

УДК 541(64+183.12)

**УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И СВОЙСТВА МЕМБРАН
ИЗ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ
СЛАБЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ**

***P. И. Калюжная, А. Р. Рудман, Н. А. Венгерова,
Е. Ф. Разводовский, Б. С. Эльцефон, А. Б. Зезин***

Предложен метод получения водонабухающих полупроницаемых мембран из растворов комплексов слабых полиэлектролитов. В качестве растворителей полиэлектролитного комплекса выбраны летучие слабые низкомолекулярные кислоты и основания. При этом процесс образования мембран существенно зависит от выбора растворителя. Установлено, что в равновесно-набухшем состоянии в воде полученные мембранны представляют собой гели полиэлектролитных комплексов, устойчивые в широком интервале pH (pH 2–8). Исследована пропицаемость мембран из полиэлектролитных комплексов на основе поликарболовой кислоты и полиэтиленпиперазина по воде и мочевине.

Особое место, которое занимают полупроницаемые мембранны в природных и производственных процессах, требует для изучения и развития этих процессов создания новых полимерных материалов, обладающих свойствами, обеспечивающими получение требуемой проницаемости, селективности, производительности и т. д. Перспективными в этом отношении материалами являются полиэлектролитные комплексы (ПЭК), возможность практического применения которых обсуждается в работе [1]. Принципы построения мембранны из ПЭК имеют много общего с принципом построения биологических мембранны. В связи с этим оправданы попытки их применения в медицине, в частности для создания искусственных тканей, мембранны для эффективного диализа крови и др.

В данной работе рассмотрены способы получения мембранны из ПЭК на основе слабых пар полиэлектролитов, а также некоторые свойства этих мембранны.

Поликарболовую кислоту (ПАК) получали радикальной полимеризацией акриловой кислоты в 30%-ном растворе в диоксане с ДАК (0,5 вес. % от мономера) при 65°. Средневязкостная молекулярная масса M_n , определенная в 2 н. NaOH, равна 100 000.

Полиметакарболовую кислоту (ПМАК) получали радикальной полимеризацией метакарболовой кислоты в 50%-ном водном растворе с перекисью водорода (5,0 мол. % от мономера) при 60°. M_n , определенная в 0,002 н. HCl, равна 500 000.

Поли-N,N-диметиламиноэтилметакрилат (ПМАЭМ) получали фотополимеризацией диметиламиноэтилметакрилата * в массе при комнатной температуре; полимер дигализовали и лиофильно высушивали. Средняя молекулярная масса M_{sp} , рассчитанная из данных вискозиметрии и седиментации в диоксане по формуле Флори — Мандельбертера, составляла 100 000.

Полиэтиленпиперидин (ПЭП) получали катионной полимеризацией азабицикло-(4,0,2)-октана-2; $M_{sp}=40\,000$.

Полиэтиленпиперазин (ПЭПП) получали катионной полимеризацией дважды сублимированного диазабицикло-(2,2,2)-октана с инициатором NH₄I (1 мол. % от мономера) при 200°. Мономер экстрагировали эфиром. $M_{sp}=300\,000$.

* Диметиламиноэтилметакрилат синтезирован в лаборатории НИИМСК (Ярославль) и любезно предоставлен нам М. А. Коршуновым.

Полиэтиленмин линейный (ПЭИ) получали катионной полимеризацией 2-фенил-2-оксазолина с последующим кислотным гидролизом полученного продукта. Полимер осаждали из водного раствора хлоргидрата ПЭИ концентрированным раствором KOH, промывали водой до нейтральной реакции и высушивали в вакууме.

Мембранны из ПЭК получали, смешивая ПАК или ПМАК и полиамины в эквивалентных соотношениях в 1%-ном растворе амиака или 50%-ном растворе муравьиной кислоты. Весовая концентрация полиэлектролитов 2–5%. Растворы выливали на полиэтиленовую или полиметилметакрилатную подложку и испаряли при комнатной температуре. Твердые сухие пленки откачивали в вакууме и затем промывали в дистиллированной воде до нейтральных pH. Пленки с ПАК и ПМАЭМ после откачивания в вакууме прогревали при 145–150° в течение 2,0–2,5 час. и затем промывали дистиллированной водой.

pH растворов контролировали потенциометром ЛПМ-340 со стеклянным электродом в качестве измерительного, точность измерения pH – 0,05 ед. pH.

Проницаемость по воде изучали по скорости протекания воды через мембранны. Мембранны зажимали между шлифованными торцами двух камер, заполненных бидистиллированной водой. К одной из камер прикладывали давление сжатого воздуха, предварительно очищенного от пыли. Давление изменяли от 0 до 160 tor. К другой камере горизонтально прикрепляли калиброванную трубку для измерения объема воды, прошедшего через мембранны. Мембранны выдерживали под давлением в течение 1 часа для достижения равномерного тока воды. Коэффициент проницаемости K рассчитывали по формуле

$$K = \frac{VL\eta}{tA \Delta p},$$

где V — объем воды, cm^3 , прошедший через мембранны за время t , сек.; L — толщина пленки, cm ; η — вязкость воды, пазы ; A — площадь мембранны, cm^2 ; Δp — приложенное давление, $\text{дин}/\text{см}^2$.

Диализ мочевины и сывороточного альбумина ($M=67\ 000$) проводили в стеклянной двухкамерной ячейке с одинаковыми объемами камер 1 и 2, между шлифованными торцами которой зажимали мембранны. В одну из камер заливали раствор мочевины (0,3 или 0,6 г/д) или альбумина (0,1 вес. %). Содержимое обеих камер перемешивали с постоянной скоростью. Концентрацию мочевины определяли спектрофотометрическим методом на отечественном спектрофотометре СФ-8, используя цветную реакцию мочевины с *n*-диметиламинобензальдегидом, в результате которой образуется окрашенный раствор с максимумом пропускания при 420 нм [2]. Концентрацию альбумина определяли спектрофотометрически при длине волн 280 нм.

Отсутствие макропор в мембранны контролировали по проницаемости мембранны для полиоксиэтиленгликоля с $M=15\ 000$. Относительное содержание воды в мембранны S определяли весовым методом и рассчитывали по формуле

$$S = (m_2 - m_1)/m_2,$$

где m_2 — вес набухшей мембранны; m_1 — вес сухой мембранны.

Как известно, ПЭК представляют собой продукты взаимодействия противоположно заряженных полиэлектролитов. В литературе описаны способы получения и свойства мембранны из ПЭК на основе пар сильных полиэлектролитов, в то же время отсутствуют сведения о свойствах мембранны из ПЭК на основе слабых полиэлектролитов [3]. Очевидно, применение слабых полиэлектролитов для создания ПЭК существенно расширяет круг материалов на основе ПЭК, свойства которых определяются строением исходных компонентов.

Метод полива из раствора, применяемый для получения мембранны из ПЭК на основе сильных полиэлектролитов, заключается в использовании водного раствора сильного низкомолекулярного электролита в качестве агента, растворяющего поликомплекс, в сочетании с органическими растворителями. Следует заметить, что под растворением поликомплекса фактически подразумевается его разрушение, осуществляющее вследствие эффективного экранирования фиксированных зарядов противоположно заряженных макроионов низкомолекулярными электролитами, взятыми в большом избытке. Введение органического растворителя препятствует высыпанию отдельных макромолекулярных компонентов. Наиболее распространенным является тройной растворитель, включающий в себя NaBr или NaCl, ацетон и воду, взятые в определенных соотношениях [3]. В качестве электролита могут применяться сильные кислоты, такие, как HCl, HBr, в качестве органических компонентов — диоксан, пиридин и др., летучесть которых

либо большие воды, либо сравнима с ней [4]. При испарении летучих компонентов и удалении электролитов получается мембрана, содержащая только полимерные компоненты. Подобный способ формирования мембран имеет существенный недостаток, обусловленный применением концентрированных растворов сильных электролитов, поэтому важной становится стадия последующего удаления электролитов. Удаление электролита достигается многократным промыванием мембранны водой. Эта процедура состоит из последовательных стадий погружения мембранны в воду и последующего высушивания при определенных условиях, что усложняет метод. Таким образом, при выборе метода получения мембранны из ПЭК существенным является как подбор растворителя, так и условия его удаления.

Разрушение ПЭК на основе слабых пар полиэлектролитов, необходимое для приготовления исходных растворов, может быть достигнуто не только путем экранирования фиксированных зарядов низкомолекулярными солями, но и изменением степени диссоциации функциональных групп полиэлектролитов, входящих в ПЭК [5]. Это можно осуществить, используя как сильные, так и слабые кислоты и основания, константы диссоциации которых соизмеримы с константами диссоциации полиэлектролитов. Возможность использования слабых кислот и оснований существенно расширяет круг низкомолекулярных электролитов, пригодных для получения мембранны из ПЭК на основе слабых полиэлектролитов. Важным качеством растворителей, применяемых для получения мембранны из ПЭК, является летучесть, поэтому в качестве электролитов мы использовали низшие гомологи алифатических карбоновых кислот, например муравьиную и уксусную кислоты, аммиак, низшие амины (триэтиламин). Использование летучих органических электролитов исключает необходимость применения добавок органических растворителей и позволяет ограничиться применением двухкомпонентных растворителей.

Процесс образования мембранны существенно зависит от выбора растворяющей системы. Так, например, при формировании мембранны из смеси воды и муравьиной кислоты испарение растворителя приводит к постепенному концентрированию раствора вплоть до образования прозрачной пленки из смеси полиэлектролитов. Эта пленка даже после ее вакуумирования содержит в воздушно-сухом состоянии значительное количество низкомолекулярной кислоты. Таким образом осуществляется формирование сплошного полимерного тела, в котором, по-видимому, не произошла реакция образования ПЭК и которое состоит из смеси муравьинокислого полиамина и свободной поликислоты. Пленку затем помещают в воду, в результате чего она сильно набухает, а затем в течение определенного промежутка времени (1–2 суток) объем пленки постепенно уменьшается почти до первоначального, и в конечном результате мы имеем дело с мембранный равновесно-набухшего в воде ПЭК. Образование ПЭК является следствием гидролиза муравьинокислой соли полиамина (при этом муравьиная кислота диффундирует в водную среду) и возникновением солевых связей между амино- и карбоксильными группами полимерных компонентов. Протекание реакций образования ПЭК и обуславливает уменьшение набухаемости пленки в воде. Таким образом, образование мембранны из ПЭК осуществляется путем реакции между полиэлектролитами, проходящей в сформованном сплошном полимерном теле. Аналогичным образом осуществляется формование мембранны при использовании смесей воды и уксусной и соляной кислот, а также воды и триэтиламина.

Совсем иначе происходит формование мембранны из водно-аммиачных растворов. В этом случае задолго до полного испарения растворителя наблюдается выделение высокодиспергированной полимерной фазы из раствора.

Это является следствием высокой летучести аммиака и понижения рН раствора в процессе испарения растворителя. Разделение фаз обусловле-

но реакцией образования ПЭК, которая осуществляется задолго до формирования сплошного полимерного тела. Тем не менее и в этом случае — после испарения растворителя наблюдается образование прозрачной однородной пленки. После помещания такой пленки в воду не наблюдается явления сильного набухания, как в ранее описанном случае, и это указывает на то, что реакция образования ПЭК завершается до формирования сплошного полимерного тела.

Конкретный способ получения мембран из ПЭК определяется их растворимостью в кислых или щелочных средах. Так, например, мембранны из ПАК — ПМАЭМ, ПАК — разветвленный ПЭИ могут быть получены из раствора вода — муравьиная кислота или уксусная кислота (растворитель 1), а также из водно-аммиачных растворов (растворитель 2) и из

Таблица 1
Проницаемость мембран по воде

Вид мембранны	Толщина набухшей в воде мембранны, $\mu\text{м}$	$S \cdot 100, \%$	$\Delta p, \text{tor}$	$K \cdot 10^{14}, \text{см}^2$	$r, \text{\AA}$
Пленка 100	41	40	113	0,096	14
Күпрофан	36	64	108	0,495	25
			122	0,503	25
			137	0,552	26
ПЭПП — ПАК	64		12	2,33	60
			21	2,37	61
			27	5,23	92
			40	9,45	122

растворов смесей воды и триэтиламина (растворитель 3). Мембранны из ПАК — ПЭПП и ПАК — ПЭИ линейного можно получать только из растворителя 1 и растворителя 2 при добавлении этанола. Мембранны из ПАК — ПЭПП можно получать только из растворителя 1, что обусловлено нерастворимостью ПЭПП в нейтральных и щелочных растворах. Следует отметить, что последний способ получения мембранны (из растворителей 2 и 3) приводит к несколько худшим результатам, в ряде случаев мембранны при помещении в воду теряют сплошность.

Полученные мембранны в воздушно-сухом состоянии прозрачны и хрупки. Мембранны хорошо набухают в воде. Так, например, относительное содержание воды в мембранных из ПЭК на основе ПАК — ПЭПП, ПАК — ПМАЭМ равно 50 %. Замена воды на органический растворитель (диоксан, спирт) приводит к ожесточению мембранны, в солевых средах набухаемость мембранны, наоборот, увеличивается. Важной характеристикой мембранны из ПЭК на основе слабых полиэлектролитов является их устойчивость, т. е. сохранение целостности в водных средах. Знание условий, при которых мембранны способны существовать как тело и не теряют своей целостности, важно для выбора условий, при которых возможно проводить исследования мембранны и использовать их для практических целей.

Устойчивость мембранны такого рода определяется константами диссоциации компонентов, входящих в поликомплекс, и зависит от pH среды. Было проведено потенциометрическое титрование мембранны из ПЭК на основе ПАК — ПМАЭМ, полученных из аммиачных растворов, и ПАК — ПЭПП, полученных из муравьиной кислоты. Кривые потенциометрического титрования этих мембранны представлены на рис. 1. Эти кривые идентичны кривым титрования ПЭК в растворе, что свидетельствует о том, что мембранны действительно представляют собой набухший гель ПЭК и в них осуществляется кооперативная обменная реакция, возможность которой определяется полимерной природой компонентов [5]. Надо от-

метить, что область существования ПЭК не соответствует области существования мембран как тела. Мембранны устойчивы в тех областях, где реализуется максимальное число солевых связей (рН 5–8). В щелочных средах мембранны быстро теряют целостность, и это соответствует области существования ПЭК в растворимом состоянии при реализации 40–50% солевых связей между полиэлектролитами. В то же время мембранны сохраняют свою целостность вплоть до рН 2,5, где число солевых связей невелико (~20%). Это обстоятельство позволяет сделать предположение, что на устойчивость мембранны при низких рН оказывают влияние дополнительные взаимодействия, например водородные связи между карбоксильными группами ПАК.

Водонабухающие мембранны, как правило, обладают хорошими диализными и ультрафильтрационными свойствами. Поэтому эти свойства и были исследованы на примере мембранны из ПЭК на основе ПАК – ПЭПП и ПАК – ПМАЭМ. Для сравнения были выбраны наиболее употребляемые в практике для целей гемодиализа мембранны на основе целлюлозы – купрофан и пленка 100.

Процесс ультрафильтрации или транспорт воды под давлением изучали на мембранных из ПЭК на основе ПАК – ПЭПП, полученных из муравьинокислых растворов. На

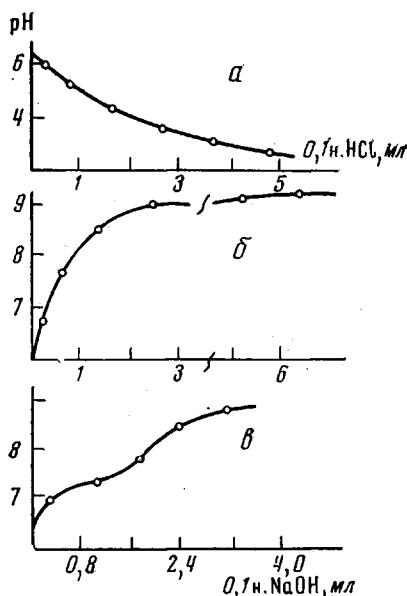


Рис. 1

Рис. 1. Кривые титрования мембрани из ПЭК на основе ПАК – ПМАЭМ растворами 0,1 н. HCl (a) и 0,1 н. NaOH (б) и ПАК – ПЭПП раствором 0,1 н. NaOH (в)

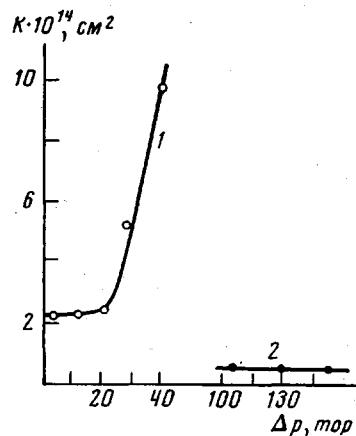


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость K мембрани из ПЭК на основе ПАК – ПЭПП (1) и мембрани из купрофана (2) от приложенного давления

рис. 2 представлена зависимость коэффициента проницаемости мембрани из ПЭК [1] и из купрофана [6] от приложенного давления Δp . Как видно, K мембрани из купрофана остается постоянным при всех исследованных давлениях (при $\Delta p < 100$ тор купрофан очень медленно пропускает воду, что затрудняет исследования). В то же время для мембрани из ПЭК при некотором давлении K начинает зависеть от Δp . Причем, начиная с давления > 21 тор, небольшое увеличение Δp приводит к резкому возрастанию K . Однако при этом наблюдается значительное растяжение мембрани и уменьшение их толщины, чем, по-видимому, и вызван рост K .

Из табл. 1 видно, что K мембрани из ПЭК на основе ПЭПП – ПАК при давлениях, когда K не зависит от Δp ($\Delta p \leq 21$ тор), в 4 раза выше, чем K мембрани из купрофана, и в 20 раз выше K мембрани из пленки 100.

Нами была сделана попытка рассчитать размеры пор в мембранах, используя данные ультрафильтрации. Для этого мы воспользовались уравнением Ферри [7]: $r = \sqrt{8K/S}$, где S — относительное содержание воды в мембране. Это уравнение часто употребляется для расчета пор в мембранах. Оно базируется на некоторых допущениях и справедливо для случая параллельных цилиндрических пор круглого поперечного сечения в предположении, что течение воды подчиняется закону Пуазейля и что все поры открыты. В первом приближении можно воспользоваться этим уравнением для расчета пор в мембранах из ПЭК. Радиус пор оказался равным 60 Å.

Диализные свойства мембран из ПЭК были исследованы на примере транспорта мочевины и альбумина через мембранны из ПЭК на основе ПАК — ПМАЭМ и ПАК — ПЭПП.

На рис. 3 представлены кривые уменьшения концентрации мочевины $c_0 - c_t$ (c_0 — начальная и c_t — конечная концентрация мочевины в камере 1) при диализе через мембрану из ПЭК на основе ПАК — ПЭПП (кривая 1) и пленку 100 (кривая 2). Эти данные были обработаны в координатах зависимости $\ln(c_0/\Delta c)$ от t , что позволило перейти к диализным константам проницаемости P , рассчитанным по формуле [8] $P = \frac{\ln(c_0/\Delta c)}{2At} V$, где Δc — разница концентраций мочевины в камерах 1 и 2, г/л, ко времени t , сек.; A — площадь мембранны, см², V — объем ячейки, см³.

Данные по переносу мочевины через мембранны представлены в табл. 2. Как видно из таблицы, диализные константы проницаемости мембранны из ПЭК мало отличаются от констант проницаемости купрофана и пленки 100. Следует отметить, что мембранны из ПЭК имели толщину большую,

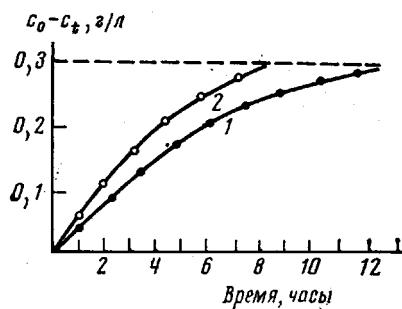


Рис. 3. Зависимость $c_0 - c_t$ от времени для мембранны из ПЭК на основе ПАК — ПЭПП (1) и пленки 100 (2)

Таблица 2

Проницаемость мембранны по мочевине

Вид мембранны	Толщина набухшей в воде мембранны, мкм	$S \cdot 100\%$	$P \cdot 10^3$, см/мин	Вид мембранны	Толщина набухшей в воде мембранны, мкм	$S \cdot 100\%$	$P \cdot 10^3$, см/мин
Пленка 100	41	40	13,7	ПЭПП — ПАК ПМАЭМ — ПАК	64	50	10,8
Купрофан	36	60	15,6		80	50	10,5

чем мембранны из целлюлозы, поэтому существующее различие в диализных константах, по-видимому, можно связать с различной толщиной этих мембранны. Мембранны из ПЭК на основе ПАК — ПМАЭМ и ПАК — ПЭПП оказались практически непроницаемыми для альбумина.

Мембранны из ПЭК по существу представляют собой новый класс плеточных материалов на основе полиэлектролитов. Они относятся к разряду водонабухающих мембранны, таких, как спиртовые гидроксиметакрилаты и поливиниловый спирт, коллагеновые мембранны, целлофан. Ионные связи придают стабильность мембранным из ПЭК, а также обеспечивают их хорошую набухаемость в воде. На стабильность мембранны из ПЭК на основе слабых полиэлектролитов оказывают влияние и дополнительные взаимо-

действия, обеспечивающие устойчивость мембран при сравнительно низких рН. Данные, полученные при исследовании диализных свойств мембран из ПЭК на основе ПАК — ПЭПП и ПАК — ПМАЭМ, свидетельствуют о перспективности исследований этих мембран как нового класса водонабухающих мембран.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова
Всесоюзный научно-исследовательский
институт медицинских полимеров

Поступила в редакцию
9 I 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. A. S. Michaels, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 10, 765, 1969.
2. G. Wott, J. Chrisp, Analyt. Chem., 26, 452, 1954.
3. A. S. Michaels, G. L. Falenstein, N. S. Schneider, J. Phys. Chem., 69, 1456, 1965.
4. A. Hoffman, R. Lewis, A. Michaels, Polymer Preprints, 10, 916, 1969.
5. А. Б. Зезин, В. В. Луценко, В. Б. Рогачева, О. А. Алексина, Р. И. Калюжная, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A14, 772, 1972.
6. Е. Ф. Разводовский, Ал. Ал. Берлин, А. В. Некрасов, Л. М. Пущаева, Н. Г. Пучкова, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A15, 2219, 1973.
7. M. L. White, J. Phys. Chem., 64, 1563, 1960.
8. E. Manegold, Kolloid-Z., 49, 372, 1929.