

ХИМИЯ

УДК 542.67:539.2:541.6

*Е. В. СКОРБ*¹, *В. Н. МАКАТУН*², член-корреспондент *А. В. БИЛЬДЮКЕВИЧ*²,
*Л. И. АНТОНОВСКАЯ*³, *Н. А. БЕЛЯСОВА*³, *Г. А. БРАНИЦКИЙ*¹, *Т. В. ПЛИСКО*²

**ПОВЕРХНОСТНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ, СТРУКТУРА
И СВОЙСТВА ПОЛОВОЛОКОННЫХ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИСУЛЬФОНА**

¹НИИ физико-химических проблем БГУ, Минск²Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск³Белорусский государственный технологический университет, Минск

Поступило 30.06.2010

Введение. Мембранные технологии широко используются в процессах очистки воды, удаления из жидкостей крупных органических молекул, коллоидных частиц, бактерий и вирусов [1–4]. Так, 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) [5; 6]. 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 работа посвящена исследованию структуры, проницаемости и биоцидных свойств полволоконных ультрафильтрационных мембран (ПВУМ) из полисульфона, модифицированных обработкой в растворах SnCl_2 (ПВУМ–Sn) и AgNO_3 (ПВУМ–Sn–Ag). К достоинствам рассматриваемых здесь ПВУМ из полисульфона относятся невысокая стоимость при изготовлении и возможность регулировать в достаточно широких пределах эксплуатационные характеристики мембран варьированием состава и соотношения компонентов базового раствора на стадии изготовления [7; 8].

Материалы и методы исследования. Используемый в данной работе метод формирования ПВУМ из растворов полисульфона в диметилаcetамиде разработан в Институте физико-органической химии НАН Беларуси и детально рассмотрен в [9; 10]. 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 хлорид олова (II), а также нитрат серебра. При модификации ПВУМ на первой стадии осуществлялась обработка исходных образцов 0,1 М раствором хлорида олова в течение 2,5 мин. С целью получения ПВУМ, обладающих антимикробной активностью, проводилась их дополнительная обработка в растворах нитрата серебра с концентрацией 0,05 % в течение 30 мин. Соотношение олова и серебра в модифицированных волокнах определяли методами атомно-эмиссионного анализа (прибор JSP Liberty RL), а также рентгенофлуоресцентной спектроскопии (RONTEC, UHV Dewar Detector, Germany).

Морфологию ПВУМ исследовали методами растровой (сканирующий микроскоп LEO-1420) и просвечивающей (микроскоп Leo-906E) электронной микроскопии. В последнем случае образцы ПВУМ помещались в полимерный гель (LR-White resin), микротомировались с помощью ультрамикротомы Ultracut UCT ultramicrotome (Leica, Германия). Полученные срезы наносились на покрытые углеродом медные сеточки. Величина удельной поверхности ПВУМ, а также средний эффективный размер пор и распределение пор по размерам были определены методом БЭТ из изотерм адсорбции азота, полученных при температуре 77 К на установке Micromeritics TriStar system (США). Перед измерением образцы (100–300 мг) выдерживали в вакууме (0,1–0,2 мБар) в течение 12 ч при 80 °С.

Важными характеристиками ультрафильтрационных мембран являются гидравлическая проницаемость (производительность) и номинальный предел молекулярно-массового задержания (НММП). За производительность мембраны принимают объем дистиллированной воды, прошедший в единицу времени через единицу рабочей поверхности испытуемого образца мембраны при давлении 0,1 МПа и температуре 25 °С. НММП представляет собой молекулярную массу глобулярного белка, который задерживается мембраной на 90 %.

Измерение удельной производительности мембран J (л/(м²·ч)) по дистиллированной воде проводили на специально изготовленном стенде, включающем шестеренчатый насос (тип DGS.68PPT, Tuthill corp.) и ячейку проточного типа, состоящую из входного и выходного капилляров и укрепленного на них образца волокна длиной 0,6 м. Рабочее давление на входе в волокно составляло 1,7 атм., на выходе 0,7 атм. Разность давлений контролировалась манометрами. Объемная подача дистиллированной воды на волокно составляла 3 л/ч. Измерения проводили выборочно для 3–5 волокон из каждой партии.

Значение удельной производительности мембран вычислялось по формуле

$$J = V / t\pi dl,$$

где V – объем жидкости, прошедший через мембрану за время t ; d – внутренний диаметр волокна; l – длина волокна.

Внутренний диаметр волокна измеряли при помощи оптического микроскопа «МОБ1-15» при 24-кратном увеличении. Цена деления шкалы объект-микрометра составляла 2,2 мкм. Измерения проводили выборочно для 2–3 волокон из каждой партии.

Для определения задерживающей способности мембран в качестве калибранта использовался водный раствор поливинилпирролидона (ПВП) марки К-30 с молекулярной массой 40000 (Fluka, Германия).

Концентрацию ПВП определяли на интерферометре ЛИР-2 по заранее построенным калибровочным кривым. Значение коэффициента задерживания R вычислялось по формуле

$$R = (1 - C_{\phi} / C_{исх}) \cdot 100 \%,$$

где C_{ϕ} – концентрация калибранта в фильтрате, г/л; $C_{исх}$ – концентрация калибранта в исходном растворе, г/л.

Исследование антимикробных свойств образцов ПВУМ осуществляли адсорбционно-титриметрическим методом [11]. Схема метода: в пробирки с 5 мл суспензии молочнокислых бактерий *L. lactis* (~ 10⁴ КОЕ/мл) вносили образцы ПВУМ (сложенные в виде гармошки, длиной 10 см) и образцы бинта ($m_8 = 0,4227$ г, $m_8 = 0,4201$ г) и инкубировали 12 ч при 30 °С, при этом клетки делились и адсорбировались на поверхности материала. Затем образцы трижды отмывали в физиологическом растворе от свободных и слабо прикрепившихся клеток, после чего к ним добавляли 5 мл физиологического раствора и оставляли на 40 мин для того, чтобы проявилось действие биоцидных веществ в составе материала, и увеличилась разница между количеством жизнеспособных клеток лактококков на единице площади поверхности образцов. Через 40 мин физиологический раствор сливали и вместо него в пробирки вносили 5 мл питательной пептонно-дрожжевой среды Tetr с низкой буферной емкостью. Инкубировали инокуляты при 30 °С в течение 5 ч. По истечении заданного времени регистрировали в пробах содержание молочной кислоты. Содержание молочной кислоты определяли методом кислотно-основного титрования. Точку

эквивалентности регистрировали по оптической плотности, измеряемой спектрофотометрическим методом. Для этого инокуляты осветляли центрифугированием (15 мин, 7000^{-1}). Затем 1,5 мл осветленной после центрифугирования надосадочной жидкости дозатором помещали в кювету спектрофотометра ($l = 10$ мм), добавляли 2–3 капли индикатора фенолфталеина, довели дистиллированной водой до метки. Кювету с анализируемой жидкостью помещали в ячейку спектрофотометра. В режиме автоматического перемешивания в кювету дозатором вносили по 20 мкл 0,05 н раствора NaOH, регистрируя значения показателей оптической плотности ($\lambda = 540$ нм). Фиксировали объем щелочи, при добавлении которого произошло изменение показателя оптической плотности. Содержание накопившейся молочной кислоты в культуральной жидкости (C) определяли по формуле

$$C = C_1(V_{11} - V_{12}) / V,$$

где C – концентрация молочной кислоты в культуральной жидкости, ммоль/л; C_1 – концентрация щелочи, ммоль/л; V_{11} – объем щелочи, затраченной на титрование анализируемой пробы, мл; V_{12} – объем щелочи, затраченной на титрование питательной среды, мл; V – объем пробы, мл.

Для оценки антимикробных свойств анализируемых материалов использовали относительный параметр (DS)

$$DS = 1 - C'_{\text{оп}} / C'_{\text{к}}$$

где $C'_{\text{оп}}$ – среднее значение концентрации молочной кислоты в культуральной жидкости опытных образцов, содержащих биоцидную добавку; $C'_{\text{к}}$ – среднее значение концентрации молочной кислоты в культуральной жидкости контрольных образцов, не содержащих биоцидную добавку.

Результаты и их обсуждение. Научный и практический интерес представляет поиск и использование дополнительных рычагов для управления пористой структурой ПВУМ и регулирования их физико-химических свойств. В частности, актуальным является придание мембранам биоцидных свойств для предотвращения их микробиологического обрастания при эксплуатации. При выборе модифицирующих агентов для ПВУМ исходили из следующих предпосылок. Хлорид олова широко используется в процессах химической металлизации [12] диэлектриков с образованием на их поверхности гидроксосоединений олова, придающих поверхности гидрофильные свойства. Предполагалось, что кроме изменения гидрофильных свойств мембран адсорбированные на поверхности ПВУМ наноразмерные частицы соединений олова могут модифицировать пористую структуру селективного слоя. Также наночастицы соединений олова способны обеспечить восстановление ионов серебра при последующей обработке поверхности мембран раствором нитрата серебра, что приведет к образованию частиц серебра, обладающих биоцидными свойствами [13–15]. ПВУМ имеют внешний диаметр 1,3–1,5 мм, внутренний канал диаметром 0,9–1,0 мм и характеризуются асимметричной структурой стенок волокна. На рис. 1 представлена тонкая структура поверхностей селективных слоев исходной (*а*) и модифицированных (*б*, *в*) мембран. Так как в проведенных экспериментах условия получения ПВУМ были идентичны, можно полагать, что все структурные изменения в ПВУМ обусловлены влиянием добавок модифицирующих агентов. Анализ микрофотографий, представленных на рис. 1, позволяет сделать вывод о том, что присутствие неорганических составляющих приводит к существенным изменениям структуры поверхности селективного слоя получаемых ПВУМ. Выдерживание ПВУМ в растворе соли олова (рис. 1, *б*) приводит к формированию более рельефной поверхности за счет осаждения гидроксосоединений олова, которые видны на электронномикроскопических снимках в виде характерного муара на поверхности ПВУМ. На следующей стадии модифицирования при выдерживании ПВУМ–Sn в растворе соли серебра действительно происходит восстановление ионов серебра, и частицы металлического серебра (размером от 3 до 12 нм) хорошо различимы на электронномикроскопической фотографии (рис. 1, *в*). Также следует отметить более четкую ориентацию структурных элементов поверхности ПВУМ–Sn–Ag. Можно предположить, что за счет восстановления серебра происходит дисперсное упрочнение материала. Соотношение осажденного олова и серебра по данным атомно-эмиссионного анализа и рентгенофлуоресцентной спектроскопии составляет 1,6 : 1.

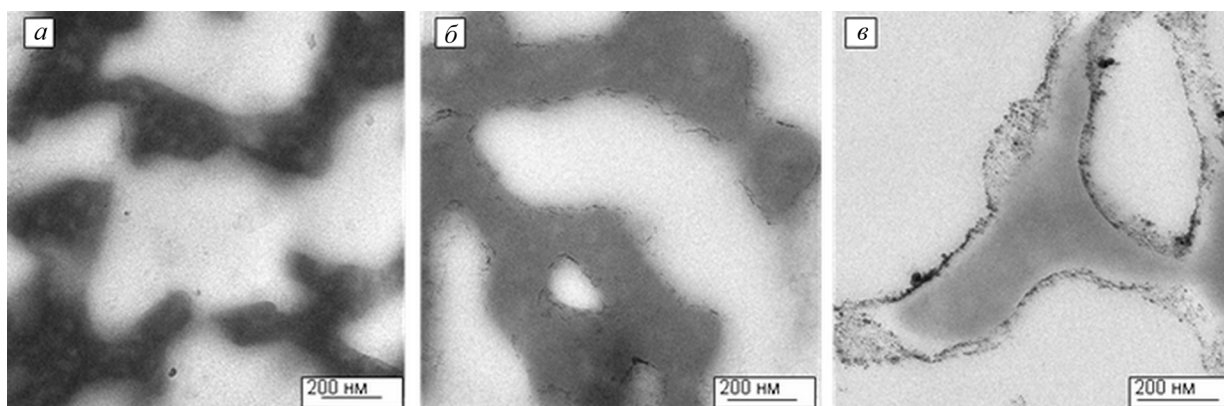


Рис. 1. Электронные микрофотографии образцов (просвечивающая электронная микроскопия): ПВУМ (а); ПВУМ–Sn (б); ПВУМ–Sn–Ag (в)

Как следует из результатов, представленных в таблице, различия в структуре ПВУМ (рис. 1) обуславливают изменение фильтрационных характеристик исследуемых образцов. Наиболее высокой удельной производительностью по воде обладают немодифицированные ПВУМ. Проведение последующих стадий модификации приводит к некоторому уменьшению производительности ПВУМ по воде и одновременно к возрастанию коэффициента задерживания. В большей степени эти изменения выражены для образца ПВУМ–Sn–Ag.

Транспортные и антимикробные свойства исследуемых образцов ПВУМ

Образец	J_0	R	Концентрация молочной кислоты в суспензиях, ммоль/л	DS	Характеристика образца
ПВУМ	170	64	5,8	0	Не обладает антимикробными свойствами
ПВУМ–Sn	150	84	4,3	0,26	Не обладает антимикробными свойствами
ПВУМ–Sn–Ag	130	86	0,5	0,88	Обладает антимикробными свойствами

Дополнительная поверхностная модификация в растворах, содержащих ионы Ag^+ , проводилась с целью придания ПВУМ бактерицидных свойств для предотвращения их микробиологического обрастания в процессе длительной эксплуатации. В результате проведенных экспериментальных исследований установлено (таблица), что, действительно, только эти образцы обладают биоцидной активностью. Предложенный параметр DS позволяет оценить во сколько раз контрольный образец менее защищен от бактериального обрастания по сравнению с опытным образцом, содержащим биоцидное вещество. Чтобы признать образец обладающим антимикробными свойствами в адсорбционно-титриметрическом методе, параметр DS должен достигать значения 0,33 и более. В случае же образца ПВУМ–Sn–Ag значение DS составляет почти 0,88.

Уменьшение же производительности ПВУМ после модифицирования может быть связано, прежде всего, с уменьшением пористости мембран из-за присутствия дисперсных осадков Ag (рис. 2). В этом случае поры мембраны частично заблокированы относительно крупными частицами серебра (рис. 1). Анализ изотерм адсорбции азота показал, что удельная поверхность образцов в случае ПВУМ и ПВУМ–Sn составляет

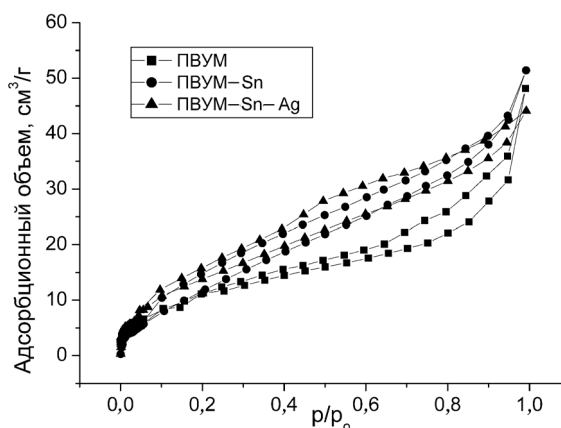


Рис. 2. Изотермы адсорбции азота для образцов ПВУМ; ПВУМ–Sn; ПВУМ–Sn–Ag

~ 60 м²/г, а в случае образца ПВУМ–Sn–Ag ~ 50 м²/г. Средний эффективный размер пор уменьшается в ряду ПВУМ, ПВУМ–Sn, ПВУМ–Sn–Ag с 4 до 2 нм.

Заключение. Таким образом, экспериментально доказано влияние модификации ПВУМ на их структуру и фильтрационные характеристики. Установлено, что введение модифицирующих агентов проявляется не только в изменении структуры селективного слоя мембраны, но и в формировании морфологических особенностей, определяющих транспортные характеристики волокон. Показана возможность использования поверхностной модификации ПВУМ серебром с целью придания бактерицидных свойств.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований.

Литература

1. Liu Y., Koops G. H., Strathmann H. // J. Membrane 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. Дытнерский Ю. И., Брыков В. П., Каграманов Г. Г. Мембранное разделение газов. М., 1991.
4. Дубяга В. П., Перепечкин Л. П., Каталевский Е. Е. Полимерные мембраны. М., 1981.
5. Resting R. E. Synthetic polymeric membranes. N. Y., 1985.
6. Браницкий Г. А., Макадун В. Н., Бильдюкевич А. В. и др. // Химические проблемы создания новых материалов и технологий / под ред. О. А. Ивашкевича. Минск, 2008. Вып. 3. С. 392–401.
7. Gancarz I., Poźniak G., Gryjak M. // Europ. Polymer J. 2000. P. 1563–1569.
8. Lesaffer G., Smet R., Lameire N. et al. // Nephrol. Dial. Transplant. 2000. Vol. 15, N 1. P. 50–57.
9. Бильдюкевич А. В. // Membrane technologies in water and waste water treatment. Conference proceeding. Moscow, Russia, 2–4 June 2008. Moscow, 2008. P. 350–354.
10. Варслан Е. С., Мовчанский М. А., Бильдюкевич А. В. // Мембраны. Технология. Инструменты. 2004. Т. 9, № 2. С. 86–90.
11. Антоновская Л. И., Жих А. С., Петреня И. С., Белясова Н. А. // Тр. БГТУ. Сер. IV. Химия и технология органических веществ. Минск, 2007. Вып. XV. С. 212–215.
12. Скорб Е. В., Антоновская Л. И., Белясова Н. А., Свиридов Д. В. // Докл. НАН Беларуси. 2007. Т. 51, № 3. С. 62–66.
13. Антоновская Л. И., Скорб Е. В., Свиридов Д. В., Белясова Н. А. // Докл. НАН Беларуси. 2008. Т. 52, № 2. С. 83–87.
14. Skorbe E. V., Antonouskaja L. I., Belyasova N. A. et al. // Appl. Catal. B: Environ. 2008. Vol. 84, N 1–2. P. 94–99.

*SKORB E. V., MAKATUN V. N., BILDUKEVICH A. V., ANTONOVSKAJA L. I., BELYASOVA N. A.,
BRANITSKI G. A., PLISKO T. V.*

skorb@bsu.by

SURFACE MODIFICATION, STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYSULFONE HOLLOW FIBER MEMBRANES

Summary

This article deals with surface modification of polysulfone hollow fiber membranes by SnCl₂ and AgNO₃ solution treatment. Modification was proved to influence the morphological structure, transport properties and biocidal properties of polysulfone membranes. It was shown that silver salts solution treatment gives an opportunity to make polysulfone membranes resistant to biofouling.