

<http://doi.org/10.32864/polymmattech-2020-6-4-58-66>

УДК 66.081.6:678.745.32

## МОДИФИКАЦИЯ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА РАСТВОРАМИ ЭТИЛЕНДИАМИНА

А. Л. ЯСКЕВИЧ<sup>1+</sup>, В. П. КАСПЕРЧИК<sup>1</sup>, А. В. БИЛЬДЮКЕВИЧ<sup>1</sup>, Н. Г. СЕМЕНКЕВИЧ<sup>1</sup>, В. В. ВОЛКОВ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физико-органической химии НАН Беларуси, ул. Сурганова, 13, 220072, г. Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза имени А. В. Топчиева РАН, Ленинский проспект, 29, 119991, г. Москва, Россия

*Исследованы процессы модификации полуволоконных мембран из сополимеров акрилонитрила растворами этилендиамина (ЭДА) и щелочи для получения на поверхности мембран различных заряженных групп и повышения их химической стойкости. Дополнительно исследован процесс модификации мембран из ПАН растворами гидразин-гидрата (ГГ). Использование для модификации 10–30% растворов ГГ при нагревании до 70–80 °С приводило к резкому снижению проницаемости полуволоконных мембран. При последующей обработке 10% раствором NaOH образцы уплотнялись, приобретали красную окраску и не растворялись в диметилформамиде (ДМФА). В результате модификации в мембранную матрицу были введены катионообменные и анионообменные группы, что подтверждено ИК-спектроскопией и титриметрически. ЭДА является более мягким модифицирующим агентом в сравнении с ГГ. При нагревании в 10–30% растворах ЭДА в течение 6 ч мембраны сохраняли постоянной задерживающую способность по поливинилпирролидону К 15 при падении проницаемости в 1,5–4 раза. Резкое изменение свойств мембран наблюдалось при последовательной обработке ЭДА и NaOH: водопроницаемость снижалась практически до 0, а обменная ёмкость возрастала в значительно большей степени, чем в случае обработки ГГ и NaOH. С помощью сканирующей электронной микроскопии показаны изменения морфологии полученных образцов мембран. Структура обработанных ЭДА мембран представляла собой уплотнённый верхний слой толщиной 2–3 мкм, переходящий в слой с элементами зубчатой структуры. После модификации ЭДА и NaOH промежуточного слоя с зубчатой структурой не наблюдалось. Наличие заряженных групп на поверхности мембран делает их перспективными при использовании в качестве подложек для формирования композитных мембран различного назначения, в частности, для переработки или нанофильтрации органических сред.*

**Ключевые слова:** полуволоконные мембраны, полиакрилонитрил, этилендиамин, гидразин-гидрат, щелочной гидролиз, заряженные группы на поверхности мембран.

## MODIFICATION OF THE POLYACRYLONITRILE MEMBRANES BY THE ETHYLENEDIAMINE SOLUTIONS

A. L. YASKEVICH<sup>1+</sup>, V. P. KASPERCHIK<sup>1</sup>, A. V. BILDYUKEVICH<sup>1</sup>, M. G. SEMYANKEVICH<sup>1</sup>, V. V. VOLKOV<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences, Surganova St., 13, 220072, Minsk, Belarus

<sup>2</sup>A. V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Leninsky Ave, 29, 119991, Moscow, Russia

*The processes of modification of the hollow fiber membranes made of acrylonitrile copolymers by ethylenediamine (EDA) and alkali solutions have been investigated for obtaining of the various charged groups on the membrane surface and increasing its chemical resistance. Additionally the process of the modification of PAN membranes by hydrazine hydrate (HH) solutions has been studied. The application of 10–30% HH*

<sup>+</sup> Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: yaskevich1909@gmail.com

solutions for the modification under heating to 70–80 °C led to the sharp decrease in the permeability of the hollow fiber membranes. Upon subsequent processing by 10% NaOH solution the samples were compacted, acquired a red color and did not dissolve in the dimethylformamide (DMF). As a result of modification the cation exchange and the anion exchange groups were introduced into the membrane matrix which was confirmed by IR spectroscopy and titrimetrically. EDA is the soft modification agent in comparison with HH. When heated in 10–30% EDA solutions for 6 hours the membranes retained the constant rejection ability to polyvinylpyrrolidone (PVP) K 15 while the permeability dropped to 1.5–4 times. A sharp change of the membrane properties was observed during the sequent processing by EDA and NaOH: water permeability was decreased almost to 0 and the exchange capacity was increased to a much greater extent than in the case of the treatment by HH and NaOH. With application of the scanning electron microscopy the morphology changes of the obtained membrane samples was shown. The structure of the EDA-treated membranes has a compacted upper layer of 2–3 μm thickness passing into the layer with elements of the spongy structure. After subsequent modification by EDA and NaOH the intermediate layer with the spongy structure was not observed. Presence of the charged groups on the membrane surface makes it promising as substrate for the formation of the composite membranes for various purposes in particular for pervaporation or nanofiltration of the organic media.

**Keywords:** hollow fiber membranes, polyacrylonitrile, ethylenediamine, hydrazine hydrate, alkaline hydrolysis, charged groups on the membrane surface.

Поступила в редакцию 06.07.2020

© А. Л. Яскевич, В. П. Касперчик, А. В. Бильдюкевич, Н. Г. Семенкевич, В. В. Волков, 2020

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](mailto:polmattex@gmail.com)  
Web: <http://mpri.org.by/izdaniya/pmt/>

#### Образец цитирования:

Яскевич А. Л., Касперчик В. П., Бильдюкевич А. В., Семенкевич Н. Г., Волков В. В. Модификация мембран из полиакрилонитрила растворами этилендиамина // Полимерные материалы и технологии. 2020. Т. 6, № 4. С. 58–66. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2020-6-4-58-66>

#### Citation sample:

Yaskevich A. L., Kasperchik V. P., Bil'dyukevich A. V., Semenkevich N. G., Volkov V. V. Modifikatsiya membran iz poliakrilonitrila rastvorami etilendiamina [Modification of the polyacrylonitrile membranes by the ethylenediamine solutions]. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2020, vol. 6, no. 4, pp. 58–66. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2020-6-4-58-66>

#### Литература

1. Encyclopedia of Membranes / eds. Drioli E., Giorno L. Berlin ; Heidelberg : Springer, 2016. 2119 p.
2. Soldatov V., Pawlowski L., Shunkevich A., Wasag H. New materials and technologies for environmental engineering. Part I. Syntheses and structure of ion exchange fibers. Lublin, 2004. 127 p. (Monographs of the Polish Academy of Sciences № 21).
3. Yang M. C., Tong J. H. Loose ultrafiltration of proteins using hydrolyzed polyacrylonitrile hollow fiber // *Journal of Membrane Science*, 1997, vol. 132, is. 1, pp. 63–71. doi: 10.1016/S0376-7388(97)00038-0
4. Oak M. S., Kobayashi T., Wang H. Y., Fukaya T., Fujii N. pH effect on molecular size exclusion of polyacrylonitrile ultrafiltration membranes having carboxylic acid groups // *Journal of Membrane Science*, 1997, vol. 123, is. 2, pp. 185–195. doi: 10.1016/S0376-7388(96)00214-1
5. Wang J., Yue Z., Ince J. S., Economy J. Preparation of nanofiltration membranes from polyacrylonitrile ultrafiltration membranes // *Journal of Membrane Science*, 2006, vol. 286, is. 1–2, pp. 333–341. doi: 10.1016/j.memsci.2006.10.022

6. Zhang G., Meng H., Ji S. Hydrolysis differences of polyacrylonitrile support membrane and its influences on polyacrylonitrile-based membrane performance // *Desalination*, 2009, vol. 242, pp. 313–324. doi: 10.1016/j.desal.2008.05.010
7. Parashuram K., Maurya S. K., Rana H. H., Singh P. S., Ray P., Reddy A. V. R. Tailoring the molecular weight cut off values of polyacrylonitrile based hollow fibre ultrafiltration membranes with improved fouling resistance by chemical modification // *Journal of Membrane Science*, 2013, vol. 425–426, pp. 251–261. doi: 10.1016/j.memsci.2012.09.013
8. Lohokare H. R., Muthu M. R., Agarwal G. P., Kharul U. K. Effective arsenic removal using polyacrylonitrile-based ultrafiltration (UF) membrane // *Journal of Membrane Science*, 2008, vol. 320, pp. 159–166. doi: 10.1016/j.memsci.2008.03.068
9. Dutta M., Bhattacharjee S., De S. Separation of reactive dyes from textile effluent by hydrolyzed polyacrylonitrile hollow fiber ultrafiltration quantifying the transport of multicomponent species through charged membrane pores // *Separation and Purification Technology*, 2020, vol. 234, article 116063. doi: 10.1016/j.seppur.2019.116063
10. Касперчик В. П., Яскевич А. Л., Бильдюкевич А. В. Модификация ультрафильтрационных мембран из полиакрилонитрила и полисульфона // *Мембраны*. 2005. № 4(28), С. 35–40.
11. Дербишер Е. В., Быкова А. К., Дербишер В. Е., Черткова М. В., Воротынец В. И. Тонкая очистка воды с использованием мембран с гидразидными фрагментами // *Вода: химия и экология*. 2013. № 7. С. 47–50.
12. Tham H. M., Wang K. Y., Hua D., Japip S., Chung T.-S. From ultrafiltration to nanofiltration: Hydrazine cross-linked polyacrylonitrile hollow fiber membranes for organic solvent nanofiltration // *Journal of Membrane Science*, 2017, vol. 542, pp. 289–299. doi: 10.1016/j.memsci.2017.08.024
13. Косандрович Е. Г., Коршунова Т. А., Дорошкевич О. Н., Кашинский А. В., Шаченкова Л. Н., Лешкевич А. О., Зеленковский В. М., Солдатов В. С. Хелатные иониты на основе полиакрилонитрильного волокна с аминодицетатными функциональными группами // *Химия и технология новых веществ и материалов: сборник научных трудов / под ред. А. В. Бильдюкевича*. Минск: Белорусская наука, 2014. Вып. 4. С. 262–281.
14. Тарасевич Б. Н. ИК спектры основных классов органических соединений: справочные материалы. Москва, 2012. 55 с. [Электронный ресурс]. URL: [http://www.chem.msu.su/rus/teaching/tarasevich/Tarasevich\\_IR\\_tables\\_29-02-2012.pdf](http://www.chem.msu.su/rus/teaching/tarasevich/Tarasevich_IR_tables_29-02-2012.pdf) (дата обращения: 28.06.2020).
15. Tasselli F., Donato L., Drioli E. Evaluation of molecularly imprinted membranes based on different acrylic copolymers // *Journal of Membrane Science*, 2008, vol. 320, pp. 167–172. doi: 10.1016/j.memsci.2008.03.071

## References

1. *Encyclopedia of Membranes*. Eds. Drioli E., Giorno L. Berlin; Heidelberg: Springer, 2016. 2119 p.
2. Soldatov V., Pawlowski L., Shunkevich A., Wasag H. *New materials and technologies for environmental engineering. Part I. Syntheses and structure of ion exchange fibers*. Lublin, 2004. 127 p.
3. Yang M. C., Tong J. H. Loose ultrafiltration of proteins using hydrolyzed polyacrylonitrile hollow fiber. *Journal of Membrane Science*, 1997, vol. 132, is. 1, pp. 63–71. doi: 10.1016/S0376-7388(97)00038-0
4. Oak M. S., Kobayashi T., Wang H. Y., Fukaya T., Fujii N. pH effect on molecular size exclusion of polyacrylonitrile ultrafiltration membranes having carboxylic acid groups. *Journal of Membrane Science*, 1997, vol. 123, is. 2, pp. 185–195. doi: 10.1016/S0376-7388(96)00214-1
5. Wang J., Yue Z., Ince J. S., Economy J. Preparation of nanofiltration membranes from polyacrylonitrile ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 2006, vol. 286, is. 1–2, pp. 333–341. doi: 10.1016/j.memsci.2006.10.022
6. Zhang G., Meng H., Ji S. Hydrolysis differences of polyacrylonitrile support membrane and its influences on polyacrylonitrile-based membrane performance. *Desalination*, 2009, vol. 242, pp. 313–324. doi: 10.1016/j.desal.2008.05.010
7. Parashuram K., Maurya S. K., Rana H. H., Singh P. S., Ray P., Reddy A. V. R. Tailoring the molecular weight cut off values of polyacrylonitrile based hollow fibre ultrafiltration membranes with improved fouling resistance by chemical modification. *Journal of Membrane Science*, 2013, vol. 425–426, pp. 251–261. doi: 10.1016/j.memsci.2012.09.013
8. Lohokare H. R., Muthu M. R., Agarwal G. P., Kharul U. K. Effective arsenic removal using polyacrylonitrile-based ultrafiltration (UF) membrane. *Journal of Membrane Science*, 2008, vol. 320, pp. 159–166. doi: 10.1016/j.memsci.2008.03.068
9. Dutta M., Bhattacharjee S., De S. Separation of reactive dyes from textile effluent by hydrolyzed polyacrylonitrile hollow fiber ultrafiltration quantifying the transport of multicomponent species through charged membrane pores. *Separation and Purification Technology*, 2020, vol. 234, article 116063. doi: 10.1016/j.seppur.2019.116063
10. Kasperchik V. P., Yaskevich A. L., Bil'dyukevich A. V. Modifikatsiya ul'trafil'tratsionnykh membran iz poliakrilonitрила i polisul'fona [Modification of polyacrylonitrile and polysulfone ultrafiltration membranes]. *Membrany* [Membranes], 2005, no. 4(28), pp. 35–40.
11. Derbisher E. V., Bykova A. K., Derbisher V. E., Chertkova M. V., Vorotyntsev V. I. Tonkaya ochistka vody s ispol'zovaniem membran s gidrazidnymi fragmentami [Fine water purification using membranes with hydrazide moieties]. *Voda: khimiya i ekologiya* [Water: chemistry and ecology], 2013, no. 7, pp. 47–50.
12. Tham H. M., Wang K. Y., Hua D., Japip S., Chung T.-S. From ultrafiltration to nanofiltration: Hydrazine cross-linked polyacrylonitrile hollow fiber membranes for organic solvent nanofiltration. *Journal of Membrane Science*, 2017, vol. 542, pp. 289–299. doi: 10.1016/j.memsci.2017.08.024
13. Kosandrovich E. G., Korshunova T. A., Doroshkevich O. N., Kashinskiy A. V., Shachenkova L. N., Leshkevich A. O., Zelenkovskiy V. M., Soldatov V. S. Khelatnye ionity na osnove poliakrilonitri'l'nogo volokna s aminodiatsyatnymi funktsional'nymi gruppami [Polyacrylonitrile-based chelate ion exchangers with aminodiacetate functional groups]. *Khimiya i tekhnologiya novykh veshchestv i materialov* [Chemistry and technology of new substances and materials]. Ed. A. V. Bil'dyukevich. Minsk: Belorusskaya nauka Publ., 2014, is. 4, pp. 262–281.
14. Tarasevich B. N. *IK spektry osnovnykh klassov organicheskikh soedineniy: spravochnye materialy* [IR spectra of the main classes of organic compounds. Reference materials]. Moscow, 2012. 55 p. Available at: [http://www.chem.msu.su/rus/teaching/tarasevich/Tarasevich\\_IR\\_tables\\_29-02-2012.pdf](http://www.chem.msu.su/rus/teaching/tarasevich/Tarasevich_IR_tables_29-02-2012.pdf) (accessed 26.09.2020).
15. Tasselli F., Donato L., Drioli E. Evaluation of molecularly imprinted membranes based on different acrylic copolymers. *Journal of Membrane Science*, 2008, vol. 320, pp. 167–172. doi: 10.1016/j.memsci.2008.03.071