vol. 50. doi: 10.1016/j.jwpe.2022.103294
2. Rudolph G., Virtanen T., Ferrando M., Güell C., Lipnizki F., Kallioinen M. A review of in situ real-time monitoring techniques for membrane fouling in the biotechnology, biorefinery and food sectors. *Journal of Membrane Science*, 2019, vol. 588. doi: 10.1016/j.memsci.2019.117221
3. Peters C. D., Rantissi T., Gitis V., Hankins N. P. Retention of Natural Organic Matter by Ultrafiltration and the Mitigation of Membrane Fouling through Pre-Treatment, Membrane Enhancement, and Cleaning – A Review. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, vol. 44. doi: 10.1016/j.jwpe.2021.102374
4. Liu H., Zhao X., Jia N., Sotto A., Zhao Y., Shen J., Gao C., Van der Bruggen B. Engineering of Thermo-/pH-Responsive Membranes with Enhanced Gating Coefficients, Reversible Behavior and Self-Cleaning Performance through Acetic Acid Boosting Microgels Assembly. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, vol. 6, is. 25, pp. 11874–11883. doi: 10.1039/C8TA04010A
5. Dutta K., De S. Smart responsive materials for water purification: an overview. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, vol. 5, is. 42, pp. 22095–22112. doi: 10.1039/C7TA07054C
6. Wang Y., Guo L., Dong S., Cui J., Hao J. Microgels in biomaterials and nanomedicines. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2019, no. 266, pp. 1–20. doi: 10.1016/j.cis.2019.01.005
7. Wang J., Gan D., Lyon L. A., El-Sayed M. A. Temperature-jump investigations of the kinetics of hydrogel nanoparticle volume phase transitions. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, vol. 123, no. 45, pp. 11284–11289. doi: 10.1021/ja016610w
8. Reese C. E., Mikhonin A. V., Kamenjicki M., Tikhonov A., Asher S. A. Nanogel nanosecond photonic crystal optical switching. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, vol. 126, no. 5, pp. 1493–1496. doi: 10.1021/ja037118a
9. Vanangamudi A., Dumée L. F., Des Ligneris E., Duke M., Yang X. Thermo-responsive nanofibrous composite membranes for efficient self-cleaning of protein foulants. *Journal of Membrane Science*, 2019, vol. 574, pp. 309–317. doi: 10.1016/j.memsci.2018.12.086
10. Wang Q., Lu T. D., Yan X. Y., Zhao L. L., Yin H., Xiong X. X., Zhou R., Sun S. P. Designing nanofiltration hollow fiber membranes based on dynamic deposition technology. *Journal of Membrane Science*, 2020, vol. 610. doi: 10.1016/j.memsci.2020.118336
11. Pan Y., Wang W., Wang W., Wang T. Prediction of particle deposition and layer growth in the preparation of a dynamic membrane with cross-flow microfiltration. *RSC Advances*, 2015, vol. 5, is. 108, pp. 89015–89024. doi: 10.1039/C5RA14572D
12. Rasib S. Z. M., Ahmad Z., Khan A., Akil H. M., Othman M. B. H., Hamid Z. A. A., Ullah F. Synthesis and evaluation on pH- and temperature-responsive chitosan-p(MAA-co-NIPAM) hydrogels. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, vol. 108, pp. 367–375. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2017.12.021
13. Baron N. M., Ponomareva A. M., Ravdel' A. A., Timofeeva Z. N. *Kratkiy spravochnik fiziko-khimicheskikh velichin* [Brief reference book of physical and chemical values]. Eds. A. A. Ravdel', A. M. Ponomareva. Leningrad: Khimiya Publ., 1983, pp. 112–113.
14. GOST 18249–72. Plastmassy. Metod opredeleniya vyazko-sti razbavlennykh rastvorov polimerov [State Standart 18249–72. Plastics. Method for determining the viscosity of dilute polymer solutions]. Moscow: Izdatel'stvo standartov Publ., 2000. 8 p.