

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ КОМПОНЕНТОВ  
НА АДСОРБЦИОННЫЕ И МАССООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА  
УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН  
НА ОСНОВЕ СУЛЬФОНАТСОДЕРЖАЩЕГО СОПОЛИАМИДА**

© Н. Н. Смирнова<sup>1</sup>, И. В. Красильников<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Владимирский государственный университет  
им. Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых,  
600000, г. Владимир, ул. Горького, д. 87

<sup>2</sup> Ивановский государственный политехнический университет,  
153000, г. Иваново, Шереметевский пр., д. 21  
E-mail: smirnovann@list.ru

Поступила в Редакцию 30 мая 2019 г.  
После доработки 25 июля 2019 г.  
Принята к публикации 20 августа 2019 г.

*Получены ультрафильтрационные мембраны на основе ароматического сополиамида, включающего 10% звеньев с сульфонатными группами. Показана возможность их использования в качестве матрицы для иммобилизации применяемых в аффинной хроматографии лигандов: катионов металлов, аминокислот, красителей. Компонентами иммобилизации являлись ионы меди(II), гистидин, лизин и 3,6-диамино-10-метилакридин хлорид. Установлено, что иммобилизация в основном происходит за счет электростатического взаимодействия соответствующих функциональных групп компонента и сополиамида и не сопровождается снижением удельной производительности мембран по воде. Выполнены исследования адсорбционных (в статических условиях и условиях ультрафильтрации растворов белков) и массообменных свойств модифицированных мембран. Выявлен характер влияния модификации на массообменные характеристики полученных материалов. Для немодифицированной мембраны оптимальное сочетание селективности и удельной производительности реализуется при pH белкового раствора выше его изоэлектрической точки. В зависимости от природы иммобилизованного компонента селективности 0.96–0.99 можно достичь при значениях pH ниже или равных изоэлектрической точке белка.*

Ключевые слова: ультрафильтрационные мембраны; иммобилизация компонентов; адсорбционные свойства; массообменные свойства

DOI: 10.1134/S0044461819110148

Последние годы характеризуются впечатляющим ростом промышленного внедрения мембранных технологий. Анализ развития рынка мембранных модулей и установок свидетельствует о разнообразии реализуемых направлений — от медицины и

биотехнологии до водоподготовки и водоочистки. Ежегодный рост некоторых сегментов рынка достигает 10–15%. Для целого ряда процессов синтетические мембраны не имеют конкурентов по эффективности, производительности, стоимости и легкости кор-

ректировки исходных разделительных параметров. Однако стремление к достижению характеристик, присущих биологическим мембранам, определяет направления текущих и перспективных исследований в области мембранной науки и технологии. Среди наиболее важных могут быть выделены следующие [1]: синтез новых поли- и сополимеров с заданной структурой, способной обеспечить хорошие «барьерные» свойства; функционализация поверхности мембран для реализации «индивидуальных» взаимодействий с компонентами разделяемых систем; получение «смешанных» или «составных» мембран, сочетающих свойства различных используемых материалов.

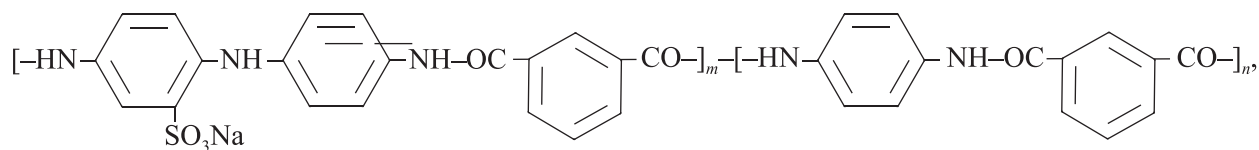
Необходимость решения задач концентрирования, фракционирования и очистки в пищевой, фармацевтической и других отраслях промышленности определяет в ближайшие годы значительный потенциал роста ультрафильтрации. Высокие регулируемые массообменные характеристики ультрафильтрационных мембран могут быть реализованы за счет обеспечения селективных взаимодействий компонентов фильтруемых систем с поверхностью мембраны, т. е. речь идет о молекулярно-селективном механизме фильтрации. Такая селективность может определяться электроповерхностными свойствами мембраны и средством ее материала или иммобилизованных на поверхности веществ к молекулам определенного вида. При этом для сохранения проницаемости необходимо минимизировать нежелательные взаимодействия мембраны и компонентов фильтруемых растворов, т. е. речь идет о необходимости контроля адсорбционных процессов. Вопросы реализации и эффективности заряд-селективных взаимодействий пористая мембрана/разделя-

емые или выделяемые вещества рассмотрены в ряде работ [2–8]. Что касается аффинной фильтрации, то многие теоретические подходы и их экспериментальное воплощение при разработке мембран пришли в эту область мембранной технологии из аффинной хроматографии. Высокоспецифические взаимодействия в аффинных мембранах преимущественно обеспечивают иммобилизованные за счет ковалентных или нековалентных связей макро- и микролиганды [9–16], в последнем случае речь идет, как правило, об электростатическом взаимодействии мембрана/активный компонент. В качестве матрицы используют мембраны на основе целлюлозы и ее производных [3, 4, 17–19], полибутилентерефталата [20], полиэтилена [21], полиэфирсульфона [2, 8].

В настоящей работе рассмотрена возможность получения ультрафильтрационной мембраны с направленно регулируемыми адсорбционными и массообменными свойствами путем иммобилизации компонентов на матрице на основе сульфатсодержащего ароматического сополиамида. Компоненты для иммобилизации были выбраны из трех групп известных в аффинной хроматографии лигандов: катионы металлов, аминокислоты, красители.

### Экспериментальная часть

*Ароматический сополиамид.* Статистический сополимер на основе дихлорангидрида изофталевой кислоты и замещенных и незамещенных диаминов: натриевой соли 4,4'-диаминодифениламин-2-сульфокислоты и 1,4-фенилендиамина [ПА(-)] — синтезирован в ОАО «Полимерсинтез» под руководством Ю. А. Федотова [22]:



где  $m = 10$ ,  $n = 90$  мол%.

Для получения мембран использовали сополимер молекулярной массы 40 кДа,  $M_w/M_n = 1.5$ .

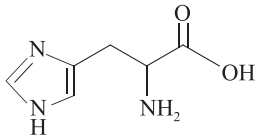
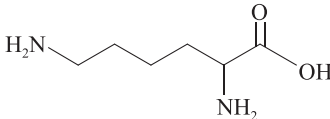
*Получение и модификация мембран.* Мембраны изготавливали фазоинверсионным методом мокрого формования. Для проведения исследований были получены образцы на подложке из нетканого материала с номинально отсекаемой молекулярной массой ~30 кДа. В качестве компонентов иммобилизации использовали ионы меди(II), гистидин (His), лизин (Lys) (табл. 1) и 3,6-диамино-10-метилакридин хлорид (Acrc). Обработку образцов мембран проводи-

ли в статическом режиме и режиме фильтрации. Концентрация компонентов в фильтруемых растворах составляла 0.1%.

Концентрацию ионов меди в растворе определяли методом ААС (КВАНТ-Z.ЭТА). Для измерения концентрации аминокислот и красителя использовали спектрофотометр СФ-2000, оптическую плотность растворов контролировали при длине волны  $\lambda$ , равной 210 и 448 нм соответственно.

ИК-спектры воздушно-сухих образцов регистрировали на ИК-спектрометре ФСМ 1202 с Фурье-преобразованием.

**Таблица 1**  
Характеристика аминокислот [23]

Компонент	Структура	Кислотно-основные свойства функциональных групп		pI
		pK <sub>a</sub> (-COOH)	pK <sub>a</sub> (-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> )	
Гистидин		1.8	9.2 6.0 (имидазольная группа)	7.7
Лизин		2.2	9.0 10.5 (-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> в радикале)	9.8

Содержание натрия в материалах определяли после сжигания навески массой 0.5–1.0 г в муфельной печи при температуре 800°C. Образующийся сухой остаток растворяли в бидистиллированной воде, концентрацию ионов натрия в растворе определяли методом ААС (спектрометр КВАНТ-Z.ЭТА).

*Адсорбционные и массообменные свойства мембран.* Адсорбцию белков (табл. 2) мембранными об-

разцами исследовали в статическом и динамическом (ультрафильтрация) режимах. Для эксперимента в статических условиях использовали образцы площадью 2 см<sup>2</sup>. Объем раствора белка составлял 5 см<sup>3</sup>. Для приготовления растворов применяли универсальный буфер (ионная сила раствора 0.02 моль·дм<sup>-3</sup>). Адсорбционные свойства мембран оценивали по изменению содержания белка в растворах после выдер-

**Таблица 2**  
Характеристика белков [24–26]

Белок	Молекулярная масса, кДа	pI	Размеры, Å	Стоксовский радиус молекулы r <sub>s</sub> , Å
Бычий сывороточный альбумин (BSA) (Sigma)	67.0	4.9	150 × 40 × 45	34.0
Миоглобин (Myo) (Sigma)	16.8	7.0	44 × 44 × 25	16.0

**Таблица 3**  
Изотермы адсорбции

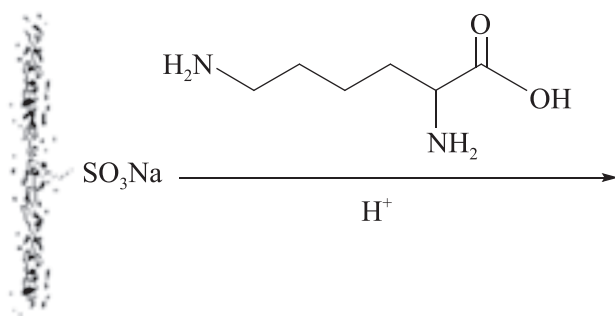
Модель	Уравнение*	Константы и параметры
Изотерма Ленгмюра	$Q = \frac{Q_m bc}{1 + bc}$	Q <sub>m</sub> — расчетное значение максимальной адсорбции, мг·см <sup>-2</sup> ; b — константа, характеризующая сродство в системе адсорбат/адсорбент, дм <sup>3</sup> ·мг <sup>-1</sup>
Изотерма Ленгмюра–Фрейндлиха	$Q = Q_m \frac{(K_{LFc})^{1/n}}{1 + (K_{LFc})^{1/n}}$	K <sub>LF</sub> — константа, дм <sup>3</sup> ·мг <sup>-1</sup> ; n — безразмерный параметр

Q — адсорбционная емкость мембраны, мг·см<sup>-2</sup>; c — равновесная концентрация белка в растворе, мг·дм<sup>-3</sup>.

живания в них образцов до установления равновесия. Адсорбционную емкость мембран  $Q$  рассчитывали как отношение массы адсорбированного вещества к площади образца. Количество параллельных опытов составляло не менее пяти. Результаты, описывающие экспериментальные данные, обрабатывали по теории ошибок. Доверительный интервал определяли для уровня значимости 0.05.

Для математической обработки экспериментальных данных применяли двухпараметрическую модель адсорбции Ленгмюра и трехпараметрическую модель Ленгмюра–Фрейндлиха [27–30] (табл. 3). Для оценки степени соответствия экспериментальных данных выбранным математическим моделям использовали значения  $R^2$  [28].

Адсорбцию белков в динамическом режиме оценивали с помощью тупиковой разделительной ячейки с рабочей поверхностью мембраны  $9.62 \text{ см}^2$ . Исследования проводили при комнатной температуре и давлении 0.1 МПа, концентрация белка в буферном растворе при соответствующем значении pH составляла  $0.1 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ . Давление в системе поддерживали с помощью сжатого азота. Общий объем фильтруемого раствора  $40 \text{ см}^3$ . До начала разделительного эксперимента мембраны промывали раствором KCl концентрацией  $0.01 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$  и дистиллированной водой. Для измерения оптической плотности отбирали пробы фильтрата и концентрата. Для оценки



О справедливости подобного предположения свидетельствует характер изменений в ИК-спектрах материалов (рис. 1). Для всех модифицированных образцов наблюдается коротковолновое смещение в области полосы, соответствующей асимметричным валентным колебаниям  $\text{SO}_2$  в сульфонатной группе, с  $1185$  [ПА(–)] до  $1178$  [ПА(Acr)],  $1177$  [ПА(Lys)],  $1176$  [ПА(His)] и  $1171 \text{ см}^{-1}$  [ПА(Cu)]. Проведенные ранее подробные исследования показали, что характер смещения этой полосы следует рассматривать как относительную меру силы взаимодействия сульфонатсодержащих полимерных электролитов с кати-

адсорбционной емкости мембран в процессе фильтрации рассчитывали значение  $Q_{\text{UF}}$ .

Селективность и удельную производительность образцов определяли по формулам

$$R = \frac{c_0 - c_f}{c_0},$$

где  $c_f$  и  $c_0$  — концентрация белка в фильтрате и исходном фильтруемом растворе соответственно ( $\text{г} \cdot \text{дм}^{-3}$ );

$$I = \frac{V}{St},$$

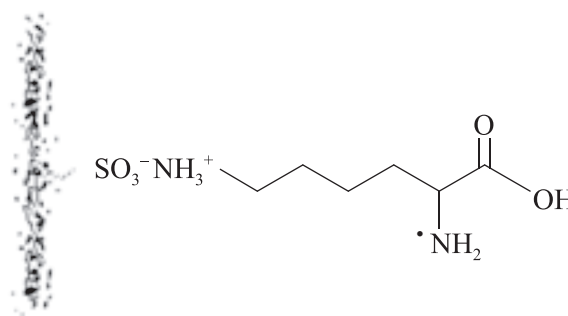
где  $V$  — объем фильтрата ( $\text{см}^3$ ),  $t$  — время эксперимента (мин),  $S$  — площадь мембраны ( $\text{см}^2$ ).

Концентрацию белка фиксировали с помощью спектрофотометра СФ-2000 по оптической плотности при длине волны  $278$  и  $408 \text{ нм}$  (для BSA и Муо соответственно).

### Обсуждение результатов

Наличие в макромолекулярной цепи сополиамида сульфонатных групп позволяет предполагать, что иммобилизация катионов меди(II) и органических компонентов с выраженными основными свойствами происходит прежде всего за счет кулоновских сил.

В случае лизина схема иммобилизации может быть представлена следующим образом:



онами различной природы [31]. Полосы поглощения Амид I и Амид II ( $1654$  и  $1541 \text{ см}^{-1}$ ) претерпевают менее существенные изменения, в наибольшей степени выраженные для ПА(His): коротковолновое смещение полосы Амид I до  $1646 \text{ см}^{-1}$  и изменение контура полосы Амид II, что, по-видимому, обусловлено интенсивными водородными связями в рассматриваемой системе.

Адсорбционная емкость образцов по катионам меди(II), акрифлаину, гистидину и лизину равна  $0.87$ ,  $1.07$ ,  $1.79$  и  $1.30 \text{ мкмоль} \cdot \text{см}^{-2}$  соответственно. Для оценки полноты замещения ионов натрия в сопо-

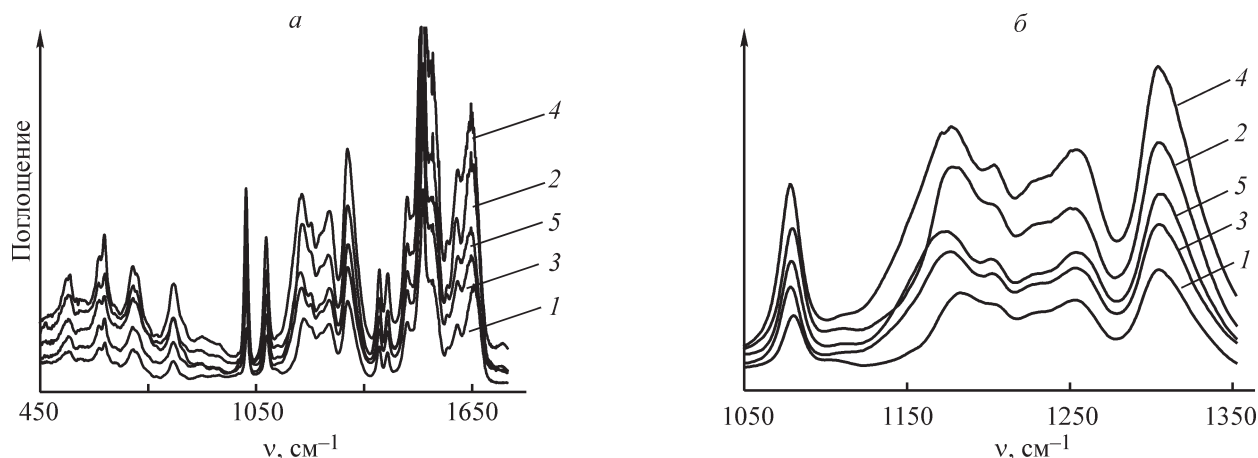


Рис. 1. ИК-спектры поглощения ПА(-) (1), ПА(Acr) (2), ПА(Lys) (3), ПА(His) (4), ПА(Cu) (5).

лиамиде использовали элементный анализ. В случае Cu(II) замещение было практически полным (более 90%), для Acr, Lys и His — составило 30–35%, что может быть обусловлено различной доступностью сульфатных групп мембраны для существенно различающихся по размерам ионов меди и органических молекул. Однако высокие значения адсорбционной емкости мембраны по органическим компонентам свидетельствуют о возможности их иммобилизации как за счет электростатических взаимодействий, так и за счет сил неэлектростатической природы.

На рис. 2 показаны экспериментальные изотермы адсорбции BSA мембранами ПА(-), ПА(Acr), ПА(Lys), ПА(His), ПА(Cu) в статических условиях при значениях pH 3.3, 4.9 и 8.0. Результаты математической обработки экспериментальных данных представлены в табл. 4. Сравнительный анализ полученных результатов показывает, что общий характер зависимостей адсорбции немодифицированной и модифицированных мембран, свидетельствующий о доминирующем вкладе электростатического взаимодействия белок/мембрана, сохраняется для всех исследованных систем [32]. Это может быть обусловлено отличным от единицы значением степени превращения реакции сульфатных групп сополиамида и противоположно заряженных лигандов на поверхности мембраны. Следствием этого является присутствие на поверхности свободных сульфатных групп, которые и определяют наиболее высокие значения адсорбции в том диапазоне pH, когда белок заряжен положительно.

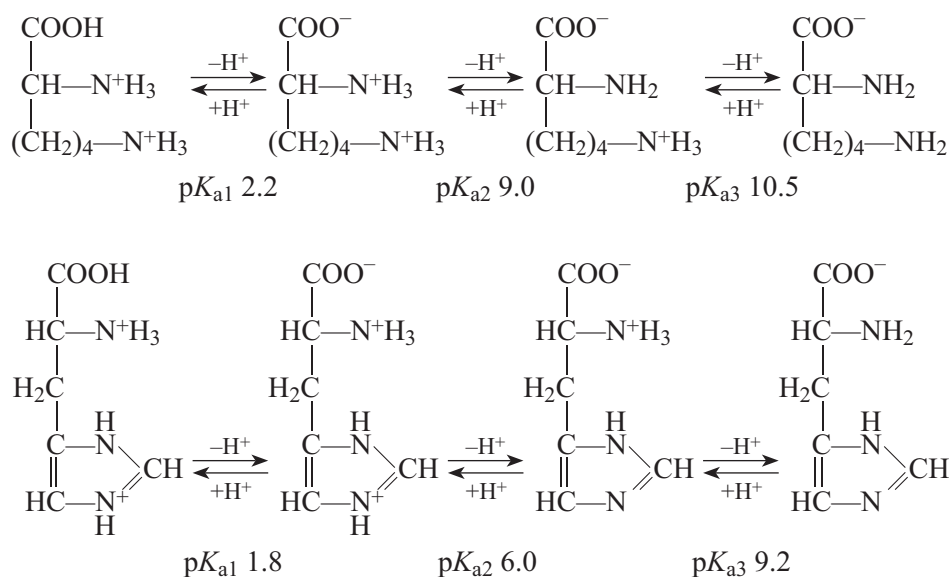
Максимальные экспериментальные значения адсорбции при pH 3.3 для ПА(-), ПА(Acr), ПА(Lys), ПА(His) и ПА(Cu) составили 0.23, 0.13, 0.18, 0.16 и 0.15 мг·см<sup>-2</sup> соответственно. Наблюдаемые различия обусловлены тем, что взаимодействие белка с

мембраной наряду с кулоновскими силами определяют ван-дер-ваальсовы, гидрофобные, гидрофильные и стерические взаимодействия [33]. Согласно опубликованным данным, вклад в величину свободной энергии адсорбции белка кулоновских сил составляет ~10–20 кДж·моль<sup>-1</sup>, ван-дер-ваальсовых взаимодействий — ~10 кДж·моль<sup>-1</sup>, гидрофобных сил — ~10 кДж·моль<sup>-1</sup>, водородных взаимодействий — 4–9 кДж·моль<sup>-1</sup> [34]. Роль различных взаимодействий белок/мембрана в процессе адсорбции будет изменяться в зависимости от природы иммобилизованного компонента. Таким образом, природа лигандов становится инструментом, позволяющим изменять адсорбционную емкость мембраны.

В частности, иммобилизация на поверхности содержащего конденсированные ароматические кольца 3,6-диамино-10-метилакридин хлорида прежде всего должна приводить к возрастанию интенсивности гидрофобных взаимодействий белок/мембрана. Кроме того, в кислой среде молекула этого лиганда содержит две протонированные аминогруппы. Следствием суммарного влияния этих факторов является снижение адсорбции модифицированных образцов при pH 3.3 и ее увеличение при pH 4.9 и 8.0. Способность катионов тяжелых металлов к образованию комплексов с макромолекулами белков является причиной значительного роста адсорбции BSA на мембране с иммобилизованными ионами меди(II) прежде всего при pH 4.9, т. е. в том случае, когда положительные и отрицательные заряды макромолекулы белка скомпенсированы и вклад электростатических взаимодействий белок/мембрана в адсорбцию минимален.

Для рассматриваемых аминокислот уравнения ионизации могут быть представлены следующими схемами:





При pH 3.3, 4.9 и 8.0 молекулы лизина представляют собой катионы, включающие две протонированные аминогруппы, т. е. на поверхности материала ПА(Lys) присутствуют как положительно, так и отрицательно (сульфонатные группы матрицы и

карбоксильные группы лиганда) заряженные группы. Это приводит к снижению адсорбционной емкости мембраны при pH 3.3 и увеличению при pH 8.0. У молекул гистидина при pH выше 6.0 протонированной является только  $\alpha$ -аминогруппа, т. е. на поверхности

Таблица 4

Параметры изотерм адсорбции BSA мембранами ПА(-), ПА(Асг), ПА(Lys), ПА(His), ПА(Cu)

Мембрана	pH	Изотерма Ленгмюра			Изотерма Ленгмюра-Фрейндлиха			
		$Q_m$	$b \cdot 10^3$	$R^2$	$Q_m$	$K_{LF} \cdot 10^3$	$1/n$	$R^2$
ПА(-)	3.3	0.338	1.31	0.983	0.490	0.62	0.96	0.988
	4.9	0.134	1.11	0.981	0.257	0.42	0.99	0.999
	8.0	0.028	1.01	0.984	0.042	0.55	0.98	0.995
ПА(Асг)	3.3	0.219	1.05	0.927	0.212	2.45	0.45	0.987
	4.9	0.171	1.46	0.964	0.161	0.92	0.19	0.977
	8.0	0.140	1.01	0.896	0.148	0.23	0.55	0.989
ПА(Lys)	3.3	0.251	1.67	0.747	0.182	3.13	0.36	0.973
	4.9	0.135	1.24	0.938	0.134	1.27	0.99	0.972
	8.0	0.033	1.74	0.984	0.057	0.44	0.44	0.991
ПА(His)	3.3	0.221	1.52	0.776	0.256	3.29	0.27	0.985
	4.9	0.156	1.02	0.917	0.150	0.25	0.53	0.979
	8.0	0.015	1.08	0.972	0.014	0.82	0.98	0.996
ПА(Cu)	3.3	0.217	1.92	0.988	0.220	3.98	0.58	0.997
	4.9	0.359	1.57	0.992	0.434	0.69	0.89	0.998
	8.0	0.037	1.05	0.983	0.063	0.84	0.98	0.989

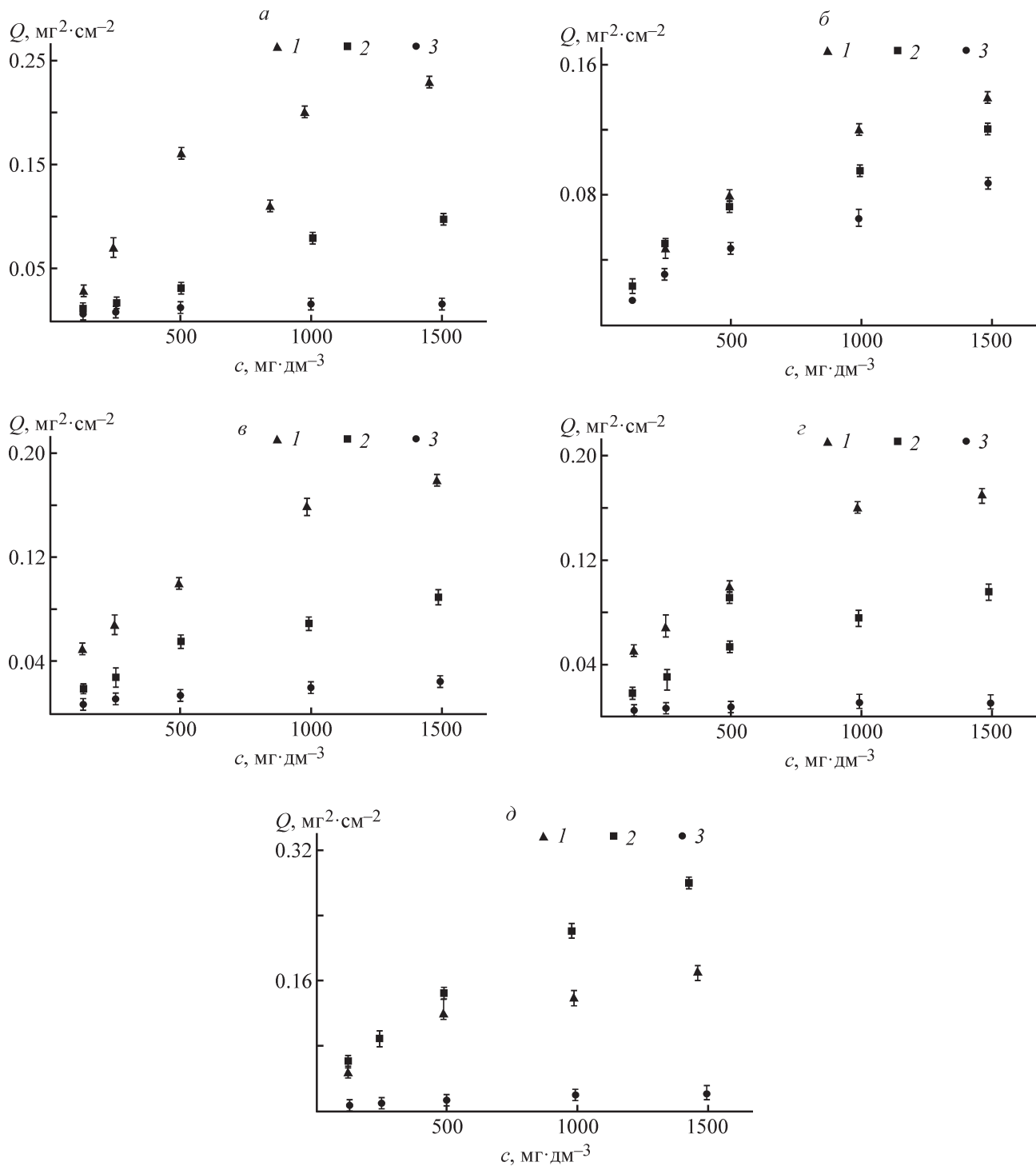


Рис. 2. Изотермы адсорбции BSA ПА(-) (а), ПА(Асг) (б), ПА(Лys) (в), ПА(Нis) (г), ПА(Сu) (д) при рН 3.3 (1), 4.9 (2), 8.0 (3).

мембраны ПА(Нis) в этом диапазоне рН присутствуют отрицательно заряженные сульфатные и карбоксильные группы (матрицы и лиганда соответственно).

Известно, что адсорбция оказывает значительное влияние на массообменные характеристики мембран. На рис. 3–7 показан характер изменения удельной

производительности (а) и селективности (б) полученных мембран в процессе фильтрации.

Следует отметить, что иммобилизация лизина, гистидина, акрифлавина и ионов меди(II) на поверхности ультрафильтрационных мембран, с одной стороны, не оказывает существенного влия-

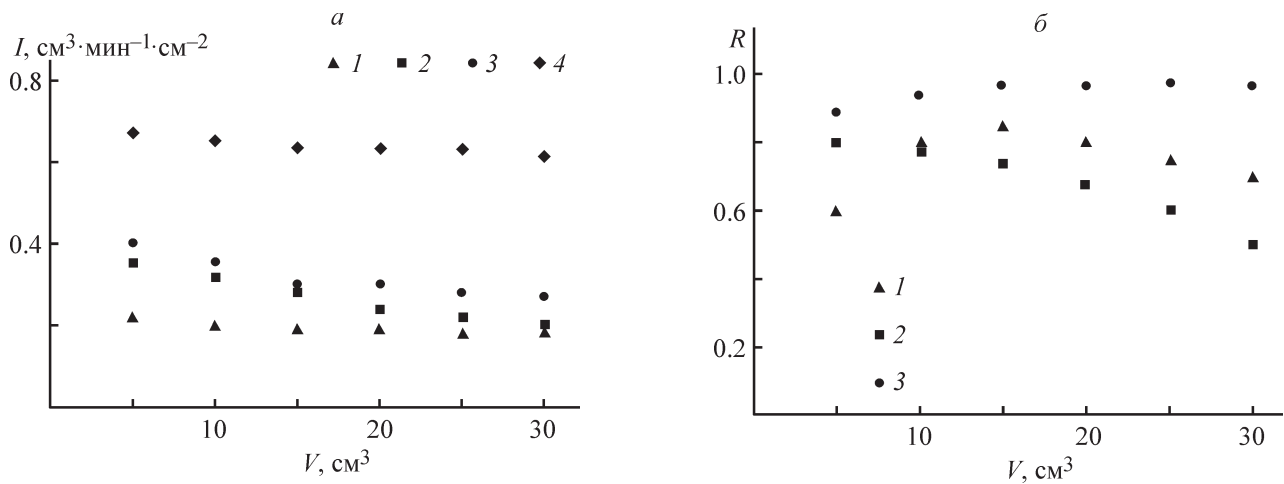


Рис. 3. Изменение удельной производительности (а) и селективности (б) мембраны ПА(-) при фильтрации раствора BSA при pH 3.3 (1), 4.9 (2), 8.0 (3) и воды (4).

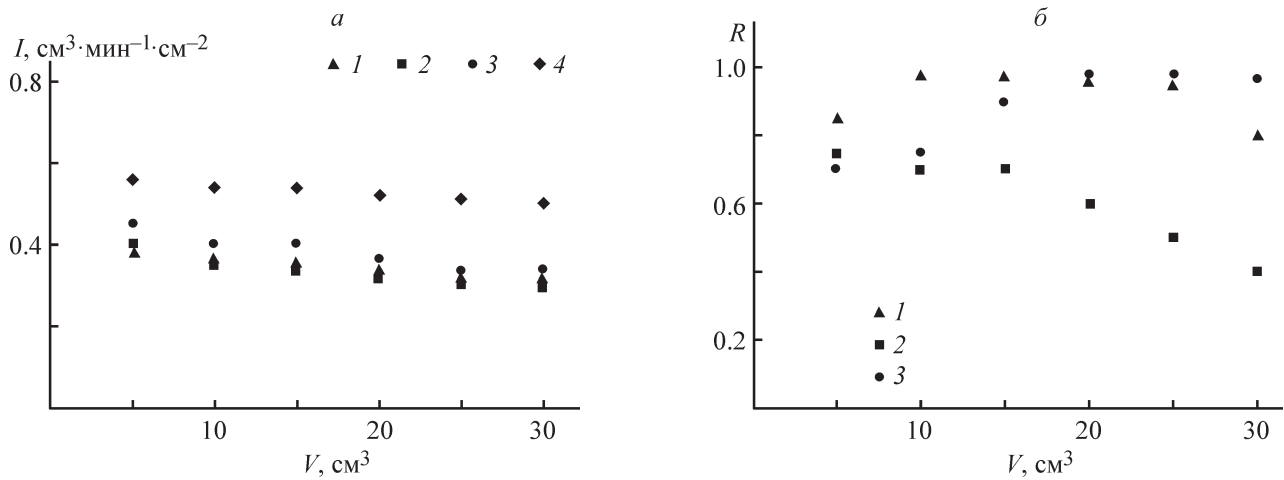


Рис. 4. Изменение удельной производительности (а) и селективности (б) мембраны ПА(Asp) при фильтрации раствора BSA при pH 3.3 (1), 4.9 (2), 8.0 (3) и воды (4).

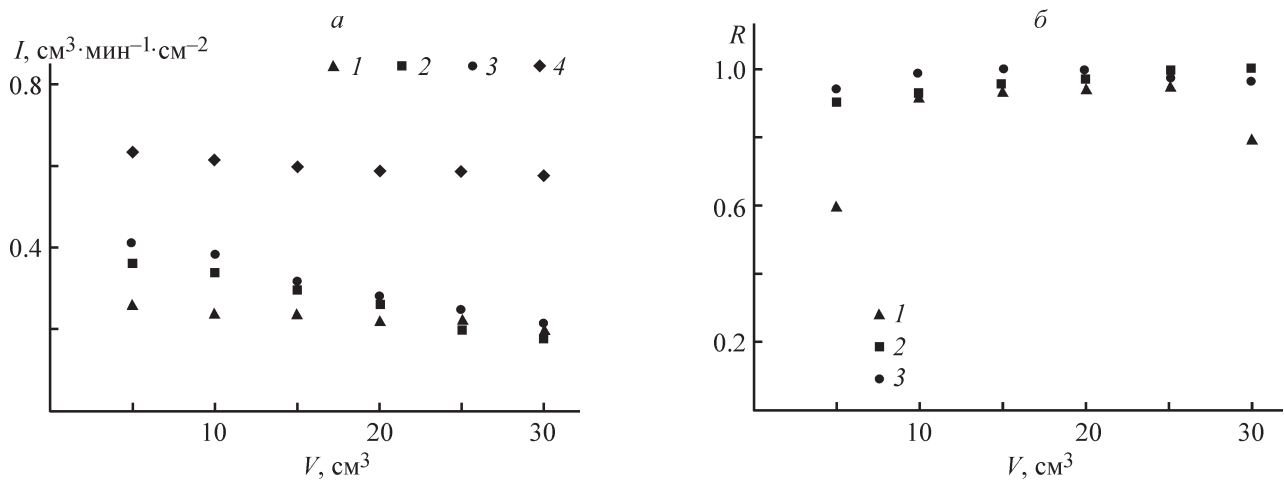


Рис. 5. Изменение удельной производительности (а) и селективности (б) мембраны ПА(Lys) при фильтрации раствора BSA при pH 3.3 (1), 4.9 (2), 8.0 (3) и воды (4).



ния на их удельную производительность по воде, а с другой — ощутимо изменяет засорение мембран в процессе фильтрации белка. Минимальная адсорбционная емкость ( $Q_{UF}$ ) при pH 3.3 наблюдается для ПА(Asr) ( $6.8 \text{ мкг} \cdot \text{см}^{-2}$ ), при pH 4.9 — для ПА(Lys) ( $4.3 \text{ мкг} \cdot \text{см}^{-2}$ ), при pH 8.0 — для ПА(–) ( $1.9 \text{ мкг} \cdot \text{см}^{-2}$ ). Максимальной адсорбционной способностью при pH 3.3 обладает ПА(–) ( $54.8 \text{ мкг} \cdot \text{см}^{-2}$ ), при pH 4.9 — ПА(Cu) ( $59.8 \text{ мкг} \cdot \text{см}^{-2}$ ), при pH 8.0 — ПА(Lys) ( $15.1 \text{ мкг} \cdot \text{см}^{-2}$ ). В целом значения  $Q$  исследованных образцов достаточно высоки, что может быть обусловлено способностью составляющих основу мембранного материала ароматических полиамидов к интенсивным гидрофобным взаимодействиям и образованию водородных связей [35, 36].

Данные динамических исследований не противоречат результатам, полученным в ходе статических

адсорбционных экспериментов. Однако модификация мембраны в значительной степени определяет характер изменения ее задерживающей способности. В зависимости от природы взаимодействия белок/мембрана в рассмотренном временном диапазоне селективность образцов либо монотонно снижается, либо проходит через максимум, либо колеблется в достаточно узком диапазоне. При фильтрации раствора BSA через немодифицированные мембраны на основе сульфатсодержащего ароматического сополиамида максимальные массообменные характеристики ( $R = 0.97$ ,  $I = 0.29 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ ) достигаются при pH белкового раствора выше его изоэлектрической точки, т. е. в условиях, когда мембрана и белок одновременно заряжены. Для ПА(Asr) селективности выше 0.96 удается достичь при pH ниже 4.9. Для мембран ПА(Lys), ПА(His), ПА(Cu) значения  $R$  превышают

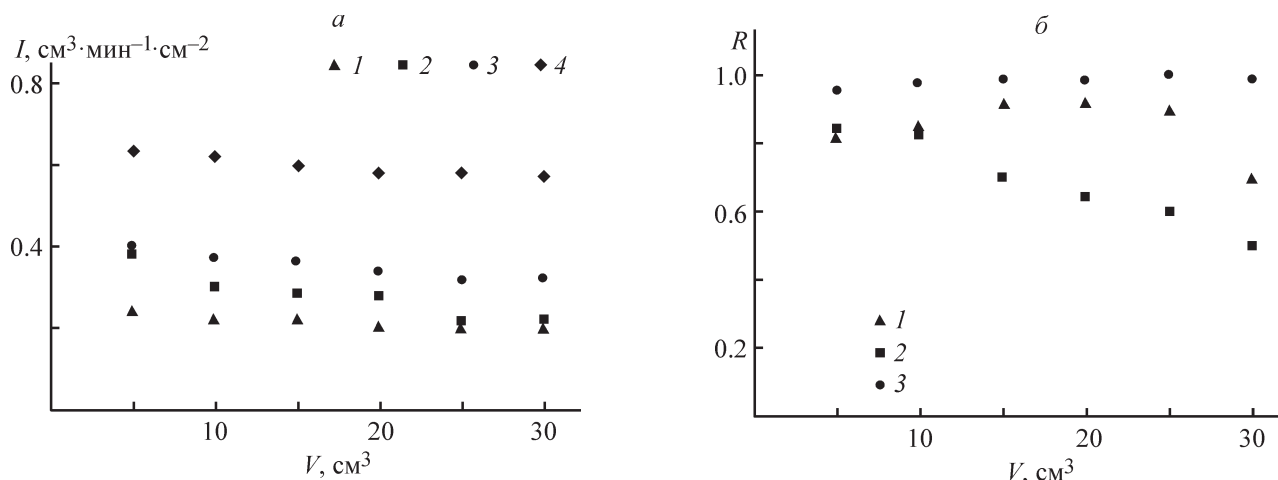


Рис. 6. Изменение удельной производительности (а) и селективности (б) мембраны ПА(His) при фильтрации раствора BSA при pH 3.3 (1), 4.9 (2), 8.0 (3) и воды (4).

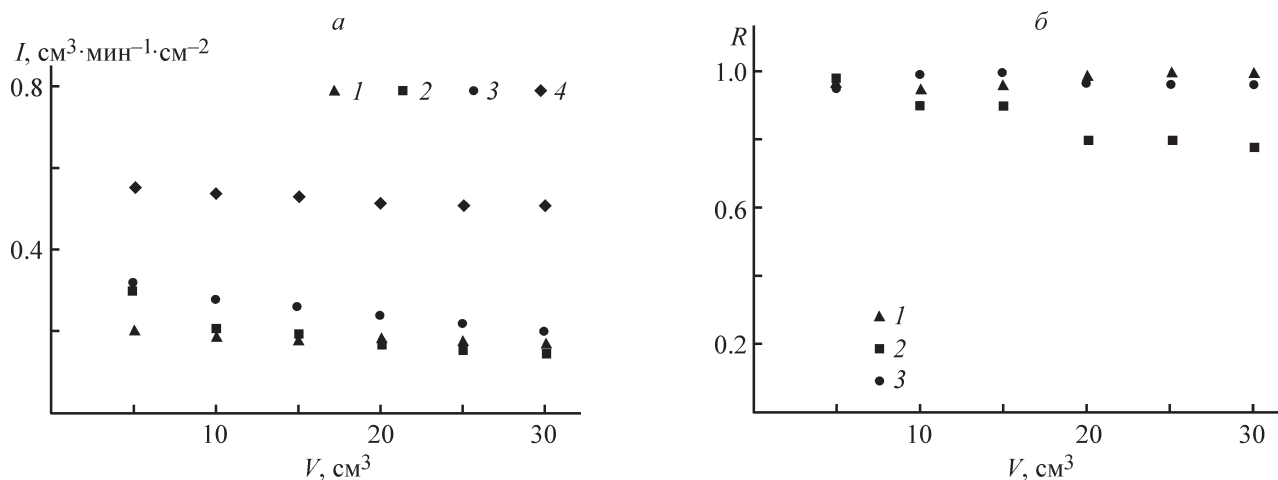


Рис. 7. Изменение удельной производительности (а) и селективности (б) мембраны ПА(Cu) при фильтрации раствора BSA при pH 3.3 (1), 4.9 (2), 8.0 (3) и воды (4).

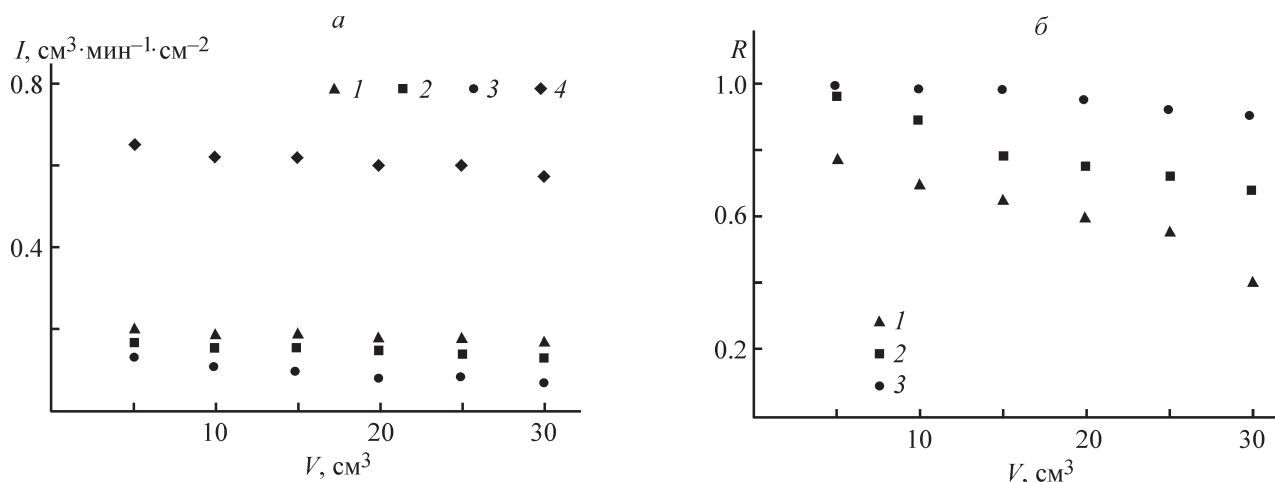


Рис. 8. Изменение удельной производительности (а) и селективности (б) мембраны при фильтрации раствора Муо при рН 7.0 (1–3) и воды (4): ПА(–) (1, 4), ПА(Lys) (2), ПА(Cu) (3).

0.95 при рН выше и ниже изоэлектрической точки белка. Из всех рассмотренных систем для образцов ПА(Lys) и ПА(Cu) были получены значения селективности 0.98–0.99 при рН 4.9. Однако в случае ПА(Cu) высокая адсорбционная емкость приводит к существенному снижению удельной производительности мембраны.

На рис. 8 показан характер изменения удельной производительности (а) и селективности (б) для мембран ПА(–), ПА(Lys) и ПА(Cu) при фильтрации раствора миоглобина при рН = рI<sub>Муо</sub>.

Полученные данные дают представление о влиянии модификации на задерживающую способность мембран при фильтрации белка, стоксовский радиус молекул которого более чем в 2 раза меньше, чем BSA, при величине рН, равной его изоэлектрической точке.

Для немодифицированного образца селективность на начальном этапе фильтрации составляет 0.77. В случае ПА(Lys) значение  $R$  увеличивается до 0.97. Однако модификация не оказывает влияния на характер изменения селективности. В рассматриваемом временном диапазоне  $R$  снижается для немодифицированной мембраны до 0.37, а для ПА(Lys) — до 0.65. Для ПА(Cu) селективность выше 0.95 удается сохранить на более значительном временном промежутке, но удельная производительность образцов составляет около  $0.07 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

### Выводы

Наличие ионных групп в сульфатсодержащих ароматических сополиамидах предоставляет возможность использования пористых мембран на их

основе в качестве матриц для иммобилизации активных компонентов прежде всего за счет электростатического взаимодействия соответствующих функциональных групп. Использование для получения мембран сополимеров обеспечивает равномерное распределение заряженных групп по разделительной поверхности. Следствием иммобилизации является направленная функционализация поверхности материала за счет регулирования природы взаимодействия белок/мембрана. Одновременно иммобилизация компонентов сопровождается изменением размера пор материала. Вклад последней составляющей в основном будет зависеть от молекулярной массы иммобилизованных веществ. Совместное действие вышеобозначенных факторов приводит к изменению массообменных характеристик образцов мембран. При фильтрации раствора BSA через немодифицированные мембраны ПА(–) оптимального сочетания селективности и удельной производительности ( $R = 0.97$ ,  $I = 0.29 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) достигают при рН раствора выше изоэлектрической точки BSA, т. е. в условиях, когда мембрана и белок одноименно заряжены. Для ПА(Acг) селективность выше 0.96 удается получить в ходе разделительного эксперимента при рН ниже 4.9. Для мембран ПА(Lys), ПА(His), ПА(Cu) значения  $R$  превышают 0.95 при рН выше и ниже изоэлектрической точки белка. Для образцов ПА(Lys) и ПА(Cu) при рН 4.9 были получены значения селективности 0.98–0.99 при фильтрации раствора BSA и 0.96–0.99 — раствора Муо. Таким образом, можно говорить об одном из дополнительных преимуществ пористых мембран на основе полимерных электролитов (наряду с улучшенными массообменными характеристиками, определяемыми присутствием за-

ряженных групп): наличие ионных групп открывает возможности использования такого инструмента, как иммобилизация различных компонентов, для направленного регулирования их свойств.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация об авторах

Смирнова Наталья Николаевна, д.х.н., доцент, директор Института биологии и экологии Владимирского государственного университета, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7588-3555>

Красильников Игорь Викторович, к.т.н., директор Института развития компетенций Ивановского государственного политехнического университета, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3694-5906>

### Список литературы

- [1] *Ulbricht M.* Advanced functional polymer membranes // *Polymer*. 2006. V. 47. P. 2217–2262. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.01.084>
- [2] *Kuma M., Ulbricht M.* Novel antifouling positively charged hybrid ultrafiltration membranes for protein separation based on blends of carboxylated carbon nanotubes and aminated poly(arylene ether sulfone) // *J. Membr. Sci.* 2013. V. 448. P. 62–73. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.07.055>
- [3] *Valino V., Román F., Ibanez R., Ortiz I.* Improved separation of bovine serum albumin and lactoferrin mixtures using charged ultrafiltration membranes // *Separ. Purif. Technol.* 2014. V. 125. P. 163–169. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.01.023>
- [4] *Chen X., Zhao Y., Moutinho J., Shao J., Zydney A. L., He Y.* Recovery of small dye molecules from aqueous solutions using charged ultrafiltration membranes // *J. Hazard. Mater.* 2015. V. 284. P. 58–64. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.10.031>
- [5] *Lin X., Wang K., Feng Y., Liu J.Z., Fang X., Xu T., Wang H.* Composite ultrafiltration membranes from polymer and its quaternary phosphonium-functionalized derivative with enhanced water flux // *J. Membr. Sci.* 2015. V. 482. P. 67–75. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.02.017>
- [6] *Arunkumar A., Etzel M. R.* Negatively charged tangential flow ultrafiltration membranes for whey protein concentration // *J. Membr. Sci.* 2015. V. 475. P. 340–348. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.10.049>
- [7] *Lin Zh., Hu Ch., Wu X., Zhong W., Chen M., Zhang Q., Zhu A., Liu Q.* Towards improved antifouling ability and separation performance of polyethersulfone ultrafiltration membranes through poly(ethylenimine) grafting // *J. Membr. Sci.* 2018. V. 554. P. 125–133. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.02.065>
- [8] *Emin C., Kurnia E., Katalia I., Ulbricht M.* Polyarylsulfone-based blend ultrafiltration membranes with combined size and charge selectivity for protein separation // *Separ. Purif. Technol.* 2018. V. 193. P. 127–138. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.11.008>
- [9] *Romero J., Zydney A.* pH and salt effects on chiral separations using affinity ultrafiltration // *Desalination*. 2002. V. 148. P. 159–164. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00671-9](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00671-9)
- [10] *Serpa G., Augusto E., Tamashiro W., Ribeiro M., Miranda E., Bueno S.* Evaluation of immobilized metal membrane affinity chromatography for purification of an immunoglobulin G1 monoclonal antibody // *J. Chromatography. B*. 2005. V. 816. P. 259–268. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2004.11.043>
- [11] *Rao S., Zydney A.* High resolution protein separations using affinity ultrafiltration with small charged ligands // *J. Membr. Sci.* 2006. V. 280. P. 781–789. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.02.035>
- [12] *Aquino L., Sousa H., Miranda E., Vilela L., Bueno S.* Evaluation of IDA-PEVA hollow fiber membrane metal ion affinity chromatography for purification of a histidine-tagged human proinsulin // *J. Chromatography. B*. 2006. V. 834. P. 68–76. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2006.02.015>
- [13] *Ribeiro M., Vijayalakshmi M., Todorova-Balvay D., Bueno S.* Effect of IDA and TREN chelating agents and buffer systems on the purification of human IgG with immobilized nickel affinity membranes // *J. Chromatography. B*. 2008. V. 861. P. 64–73. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2007.11.018>
- [14] *Edwie F., Chung T.-S.* Exploration of regeneration and reusability of human serum albumin as a stereoselective ligand for chiral separation in affinity ultrafiltration // *J. Membr. Sci.* 2010. V. 362. P. 501–508. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.07.007>
- [15] *Ferraris M., Barrera G., Padilla A., Rodriguez J.* Affinity adsorption of lysozyme on a macroligand prepared with Cibacron Blue 3GA attached to yeast cells // *J. Chromatography. B*. 2011. V. 879. P. 2741–2745. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2011.07.040>
- [16] *Muthukuma S., Rathore A.* High throughput process development (HTPD) platform for membrane chromatography // *J. Membr. Sci.* 2013. V. 442. P. 245–253. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.04.021>
- [17] *Zhang L., Zhao Y.-H., Bai R.* Development of a multifunctional membrane for chromatic warning and enhanced adsorptive removal of heavy metal ions: Application to cadmium // *J. Membr. Sci.* 2011. V. 379. P. 69–79. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.05.044>

- [18] Rohani M., Zydney A. Protein transport through zwitterionic ultrafiltration membranes // *J. Membr. Sci.* 2012. V. 397–398. P. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.12.021>
- [19] Kosior A., Antořová M., Faber R., Villain L., Polakovič M. Single-component adsorption of proteins on a cellulose membrane with the phenyl ligand for hydrophobic interaction chromatography // *J. Membr. Sci.* 2013. V. 442. P. 216–224. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.04.013>
- [20] Liu H., Zheng Y., Gurgel P., Carbonell R. Affinity membrane development from PBT nonwoven by photo-induced graft polymerization, hydrophilization and ligand attachment // *J. Membr. Sci.* 2013. V. 428. P. 562–575. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.09.047>
- [21] Zhu J., Yang J., Sun G. Cibacron Blue F<sub>3</sub>GA functionalized poly(vinyl alcohol-co-ethylene) (PVA-co-PE) nanofibrous membranes as high efficient affinity adsorption materials // *J. Membr. Sci.* 2011. V. 385–386. P. 269–276. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.10.001>
- [22] Федотов Ю. А., Смирнова Н. Н. Ароматические полиамиды с ионогенными группами: синтез, свойства, области применения // *Пласт. массы.* 2008. № 8. С. 18–21.
- [23] White J. S., White D. Ch. Proteins, peptides and amino acids. Source book. Humana Press, 2002. P. 715–939.
- [24] White A., Handler Ph., Smit E. Principles of biochemistry. N.Y. V. 1. 1978. P. 125.
- [25] Jakubke H.-D., Jeschkeit H. Aminosäuren, Peptide, Proteine. Berlin: Akademie-Verlag, 1982. P. 412–415.
- [26] Tristram G. R. Proteine. N.Y. V. 1. 1953. P. 244.
- [27] Dabrowski A. Adsorption — from theory to practice // *Adv. Colloid and Interface Sci.* 2001. V. 93. P. 135–224. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8)
- [28] Foo K. Y., Hameed B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems // *Chem. Eng. J.* 2010. V. 156. P. 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
- [29] Quiroga E., Ramirez-Pastor A. J. Statistical thermodynamics of molecules with multiple adsorption states: Application to protein adsorption // *Chem. Phys. Lett.* 2013. V. 556. P. 330–335. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.11.019>
- [30] Smirnova N. N., Nebukina I. A. Effect of the membrane/protein interaction nature on adsorptive properties of UF-membranes based on aromatic poly- and copolyamides // *Сорбцион. и хроматогр. процессы.* 2018. Т. 18. № 3. С. 352–364.
- [31] Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М.: Мир, 1972. С. 49–62 [Zundel G. Hydration and intermolecular interaction. Infrared investigations with polyelectrolyte membranes. New York: Academic: 1969. 430 p.]
- [32] Смирнова Н. Н. Ультрафильтрационные мембраны на основе интерполиэлектролитных комплексов: адсорбционные и массообменные свойства // *ЖПХ.* 2017. Т. 90. № 6. С. 770–777 [Smirnova N. N. Ultrafiltration membranes based on interpolyelectrolyte complexes: adsorption and mass-exchange properties // *Russ. J. Appl. Chem.* 2017. V. 90. N 6. P. 923–930. DOI: 10.1134/S1070427217060131].
- [33] Molek J., Ruanjaikaen K., Zydney A. Effect of electrostatic interactions on transmission of PEGylated proteins through charged ultrafiltration membranes // *J. Membr. Sci.* 2010. V. 353. P. 60–69. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.02.031>
- [34] Norde W., Luklema J. Why proteins prefer interfaces // *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 1991. V. 2. P. 183–202.
- [35] Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986. С. 161–176.
- [36] Михайлин Ю. А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб: Профессия, 2006. С. 348–462.