

KHẢO SÁT MỘT SỐ ĐIỀU KIỆN BIẾN TÍNH BỀ MẶT MÀNG LỌC POLYETHERSULFONE

Trần Thị Dung^{1,*}, Đinh Thị Thu Phương¹

¹*Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội*

*Email: ttdung@vnu.edu.vn

Đến Toà soạn ngày: 15/10/2011; Chấp nhận đăng ngày: 20/3/2012

TÓM TẮT

Bề mặt màng lọc polyethersulfone được biến tính bằng kỹ thuật trùng hợp ghép quang hóa. Axit acrylic được sử dụng làm monome và quá trình trùng hợp được khơi mào dưới bức xạ UV. Ảnh hưởng của một số điều kiện trùng hợp đến đặc tính của màng được khảo sát bao gồm thời gian trùng hợp và nồng độ của dung dịch monome. Các kết quả thực nghiệm cho thấy hiệu năng tách của màng được nâng lên sau khi biến tính bề mặt màng bằng phương pháp trùng hợp ghép, với sự tăng đồng thời cả độ lưu giữ protein và lưu lượng lọc qua màng.

Từ khóa: màng lọc polyethersulfone, biến tính bề mặt màng.

1. MỞ ĐẦU

Kỹ thuật lọc màng đã và đang phát triển mạnh và được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác nhau như tách nước ngọt từ nước mặn, sản xuất nước sạch và siêu sạch, lọc trong thuốc tiêm, dịch truyền, lọc máu (thận nhân tạo), lọc trong bia rượu, nước giải khát, lọc cô đặc sữa, lọc tách enzyme và protein ... [1 - 3]. Xuất phát từ nhu cầu thực tiễn, các loại vật liệu màng lọc mới đã và đang tiếp tục được nghiên cứu nhằm nâng cao hiệu quả tách của quá trình lọc màng. Bên cạnh các phương pháp chế tạo màng truyền thống, một phương pháp mới đang rất được chú ý hiện nay là các kỹ thuật biến tính bề mặt màng lọc [4 - 10]. Phương pháp này có ưu điểm là từ một loại màng nền ban đầu, bằng cách thay đổi các điều kiện và kỹ thuật biến tính bề mặt có thể tạo ra được các loại màng lọc có đặc tính khác nhau và khác với màng nền ban đầu, và do đó có thể nâng cao tính năng tách của màng cho các đối tượng tách khác nhau. Với các dung dịch tách chứa protein hoặc các chất hữu cơ, năng suất lọc của màng thường giảm mạnh theo thời gian do hiện tượng fouling (tắc màng) trong đó protein và các chất hữu cơ bị hấp phụ lên trên bề mặt và bên trong các lỗ xốp của vật liệu màng trong quá trình lọc. Bằng cách biến tính bề mặt màng lọc trong điều kiện thích hợp, có thể giảm bớt hay hạn chế mức độ tắc màng, nâng cao năng suất và hiệu quả của quá trình lọc màng [11 - 14].

Bài báo này trình bày một số kết quả nghiên cứu biến tính bề mặt màng lọc polyethersulfone bằng kỹ thuật trùng hợp ghép dưới bức xạ tử ngoại nhằm nâng cao tính năng tách của màng và giảm fouling cho quá trình lọc tách protein trong dung dịch.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Phương pháp trùng hợp ghép khơi mào quang bởi tia UV sẽ được sử dụng để biến tính bề mặt màng lọc polyme. Khi được kích thích bởi bức xạ tử ngoại, trên bề mặt màng polyme sẽ xuất hiện các gốc tự do, monome sẽ được trùng hợp ghép vào các vị trí của các gốc tự do và tạo thành các mạch polyme ghép trên bề mặt và thậm chí bên trong các lỗ xốp của màng lọc, làm thay đổi tính chất tách và đặc tính hóa học bề mặt của màng. Trong nghiên cứu này, màng polyethersulfone được dùng làm vật liệu màng nền và dung dịch axit acrylic được sử dụng làm monome cho quá trình trùng hợp.

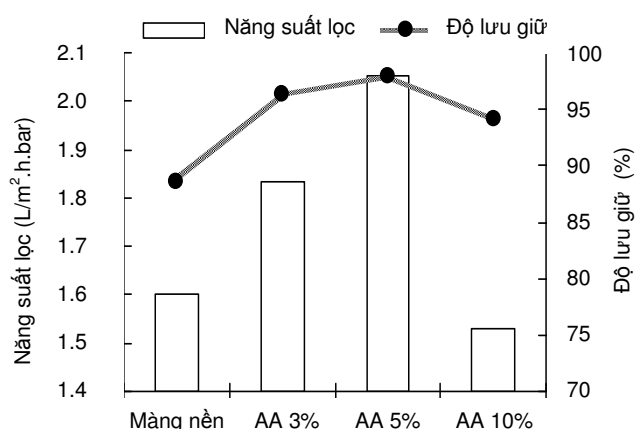
Màng nền polyethersulfone (PESU, Sartorius, Đức) được ngâm trong dung dịch axit acrylic (AA 99 %, Trung Quốc), bề mặt màng được chiếu bức xạ tử ngoại (bước sóng 350 nm, 30W, khoảng cách 20 cm) trong những khoảng thời gian xác định. Màng sau đó được rửa sạch bằng nước cất, sấy khô và tiến hành đánh giá, so sánh các đặc tính của màng trước và sau khi biến tính bề mặt. Tính năng tách của màng được đánh giá trên thiết bị thử màng phòng thí nghiệm (Osmonic, Mỹ) ở áp suất xác định, dung dịch tách là protein (albumin 98.5 %, Wako, Nhật Bản) nồng độ 8 - 10 g/l. Các thông số tách chính của màng bao gồm độ lưu giữ, năng suất lọc và độ giảm năng suất lọc theo thời gian. Cấu trúc bề mặt màng được quan sát qua ảnh chụp hiển vi điện tử quét (SEM, Hitachi S4800, Nhật Bản). Sự thay đổi hóa học bề mặt màng được đánh giá qua phổ hồng ngoại phản xạ (FTIR-ATR, GX-PerkinElmer, Mỹ).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch monome axit acrylic

Trong thí nghiệm này, màng nền được ngâm trong các dung dịch monome axit acrylic có nồng độ khác nhau (3 %, 5 %, 10 %) và được chiếu bức xạ tử ngoại trong 2 phút. Sau đó màng được rửa sạch và sấy khô. Kết quả đánh giá tính năng lọc tách protein của màng trước và sau khi trùng hợp ghép bề mặt được đưa ra ở hình 1 cho thấy, các màng sau khi trùng hợp ghép bề mặt đều có tính năng tách protein cao hơn màng nền. Khi nồng độ dung dịch monome tăng đến 3 % và 5 %, cả năng suất lọc và độ lưu giữ của màng đều tăng, tuy nhiên khi nồng độ axit tăng đến 10 % thì năng suất lọc của màng giảm. Điều này là do quá trình trùng hợp ghép, các mạch polyme ghép đã làm cho bề mặt màng trở nên chặt chẽ, đồng thời ưa nước hơn, do đó độ lưu giữ và năng suất lọc của màng tăng lên so với màng nền. Khi nồng độ axit acrylic tăng đến 10 %, lớp polyme trùng hợp nên trở nên dày đặc đã làm tăng đáng kể trở lực chuyển khối qua màng làm giảm năng suất lọc của màng. Mặt khác, nồng độ axit cao cũng có thể ảnh hưởng đến cấu trúc ban đầu của vật liệu nền, do đó độ lưu giữ của màng sau khi trùng hợp ghép với axit acrylic nồng độ 10 % thấp hơn một chút so với các màng trùng hợp ghép với axit acrylic có nồng độ 3 % và 5 %.

Kết quả xác định khối lượng polyme được trùng hợp ghép lên bề mặt màng khi sử dụng các dung dịch monome axit acrylic nồng độ khác nhau được đưa ra ở bảng 1 chứng tỏ, lượng polyme được trùng hợp ghép lên bề mặt màng nền tăng khi nồng độ dung dịch monome axit acrylic tăng. Trong thí nghiệm này, có thể thấy, dung dịch monome axit acrylic nồng độ 5 % là thích hợp, màng sau khi biến tính bề mặt có tính năng tách tốt nhất.



Hình 1. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch monome axit acrylic đến tính năng lọc tách protein trong dung dịch của màng sau khi trùng hợp ghép bề mặt

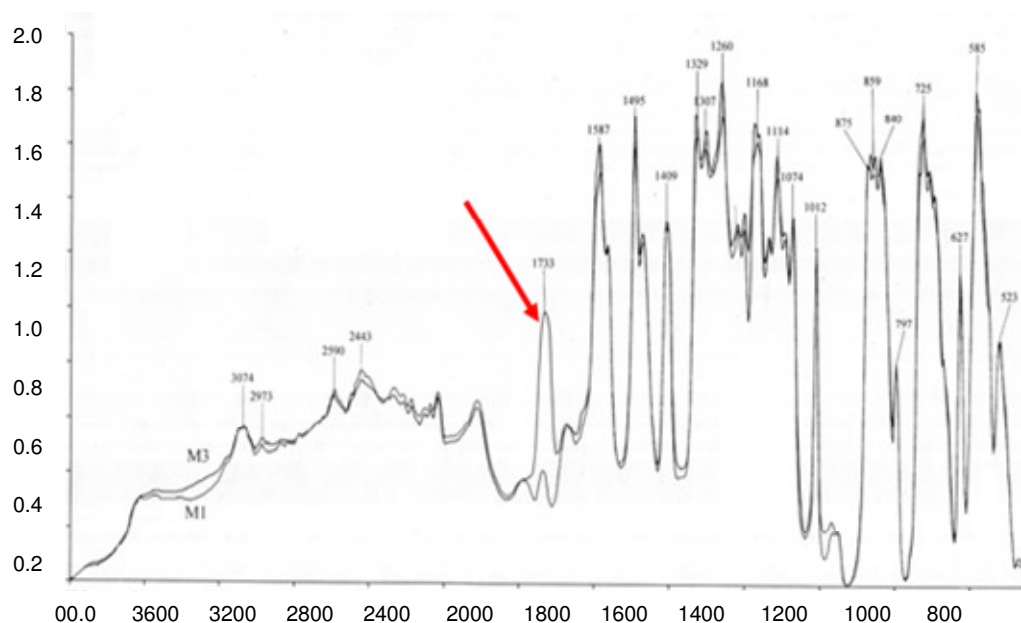
Bảng 1. Khối lượng polyme trùng hợp ghép lên bề mặt màng

Nồng độ axit acrylic (%)	Lượng polyme trùng hợp ghép (mg/cm ²)
3	0.023
5	0.152
10	0.189

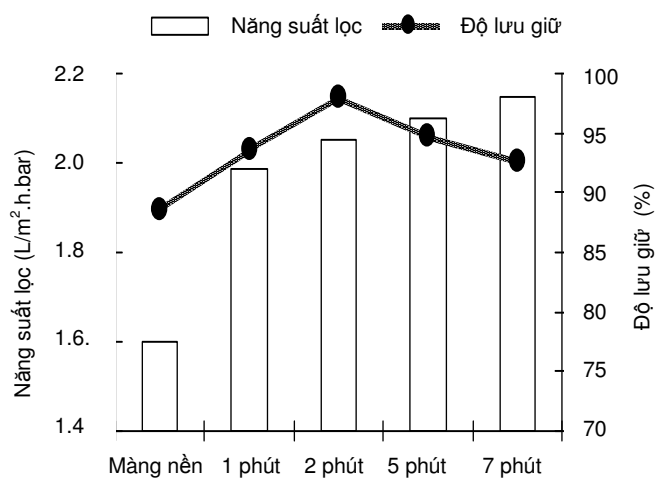
Hình 2 là ảnh chụp phổ hồng ngoại phản xạ ngoài bề mặt màng trước và sau khi trùng hợp ghép axit acrylic dưới bức xạ tử ngoại. Kết quả cho thấy sự xuất hiện pic hấp thụ có cường độ khá mạnh tại bước sóng 1733 cm⁻¹ trên bề mặt màng đã biến tính, tương ứng với sự có mặt của nhóm cacboxyl, khẳng định sự trùng hợp ghép axit acrylic đã xảy ra trên bề mặt màng nền.

3.2. Ảnh hưởng của thời gian trùng hợp

Trong thí nghiệm này, màng được ngâm trong dung dịch monome axit acrylic nồng độ 5 % và bề mặt màng được trùng hợp ghép dưới bức xạ tử ngoại trong những khoảng thời gian khác nhau, từ 1 đến 7 phút. Kết quả đánh giá tính năng tách của màng được đưa ra ở hình 3 cho thấy, năng suất lọc và độ lưu giữ của màng sau khi trùng hợp ghép bề mặt đều cao hơn so với màng nền. Thời gian trùng hợp 2 phút cho kết quả tốt nhất, khi thời gian trùng hợp kéo dài (5 - 7 phút), lượng polyme ghép lên bề mặt có thể bị giảm đi do hiệu ứng cạnh tranh giữa quá trình trùng hợp ghép và sự tạo thành homopolyme của axit acrylic và/hoặc sự tác động của bức xạ tử ngoại làm ảnh hưởng đến lớp polyme vừa trùng hợp ghép. Có thể thấy, với thời gian trùng hợp 2 phút, độ lưu giữ protein của màng đã tăng từ 88 % lên 98 % trong khi năng suất lọc tăng khoảng 30 % so với màng nền ban đầu.



Hình 2. Phổ hồng ngoại phản xạ bề mặt màng nền (M1) và màng sau khi trùng hợp ghép



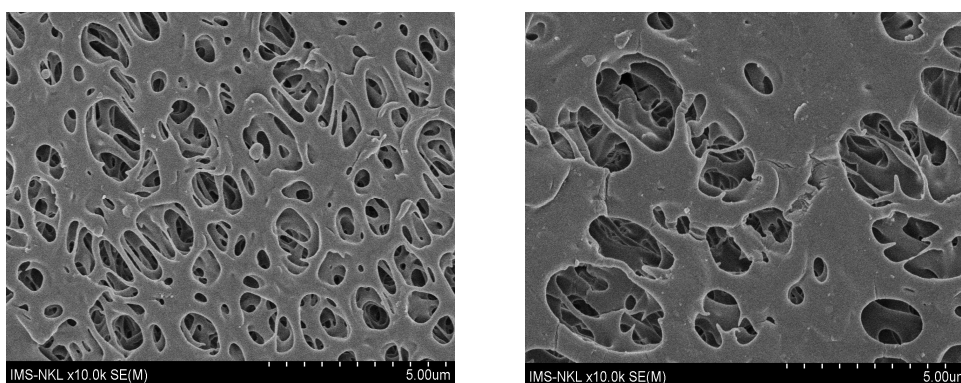
Hình 3. Ảnh hưởng của thời gian trùng hợp ghép axit acrylic đến khả năng lọc tách protein trong dung dịch của màng

Kết quả xác định lượng polyme trùng hợp ghép với các khoảng thời gian trùng hợp khác nhau được đưa ra ở bảng 2 cho thấy, lượng polyme trùng hợp ghép nhiều nhất khi thời gian trùng hợp là 2 phút, sau đó giảm dần khi kéo dài thời gian trùng hợp.

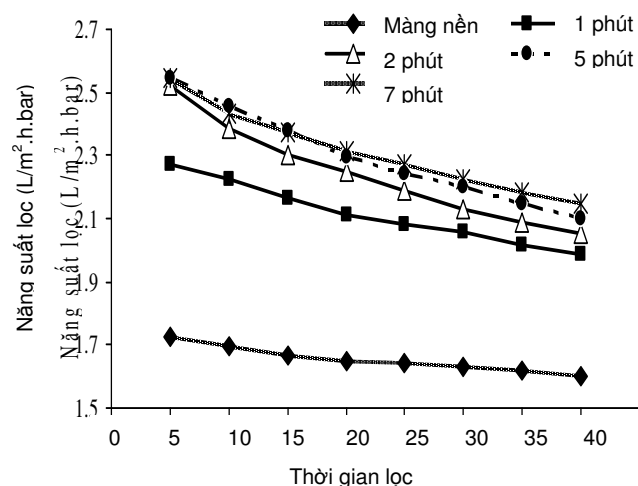
Bảng 2. Khối lượng polyme trùng hợp ghép trong những khoảng thời gian khác nhau

Thời gian trùng hợp (phút)	Lượng polyme trùng hợp ghép (mg/cm^2)
1	0,121
2	0,152
5	0,121
7	0,113

Ảnh chụp SEM (hình 4) bề mặt màng nền và bề mặt màng sau khi trùng hợp ghép axit acrylic dưới bức xạ tử ngoại cho thấy, sau khi trùng hợp, trên bề mặt màng xuất hiện một lớp polyme ghép làm giảm mật độ lỗ trên bề mặt màng.



Hình 4. Ảnh chụp SEM bề mặt màng nền (trái) và bề mặt màng sau khi trùng hợp ghép (phải)



Hình 5. Năng suất lọc và độ giảm năng suất lọc của màng nền và màng trùng hợp bề mặt

Hình 5 là kết quả so sánh năng suất lọc và độ giảm năng suất lọc theo thời gian của các màng trùng hợp trong những khoảng thời gian khác nhau so với màng nền ban đầu. Kết quả cho

thấy, tại mọi thời điểm, năng suất lọc của màng sau khi trùng hợp ghép biến tính bề mặt đều cao hơn màng nền trong khi tốc độ giảm năng suất lọc của các màng là tương đương nhau. Màng trùng hợp trong 2 phút có tốc độ giảm năng suất lọc nhanh hơn một chút so với màng nền và các màng còn lại nhưng lại có khả năng lưu giữ protein cao nhất (98 %), do đó trong trường hợp này thời gian trùng hợp thích hợp là 2 phút, màng sau khi biến tính bề mặt có tính năng lọc tốt nhất.

4. KẾT LUẬN

Phương pháp biến tính bề mặt màng lọc bằng kỹ thuật trùng hợp ghép dưới bức xạ tử ngoại đã làm tăng đáng kể tính năng lọc tách protein trong dung dịch của màng polyethersulfone. Tính năng tách của màng sau khi biến tính bề mặt chịu ảnh hưởng bởi các điều kiện tiến hành trùng hợp như nồng độ dung dịch monome và thời gian trùng hợp. Với nguồn bức xạ công suất 30 W, khoảng cách chiếu bức xạ 20 cm, các điều kiện tương đối thích hợp cho quá trình trùng hợp ghép biến tính bề mặt màng polyethersulfone với dung dịch monome axit acrylic là sử dụng dung dịch monome nồng độ 5 % và thời gian trùng hợp 2 phút. Độ lưu giữ protein trong dung dịch của màng sau khi trùng hợp ghép bề mặt tăng từ 88 % lên 98 % với năng suất lọc cao hơn khoảng 30 % so với màng nền ban đầu.

Lời cảm ơn. Nghiên cứu được thực hiện với sự hỗ trợ một phần kinh phí từ Đề tài NCKH cấp Đại học Quốc gia Hà Nội, mã số QG.11.12.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Baker R. W. - Membrane Technology and Applications, John Wiley & Sons, Chichester, 2004, pp. 262-272
2. Mulder M. - Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1998, pp. 198-278
3. Drioli E., Giorno L. - Membrane Operation, Wiley-VCH, Weinheim, 2009, pp. 228-238
4. Wavhal D. S., Fisher E. R. - Modification of polysulfone ultrafiltration membrane by CO₂ plasma treatment, *Desalination* **172** (2004) 189-205
5. Tran Thi Dung, Le Viet Kim Ba, Shinsuke Mori, and Masaaki Suzuki – Plasma treatment of ultrafiltration membrane surface: atomic force microscopy and hydrophilization studies, *Tạp chí Hóa học* **46** (2A) (2008) 382-387
6. Hofman A. S. - Surface modification of polymers, *Chinese Journal of Polymer Science* **13** (3) (1995) 195-203
7. Kaeselev B., Pieracci J., Belfort G. - Photoinduced grafting of ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science* **194** (2001) 245-261
8. Kumagai H., Kusunoki T., Kobayashi T. - Surface modification of polymers by thermal ozone treatments, *Advances in Technology of Material and Materials Processing Journal* **9** (1) (2007) 91-98
9. Deng J., Wang L., Liua L., Yang W – Developments and new applications of UV induced surface graft polymerizations, *Progress in Polymer Science*, **34** (2009) 156-193
10. Thi Dung Tran, Shinsuke Mori, Masaaki Suzuki – Plasma modification of polyacrylonitrile ultrafiltration membrane, *Thin Solid Films* **515** (2007) 4148-4152

11. Pieracci J., Crivello J. V., Belfort G. – Photochemical modification of 10 kDa polyethersulfone membranes for reduction of biofouling, *Journal of Membrane Science* **156** (1999) 123-134
12. Susanto H., Balakrishnan M., Ulbrich M. – Via surface functionalization by photograft copolymerization to low-fouling polyethersulfone-based ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science* **288** (2007) 157-167
13. Taniguchi M., Belfort G. – Low protein fouling synthetic membranes by UV-assisted surface grafting modification: varying monome type, *Journal of Membrane Science* **231** (2004) 147-157.
14. Ulbrich M., Matuschewski, Oechel A., Hicke H. G. – Photo-induced graft polymerization surface modification for the preparation of hydrophilic and low-protein-adsorbing ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science* **115** (1996) 31-47.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF SOME CONDITIONS FOR SURFACE MODIFICATION OF POLYETHERSULFONE MEMBRANE

Modification of polyethersulfone membrane surface has been carried out using photografting polymerization technique. UV irradiation and acrylic acid have been used as photo-irradiator and monomer for grafting polymerization process, respectively. Influence of some polymerization conditions on the characteristics of membrane has been investigated in terms of polymerization time and monome solution concentration. The experimental results indicated that membrane filtration performance could be improved after modification of membrane surface by grafting polymerization process, with the increasing of membrane retention and its flux for separation of protein.

Keywords. photografting polymerization, polyethersulfone membrane, protein separation