



Г. А. Браницкий, В. Н. Макагун, А. В. Бильдюкевич,
М. А. Мовчанский, Т. А. Азарова, Н. А. Белясова,
В. Г. Соколов, В. А. Тарасевич

МОДИФИКАЦИЯ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ ПОЛЫХ ВОЛОКОН ИЗ ПОЛИСУЛЬФОНА

Глубокая очистка и разделение жидкостей в биотехнологии, химической, фармацевтической и пищевой отраслях промышленности основаны на применении полупроницаемых мембран. Технический прогресс требует постоянного совершенствования существующих методов очистки с использованием мембранных технологий, расширения диапазона эксплуатационных характеристик мембран, поиска путей предотвращения их микробиологического обрастания в процессе длительной эксплуатации. Одним из быстроразвивающихся направлений мембранной технологии является создание новых типов мембранных устройств на основе полимерных полых волокон (капиллярных мембран) [1, 2]. К преимуществам мембран в виде полых волокон относятся: высокая плотность упаковки в единице объема аппарата, отсутствие застойных зон, возможность регенерации импульсной промывкой обратным потоком.

Настоящая статья посвящена исследованию влияния модифицирующих веществ неорганической и органической природы на структуру и свойства ультрафильтрационных полых волокон (ПВ) из полисульфона с целью направленного изменения их транспортных характеристик и придания им биоцидных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемый в данной работе метод формирования ПВ из растворов полисульфона в диметилацетамиде (ДМАА) разработан в Институте физико-органической химии НАН Беларуси и детально рассмотрен в работах [3, 4]. Его отличительной особенностью является «свободное прядение» нити на воздухе с подачей осадителя внутрь жидкой нити полимерного раствора, подаваемого в фильерный узел. Процесс реализуется без использования «внешней» осадительной ванны, что позволяет существенно упростить его аппаратное оформление.

В качестве модифицирующих агентов использовали: аэросил АС-300 с удельной поверхностью 300 м²/г, а также соединения серебра и бензоат полигексаметиленгуанидина (БПГМГ). Эти вещества совместимы с прядильным раствором и являются носителями биоцидной активности.

Модифицирующие агенты вводились в волокно с использованием принципиально различных методов, которые представлены в табл. 1.

Объемная модификация ПВ осуществлялась введением агентов в формовочный раствор полисульфона в ДМАА. В качестве модификаторов использовали: АС-300 с концентрацией в формовочном растворе 0,2 масс. % (табл. 1, образцы серии 2); АС-300 (1 масс. %) в сочетании с серебром (75 мг/л), которое вводилось в формовочный раствор анодным растворением металла при постоянном токе (табл. 1, образцы серии 3); БПГМГ с концентрацией 0,5 масс. % (табл. 1, образцы серии 4).

С целью образования на поверхности объемно-модифицированных ПВ серебра или его комплексов, обладающих антимикробной активностью, проводилась их дополнительная обработка в растворах разного состава (см. табл. 1):

- пропитка раствором AgNO_3 с последующим восстановлением CH_2O ;
- формирование пленочных структур осаждением на поверхность ПВ наноразмерных частиц серебра вместе с гидратированным TiO_2 из растворов полибутилтитаната;
- закрепление БПГМГ на ПВ, образующего с ионами серебра светочувствительные комплексы.

Морфологию ПВ исследовали методом растровой электронной микроскопии (сканирующий микроскоп LEO-1420). Препарирование образцов осуществляли по общепринятой методике. Сколы волокон получены с использованием жидкого азота.

Таблица 1

Модифицирующие агенты и способы их введения в ПВ

Серия	Образец	Модификаторы, вводимые в формовочный раствор	Дополнительная обработка объемно-модифицированного волокна
1*	1	—	—
2	2	АС-300	Отсутствует
	2.1	АС-300	Пропитка раствором AgNO_3 с последующей выдержкой в растворе CH_2O
3	3	АС-300, Ag^*	Отсутствует
	3.1	АС-300, Ag^*	Выдержка в растворе CH_2O
	3.2	АС-300, Ag^*	Пропитка раствором AgNO_3 с последующей выдержкой в растворе CH_2O
4	4	БПГМГ	Отсутствует
	4.1	БПГМГ	Пропитка раствором, содержащим ионы Ag^+
	4.2	БПГМГ	Поверхностное формирование пленочной структуры из Ag ($0,2—1,0 \cdot 10^{-5}$ г/см ²) и гидратированного TiO_2
	4.3	БПГМГ	Поверхностная адсорбция ионов Ag^+ с последующим фотолизом

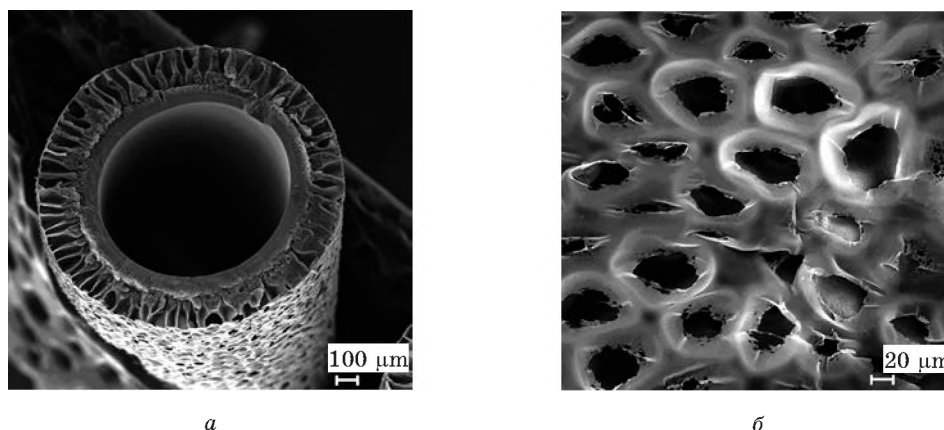
1* Исходное волокно.

Характеристики ПВ оценивали по удельной производительности (дистиллированная вода) и коэффициенту задерживания модельного раствора калибранта. Контроль производительности фильтрующих элементов производили путем измерения расхода дистиллированной воды, прошедшей через единицу поверхности образца в единицу времени при рабочем давлении 0,1 МПа. При оценке селективных свойств использовали калибровочный раствор поливинилпирролидона (ПВП) марки К-30 (Fluka, Германия) с молекулярной массой 35 000 D. Бицидная активность ПВ оценивалась по отношению к молочно-кислым бактериям *Lactococcus lactis subsp. Lactis* по методике, описанной в работе [5].

ПВ имеют внешний диаметр 1,3–1,5 мм и внутренний канал диаметром 0,9–1,0 мм и характеризуются асимметричной в поперечном сечении структурой. Типичная структура поперечного среза немодифицированного волокна представлена на рис. 1, а. Селективный слой, ответственный за транспортные характеристики мембраны, расположен в канале полого волокна. Размер структурных элементов селективного слоя равномерно возрастает с удалением от канала волокна. Однозначно определить эффективную толщину селективного слоя не представляется возможным. Толщина слоя, структурные элементы которого неразрешимы при используемых увеличениях, составляет 1–2 мкм. За селективным слоем и следующей за ним губчатой структурой имеются штифтообразные вакуоли, образующие открытые каналы на внешней поверхности волокна размером ~20–30 мкм (рис. 1, б).

На рис. 2 представлена тонкая структура поверхностей селективных слоев исходной (а) и модифицированных (б–г) мембран. Так как в проведенных экспериментах условия получения ПВ были идентичны, можно полагать, что все структурные изменения в ПВ обусловлены влиянием добавок модифицирующих агентов в формовочные растворы.

Анализ микрофотографий (см. рис. 2) позволяет сделать вывод о том, что присутствие неорганических составляющих в формовочном растворе приводит к существенным изменениям структуры поверхности селективного слоя получаемых ПВ. Внутренняя поверхность исходного ПВ (рис. 2, а) характеризуется изогнутыми и слаборазветвленными щелевидными порами. Поры практи-



а

б

Рис. 1. Структура исходного ПВ:
а — поперечный срез; б — наружная поверхность

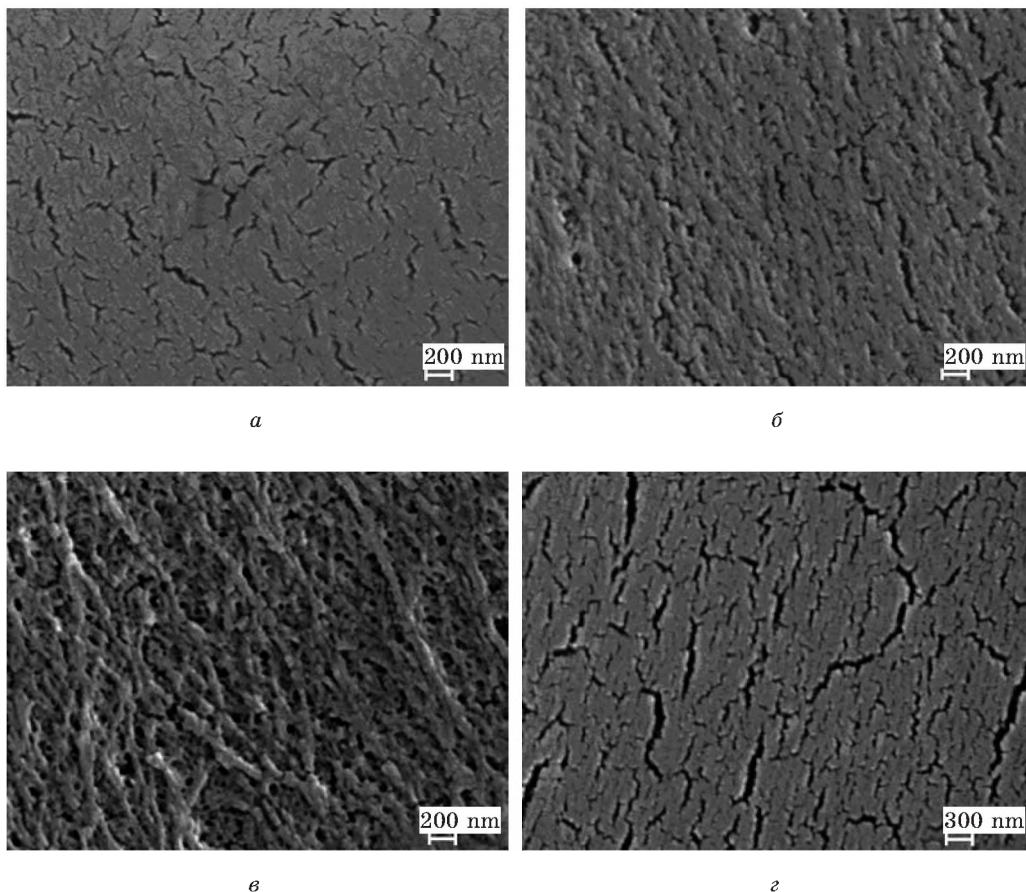


Рис. 2. Тонкая структура поверхностей селективных слоев исходного ПВ и ПВ с объемным распределением модификаторов:
a — исходный ПВ; *б* — АС-300; *в* — АС-300, серебро; *г* — бензоат полигексаметиленгуанидина

чески не имеют разветвлений и характеризуются низкой степенью ориентации. Введение наночастиц SiO_2 (образец 2, рис. 2, б) приводит к формированию более рельефной поверхности, также пронизанной щелевидными и относительно глубокими порами. Следует отметить более высокую степень ориентации неровностей и шероховатостей поверхности вдоль оси волокна. Проводя аналогию с металлами, можно предположить, что происходит дисперсное упрочнение материала.

Совместное введение в формовочный раствор наноразмерных частиц аэросила и серебра приводит к формированию еще более рельефной поверхности с мелкими, преимущественно круглыми порами (рис. 2, в). Полученный результат также может свидетельствовать в пользу происходящего дисперсного упрочнения материала ПВ.

Микрофотографии, представленные на рис. 1, б и рис. 3, иллюстрируют изменение структуры наружной поверхности волокна при введении модифици-

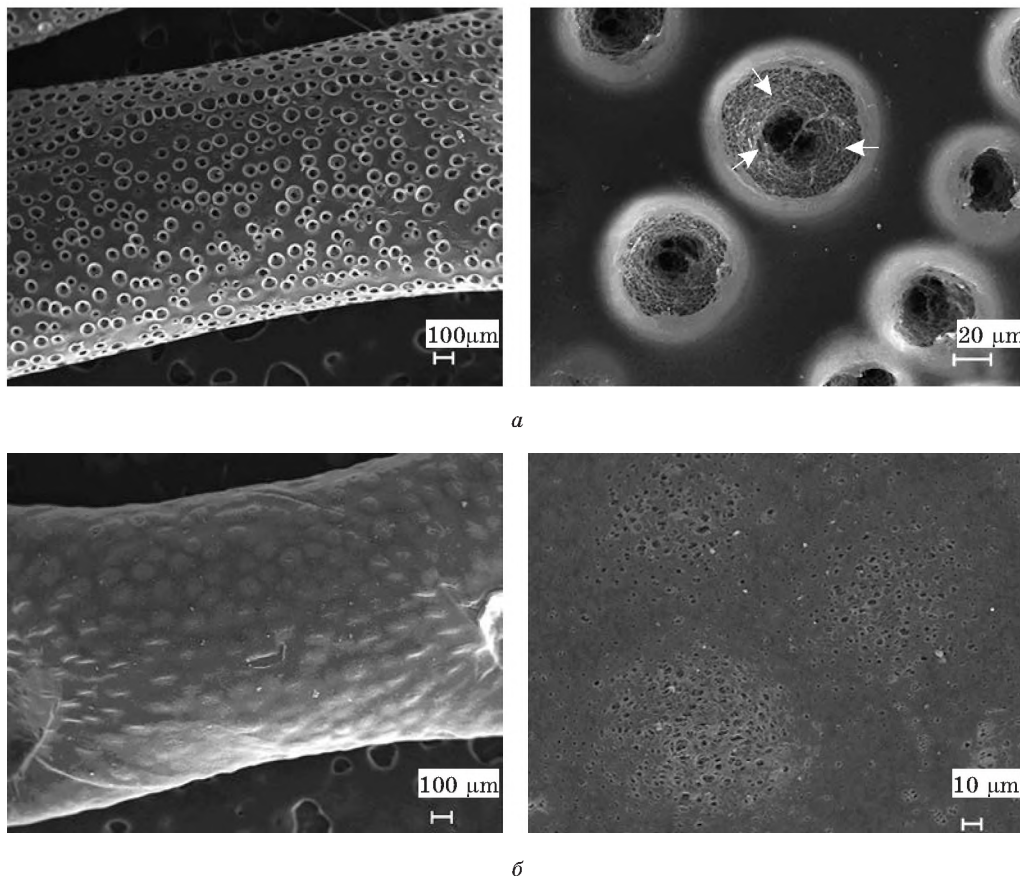


Рис. 3. Структура поверхностей ПВ с объемным распределением модификаторов:
а — бензоат полигексаметиленгуанидина; б — АС-300, Ag*

рующих агентов в формовочный раствор. Во всех рассмотренных случаях при объемном распределении модификаторов образуются волокна с плотно прилегающим поверхностным слоем регулярной структуры.

Малое объемное содержание неорганических модификаторов в формовочном растворе не позволяет обнаружить их непосредственное присутствие в материале волокна методами электронной микроскопии. Однако экспериментально доказано влияние рассматриваемых модифицирующих агентов на структуру и фильтрационные характеристики ПВ. Как следует из результатов, представленных в табл. 2, различия в структуре селективного слоя (см. рис. 2) обуславливают изменение фильтрационных характеристик исследуемых образцов.

Наиболее высокой производительностью по воде (см. табл. 2) обладают ПВ, модифицированные АС-300 и раствором ВПГМГ (образцы 2 и 4). При формировании последнего волокна в субструктуре мембраны образуются многочисленные глубокие макропоры (до 75 мкм), выходящие на поверхность (рис. 3, а), что обеспечивает снижение гидравлического сопротивления стенки ПВ.

Таблица 2

**Сравнительные характеристики ПВ
с объемным распределением модификаторов**

Образец	Модификатор	Удельная производительность мембран по воде, л/(м ² · ч)	Коэффициент задерживания мембран по ПВП К-30, %
1*	—	480	10
2	АС-300	710	20
3	АС-300, Ag*	260	60
4	БПГМГ	750	15

1* Исходное волокно.

На рис. 3, б представлена структура поверхности ПВ, модифицированного АС-300 в сочетании с серебром и имеющего минимальную производительность (см. табл. 2, образец 3). Средний размер пор на поверхности образца 3, примерно в 10 раз меньше в сравнении с образцами 2 и 4. Уменьшение размеров пор селективного слоя обеспечивает наиболее высокие значения задерживающей способности по ПВП К-30 этого образца (см. табл. 2).

Как уже отмечалось, дополнительная поверхностная модификация полых волокон на основе полисульфона в растворах, содержащих ионы Ag⁺, по методам, указанным в табл. 1, проводилась с целью придания ПВ бактерицидных свойств для предотвращения их микробиологического обрастания в процессе длительной эксплуатации. В результате проведенных экспериментальных исследований установлено (табл. 3), что более перспективным является использование волокна, для получения которого в формовочный раствор вводился только АС-300. Его последующая обработка, связанная с осаждением серебра, позволяет достичь высокой биоцидной активности при менее ощутимой потере производительности, связанной прежде всего с уменьшением микропористости мембранного слоя благодаря присутствию дисперсных осадков Ag. Структура осадков серебра на поверхности образца 2.1 (см. табл. 1), в сравнении с другими образцами данной серии, представлена на рис. 4.

Таблица 3

**Сравнительные характеристики ПВ
с поверхностно-объемным распределением модификаторов**

Образец	Модификаторы	Удельная производительность мембран по воде, л/(м ² · ч)	Коэффициент задерживания по ПВП 40 000, %	Биоцидная активность
2.1	(АС-300) + Ag ⁺ + H ₂ O	120	60	++++
3.1	(АС-300) Ag* + CH ₂ O	80	80	+
3.2	(АС-300) Ag* + Ag ⁺ + CH ₂ O	40	80	+++
4.1	БПГМГ + Ag ⁺	160	60	++
4.2	БПГМГ + Ag ⁺ + TiO ₂	70	60	++
4.3	БПГМГ + Ag + фотолиз	160	65	+++++

* Объемная модификация.

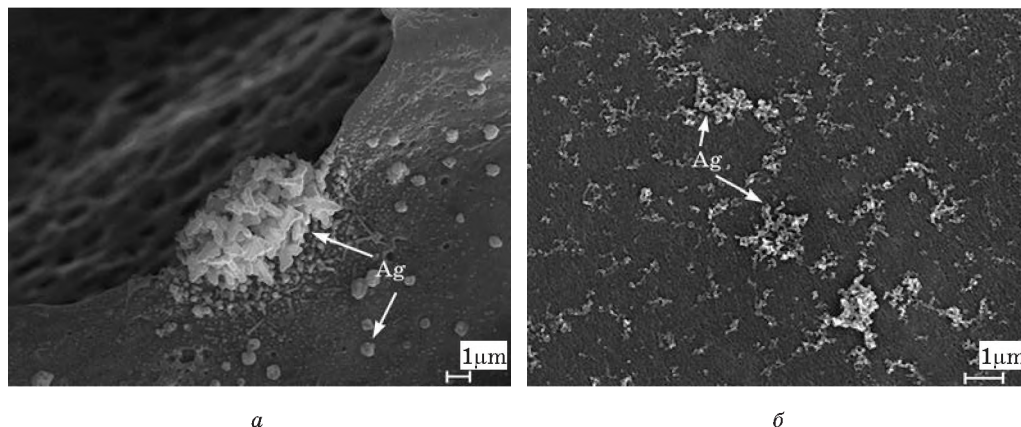


Рис. 4. Структура осадков серебра на поверхностях ПВ с объемным распределением АС-300 и последующей пропиткой раствором AgNO_3 :
а — наружная поверхность волокна; б — поверхность мембранного слоя

Следует обратить внимание на существенное увеличение задерживающей способности при приемлемой производительности для образцов 2.1; 4.1 и 4.3 (см. табл. 3). Это показывает, что данное направление модификации может позволить получить в дальнейшем ПВ с меньшим значением предела задержания относительно простым методом.

Поверхностной модификации подвергались также волокна, для получения которых в формовочный раствор вводился БПГМГ. Следует отметить, что само по себе введение данного агента в объем волокна на стадии его получения с целью придания бактерицидных свойств ПВ не является эффективным. Однако структурные особенности получаемого волокна (см. рис. 3, а), обеспечивающие высокую гидравлическую проницаемость (см. табл. 3) и облегченный доступ комплексов серебра в объем мембраны, делают перспективным его рассмотрение в качестве основы для создания бактерицидных ПВ.

Как показали проведенные исследования, фильтрующие характеристики ПВ существенно изменяются при всех исследованных способах формирования Ag -содержащих комплексов, что связано прежде всего со структурными изменениями мембранного слоя. На рис. 5 представлена структура порового пространства наружного слоя (рис. 5, а и 5, в) и селективного слоя (рис. 5, б и 5, г) волокон, полученных из формовочного раствора с БПГМГ после поверхностной модификации различными агентами (образцы 4.1 и 4.2). Под «поровым пространством» подразумевается область, обозначенная на рис. 5, а стрелками. Представленные образцы имеют одинаковую биоцидную активность, но более чем в два раза отличаются по производительности. Самую низкую производительность имеет ПВ, содержащее в модифицирующем растворе гидратированный TiO_2 (см. рис. 5, б). В этом случае поры селективного слоя практически заблокированы относительно крупными частицами серебра (см. рис. 5, г). Кроме того, присутствие TiO_2 , вероятно, способствует образованию в поровом пространстве волокна серебряных нитей дендритного

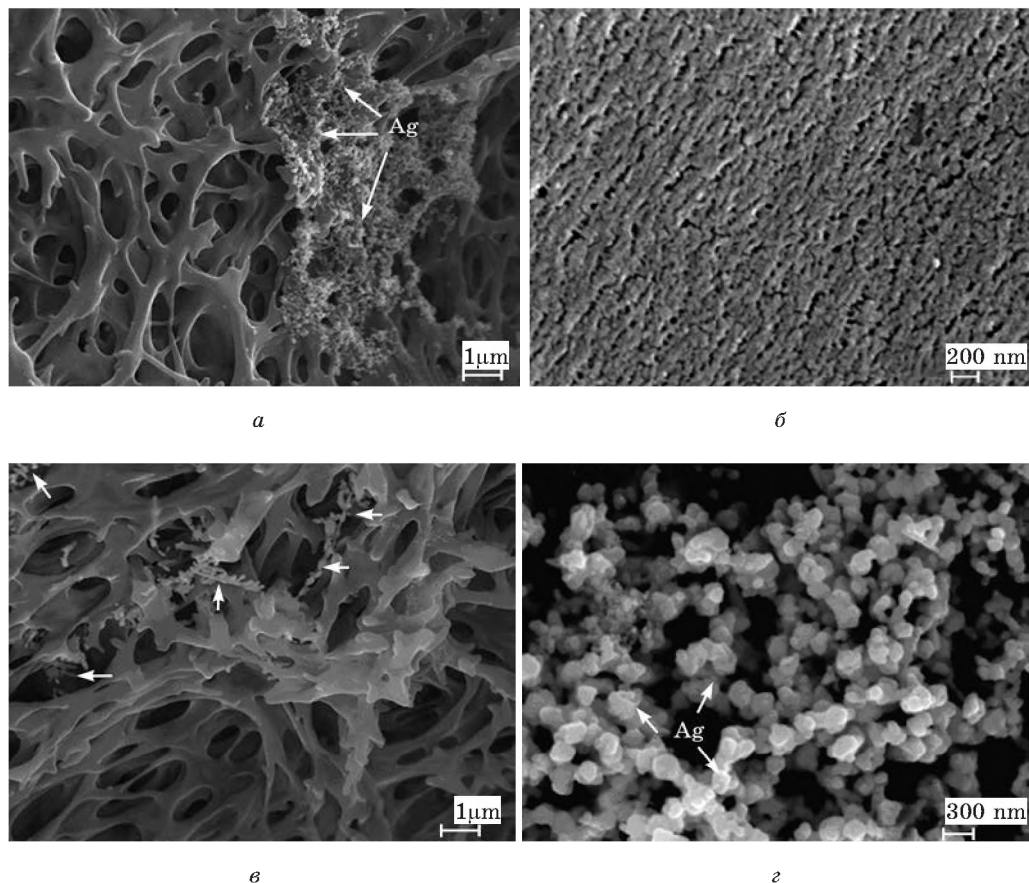


Рис. 5. Структура осадков серебра на поверхностях ПВ с бензоатом полигексаметиленгуанидина после поверхностной модификации различными агентами:

a, б — Ag^+ (образец 4.1); *в, г* — $\text{Ag}^+ + \text{TiO}_2$ (образец 4.2)

строения (см. рис. 5, *в*), которые также могут препятствовать прохождению жидкости.

Отмеченная практически одинаковая антимикробная активность образцов 4.1 и 4.2 и наблюдаемые существенные различия в их структуре, отраженные на рис. 5, позволяют сделать вывод о том, что количество серебра, осажденно на поверхности мембранного слоя, не влияет на биоцидные свойства ПВ.

Наиболее выраженными биоцидными свойствами обладает образец 4.3, полученный с использованием длительного фотохимического восстановления ионов серебра, присутствующих на поверхности волокна. Продукты фотолиза легко идентифицируются методами электронной микроскопии, имеют вид ограниченных кристаллов различной дисперсности и образуют осадки преимущественно на наружной поверхности волокна. Структура осадков и их локализация на поверхности волокна представлены на рис. 6.

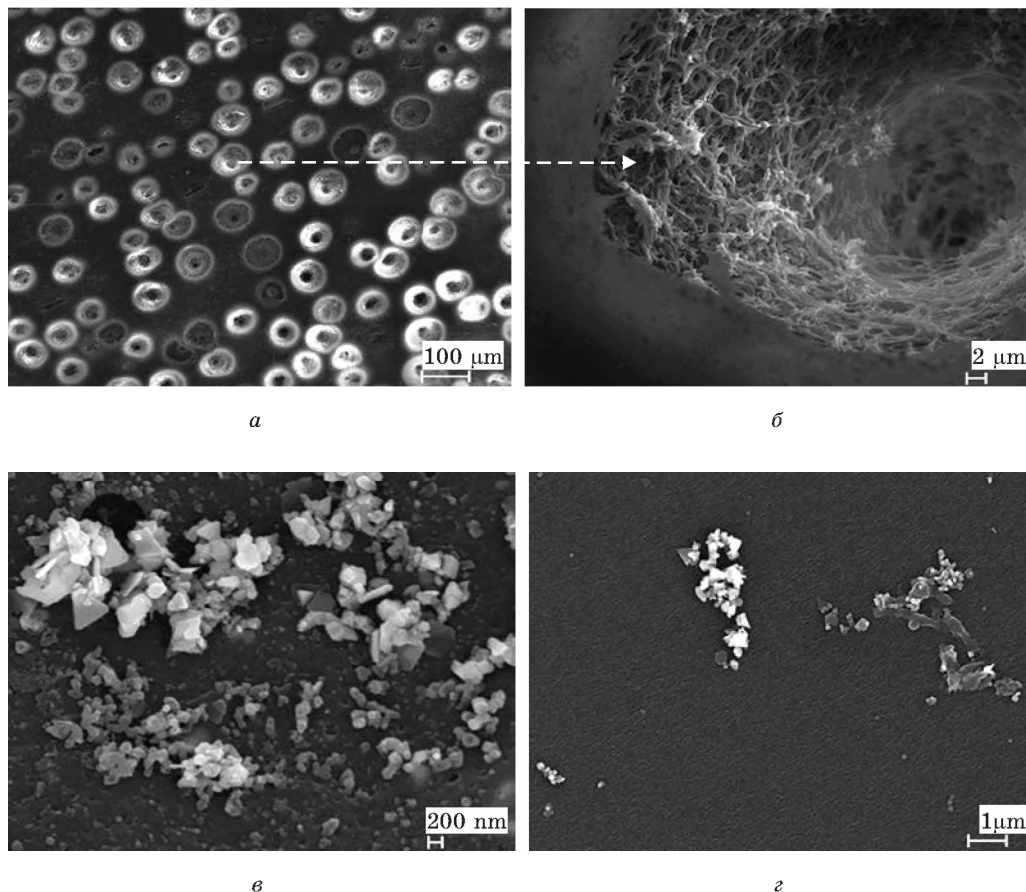


Рис. 6. Структура осадков на поверхностях ПВ с бензоатом полигексаметиленгуанидина после длительного фотохимического восстановления ионов серебра:
а—в — наружная поверхность волокна; г — поверхность селективного слоя

В работе экспериментально доказано влияние добавок АС-300, Ag и БПГМГ в формовочные растворы на структуру и фильтрационные характеристики ПВ на основе полисульфона. Установлено, что действие объемной модификации ПВ (введение модифицирующих агентов в формовочный раствор) проявляется не только в изменении структуры поверхностных слоев волокна, но и в формировании морфологических особенностей, определяющих транспортные характеристики волокна.

Показана возможность использования поверхностной модификации ПВ Ag-содержащими модификаторами с целью придания бактерицидных свойств. Показана перспективность использования волокон, для получения которых в формовочный раствор вводились как АС-300, так и БПГМГ.

Установлено, что при всех исследованных способах формирования Ag-содержащих комплексов из растворов модифицирующих веществ задерживающая

способность ПВ возрастает, что связано со структурой формируемых осадков и их локализацией на селективном слое мембраны. При этом количество серебра, осажденного на поверхности мембранного слоя, не влияет на биоцидные свойства ПВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu Y., Koops G. H., Strathmann H. // J. Membr. Sci. 2003. Vol. 223. P. 187—199.
2. Перов А. Г., Андрианов А. П., Ефремов Р. В., Козлова Ю. В. // Мембраны. 2005. Т. 25, № 1. С. 18—34.
3. Варслован Е. С., Мовчанский М. А., Бильдюкевич А. В. // Мембраны. Технология. Инструменты. 2004. Т. 9, № 2. С. 86—90.
4. Bilydukevich A. V. Novel capillary membranes for surface water treatment // Membrane technologies in water and waste water treatment: Conf. proc. Moskow, Russia, 2—4 June 2008. M., 2008. P. 350—354.
5. Антоновская Л. И., Жих А. С., Петреня И. С., Белясова Н. А. Совершенствование методов оценки антимикробных свойств материалов и изделий // Труды БГТУ. Сер. IV. Химия и технология органических веществ. Минск, 2007. Вып. XV. С. 212—215.