

Модифицированные микрофльтрационные полиамидные мембраны с улучшенной сорбционной способностью

**К. А. Тимакова, Ю. А. Федотов, С. А. Лепешин, А. Е. Недачин,
О. В. Прунтова, Е. С. Яворская, Ю. Т. Панов**

Исследованы модифицированные микрофльтрационные полиамидные мембраны с улучшенной сорбционной способностью. Определены сорбционная ёмкость, электрокинетический потенциал, порометрические и прочностные характеристики мембран. Оценена возможность применения полученных мембран в процессах стерилизации воды и водных растворов и концентрирования вирусов при санитарно-вирусологическом анализе.

Ключевые слова: полиамидные мембраны, микрофльтрация, объёмная модификация, поликатионы, сорбция, стерилизация, концентрирование вирусов.

This article presents the results of a study of modified polyamide microfiltration membranes for improvement their sorption capacity. Sorption capacity, electrokinetic potential, porous and strength characteristics of the membranes has been determined. Possibility of using the membranes obtained in the process of sterilization and concentration of viruses has been investigated.

Keywords: polyamide membranes, microfiltration, body modification, polycations, adsorption, sterilization, concentration of viruses.

Введение

Проблема обеспечения населения доброкачественной питьевой водой, пригодной для хозяйственно-питьевого использования и безопасной в эпидемическом отношении, является одной из приоритетных задач в системе водоснабжения страны.

В настоящее время для антимикробной обработки воды в практике водоподготовки в основном используются различные реагентные методы, основанные на действии мощных окислителей, таких как хлор, хлорпроизводные, озон, и др., в результате чего в воде образуются продукты трансформации, и, в частности, вторичные галогеносодержащие соединения, а также бензапирен, свободные радикалы и ангидриды.

Поэтому разработки исследователей направлены на создание таких методов обеззараживания, которые

были бы высокоэффективными, экономичными, и не вызывали негативных последствий для здоровья человека и водных объектов окружающей среды. По нашему мнению, наиболее полно этим требованиям отвечает технология мембранной фильтрации.

Известно, что для стерилизации растворов можно использовать нанофльтрационные (НФ), ультрафльтрационные (УФ) и микрофльтрационные (МФ) мембраны, однако НФ и УФ обладают невысокой производительностью и требуют использования больших давлений и сложного оборудования. В связи с этим, наиболее перспективными можно было бы считать микропористые мембранные фильтры, но они не всегда обладают достаточной задерживающей способностью по отношению к различным микроорганизмам [1].

Многочисленные исследования, проводимые в последние десятилетия, показали, что свойства

мембран, и в частности, электроповерхностные свойства, во многом определяют их эксплуатационные характеристики, например адсорбцию различных веществ. Ранее считалось, что задержание разнообразных загрязнений мембранами осуществляется в основном по ситовому механизму. Этот механизм предполагает функционирование при фильтрации только верхнего слоя мембраны. При смешанном сорбционно-ситовом механизме работают все слои по толщине мембраны, точнее вся поверхность, включая поверхность пор. При этом, с позиций скоростей фильтрования, сорбционно-ситовый механизм задержания предпочтительнее чисто ситового [2]. При ситовом механизме поры мембраны должны быть меньше задерживаемых частиц, при сорбционном, возможно задержание загрязнений и при их большем размере. Это дает преимущество в скорости фильтрования, и во многих случаях, значительное.

Особое место в современных мембранных технологиях занимают так называемые “заряженные мембраны”, в том числе, имеющие положительный заряд, обладающие, повышенной сорбционной способностью по отношению к отрицательно заряженным частицам и в частности к вирусам, колифагам и пирогенам, сохраняя при этом функциональные характеристики незаряженных мембран [3].

Большинство известных мембран, например, целлюлозные мембраны заряжены отрицательно. В отличие от них полиамидные мембраны заряжены положительно (при $pH \leq 7$), но величины этого заряда не всегда хватает для связывания всего количества вирусов находящихся в воде. Вирусы, как известно, при нейтральных значениях pH заряжены отрицательно, но их сорбция мембраной зависит не только от pH среды, но и от величины заряда поверхности мембраны. Одним из способов увеличения заряда мембраны является ее модификация поликатионами.

Цель данной работы — разработка способа получения МФ полиамидных мембран способных за счёт наличия положительного заряда задерживать микроорганизмы, при сохранении высокой производительности, характерной для исходных МФ мембран.

Материалы и методы исследований

На первом этапе исследований был проведён выбор модифицирующей добавки, способной обеспечить получение МФ мембраны с повышенной сорбционной способностью. Исходя из проведённого патентного исследования в качестве наиболее перспективных и доступных были выбраны сле-

дующие поликатионы: хитозан (ХТЗ) и полигексаметиленгуанидина гидрохлорид (ПГМГ).

Для определения оптимального состава мембраны были получены и исследованы образцы модифицированных МФ мембран. Получение мембран осуществляли путем растворения мембранообразующего полимера (ПА-6 или ПА-66) в муравьиной кислоте с получением формовочного раствора. Далее в формовочный раствор вводили функционализированный полимер, содержащий различные аминогруппы, в количестве 0,5 – 3,0 масс.ч. на 100 масс.ч. мембранообразующего полимера с последующим нанесением формовочного раствора на поверхность формования. Мембраны формовали путём помещения раствора полимера в осадитель. Полученные модифицированные МФ мембраны промывали и сушили.

Размеры пор мембран определяли методом точки пузырька. Метод определения точки пузырька заключается в определении минимального давления газа, необходимого для продавливания пузырька газа через поры плоской гидрофильной мембраны, пропитанной водой, или через поры гидрофобной мембраны, пропитанной спиртом (ГОСТ Р 50516-93).

Метод определения производительности мембран заключается в измерении объема воды прошедшей через плоскую мембрану в заданный промежуток времени при постоянном давлении (ГОСТ Р 50110-92).

Метод определения прочностных свойств основан на растяжении испытуемого образца с определенной скоростью при деформировании в сухом состоянии и в условиях абсорбционного равновесия с водой (ГОСТ Р 50111-92).

Результаты исследований

Исследование механических свойств образцов модифицированных мембран показало, что мембраны, модифицированные ХТЗ обладают хорошими механическими свойствами (относительное удлинение при разрыве достигает 75,2%, а разрушающее напряжение при растяжении — 5,60 МПа, тогда как у не модифицированных эти показатели — 38,2% и 4,08 МПа, соответственно).

Полученные результаты (табл. 1) показывают, что при увеличении количества ХТЗ в составе мембраны производительность постоянно снижается, достигая при 3,0 масс.% ХТЗ значения 7,2 мл/(см²·мин). При этом давление точки пузырька заметно повышается. С точки зрения оценки порометрических характеристик для мембран с эффективным средним диаметром пор 0,2 мкм оптимальными являются

Таблица 1

Влияние количества модификатора на порометрические и прочностные характеристики мембран

Содержание модификатора, масс. %	Производительность, мл/(см ² ·мин)	Давление точки пузырька, МПа	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
0	18,3	3,2	4,08	38,2
0,5 ХТЗ	15,0	3,7	5,50	56,3
0,75 ХТЗ	12,3	3,8	5,56	70,0
1,0 ХТЗ	12,8	3,8	5,60	75,2
2,0 ХТЗ	11,3	4,4	4,30	70,6
3,0 ХТЗ	7,2	4,6	4,47	47,3
0,5 ПГМГ	8,3	4,3	4,10	35,1
1,0 ПГМГ	12,1	3,8	4,80	37,0
2,0 ПГМГ	11,8	3,2	4,20	32,3

мембраны с добавками 0,75 и 1,0% ХТЗ, сочетающие достаточно высокую производительность и значение давления точки пузырька, которое может обеспечить хорошую задерживающую способность [2].

Характер изменений порометрических характеристик полиамидных мембран при модификации их ПГМГ несколько отличается от варианта с использованием ХТЗ. При увеличении содержания модифицирующего агента давление точки пузырька не увеличивается, как в случае с мембранами, модифицированными ХТЗ, а наоборот снижается. Производительность при этом повышается до значения 12,1 мл/(см²·мин) при 1,0% ПГМГ, а затем снижается. Эта разница может быть обусловлена отличием в характере взаимодействия в системах: полиамид – ХТЗ и полиамид – ПГМГ. Известно, что ХТЗ хорошо совместим с широким кругом полимерных соединений и со многими из них участвует в реакциях комплексообразования. Так в [4] показано, что ХТЗ образует комплексы с поливинилкапролактомом (ПВК) с образованием водородных связей между –С=О-группой ПВК и ОН- и NH-группами ХТЗ. По-видимому, аналогичное взаимодействие происходит и в нашем случае, когда карбонильные группы полиамида образуют водородные связи с функциональными группами ХТЗ. Можно предположить, что такое взаимодействие, а также способность ХТЗ поглощать значительное количество воды ускоряет процесс осаждения полиамида и позволяет проводить его более равномерно за счёт распределения ХТЗ по всему объёму раствора. Эти факторы приводят к получению более плотной мембраны с повышенным давлением точки пузырька. В случае ПГМГ гуанидиновая группа также должна образовывать водородную связь, как и в случае с ХТЗ. Тем более, что она является очень сильным органическим основанием, с удобным пространственным расположением атомов азота. Однако наличие гидрофобной полиметиленовой цепочки должно осложнять их

взаимодействие с полиамидом. Поэтому минимальное количество ПГМГ хорошо распределяется в матрице основного полимера и дают некоторое повышение свойств, а уже при содержании 2% — наблюдается обратная тенденция. В этой связи дальнейшие исследования проводили с образцами мембран, полученными объемной модификацией ХТЗ.

На следующем этапе исследований изучено влияние электрокинетического потенциала полиамидных МФ мембран модифицированных ХТЗ (от 0,5 до 2,0%) на их сорбционную способность (табл. 2). В качестве модельного сорбата использовали кислотный краситель — бромфеноловый синий.

Таблица 2

Влияние электрокинетического потенциала различных полиамидных мембран на сорбцию бромфенолового синего

Вид мембраны, количество модификатора	Электрокинетический потенциал, мВ	Сорбция, мг/см ²
Полиамид 66	5,2	6,0
Полиамид 6	8,4	9,1
Полиамид 6, 0,5 % ХТЗ	9,3	16,7
Полиамид 6, 1,0 % ХТЗ	16,8	24,2
Полиамид 6, 2,0 % ХТЗ	18,3	29,5

Полученные результаты свидетельствуют о совершенно определенной связи величины заряда поверхности мембраны и количества сорбируемого модельного соединения. В этой связи величину сорбции мембраны можно оценивать как по величине заряда ее поверхности, так и по величине сорбции модельных соединений, типа бромфенолового синего.

В ГУ НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А.Н. Сысина проведены исследования эффективности концентрирования бактериофага MS-2 с использованием различных мембран, в том числе стандартной мембраны, выпускаемой в ООО НПФ “Технофильтр”, а также модифицирован-

Таблица 3

Оценка эффективности сорбции бактериофага MS-2 различными мембранами

Вид мембраны и модификатора	Размер пор, мкм	Электро-кинетический потенциал, мВ	Концентрация бактериофага, БОЕ/100мл					
			10 ²		10 ³		10 ⁴	
			Сорбция, %	Элюция, %	Сорбция, %	Элюция, %	Сорбция, %	Элюция, %
Полиамид 6	0,20	8,4	96,5	88,5	94,2	51,4	92,5	58,9
Полиамид 6, 0,5% ХТЗ	0,20	9,3	100,0	95,1	98,8	91,4	95,5	85,3
Полиамид 6, 1% ХТЗ	0,20	16,8	100,0	100,0	98,8	92,3	100,0	95,8
Полиамид 6, 1% полидиметил-диаллил-аммоний хлорид	0,20	18,6	93,7	45,8	96,7	51,1	98,7	48,3
Полиамид 6, 1% ПГМГ	0,20	19,1	99,6	40,2	96,8	53,0	99,0	48,2
Трековая мембрана	0,15	—	8,9	42,8	12,3	39,0	13,1	27,8
Трековая мембрана, гемоглобин	0,15	—	38,7	19,4	25,8	20,4	41,3	19,0

Элюция — вымывании адсорбированного вещества.

Таблица 4

Исследование влияния величины сорбции бактериофага MS-2 от его концентрации

Концентрация фага в БОЕ*/10 л			Сорбция, %	
Исходная вода (10 мл)	Фильтрат	Элюат (60 мл)	Исходная мембрана	Модифицированная мембрана
3000	0	2535,3	92,3	100,0
1140	0	917	95,9	100,0
276	0	129	96,8	100,0
139	0	114	97,1	100,0
86	0	72	97,2	100,0

*БОЕ — бляшкообразующая единица, то есть наименьшее количество вируса или бактериофага, способное вызвать образование одной негативной колонии (бляшки) соответственно на однослойной культуре клеток позвоночных или на агаровой культуре бактерий.

Таблица 5

Оценка эффективности сорбции вируса полиомиелита исходной и модифицированной полиамидными мембранами

Концентрация вируса полиомиелита в ТЦД ₅₀ */мл		Сорбция, %	
Исходная мембрана	Модифицированная мембрана	исходная вода (10 л)	элюат (60 мл)
3,24·10 ³	2,47·10 ³	76,2	100,0
2,25·10 ³	2·10 ³	88,9	100,0
1,75·10 ³	1,5·10 ²	85,7	100,0
1,75·10 ³	1,25·10 ²	71,4	100,0
1,75·10 ³	1,5·10 ²	85,7	100,0

*ТЦД₅₀ — тканевая цитопатическая доза, вызывающая гибель 50% чувствительных клеток культур тканей.

ных мембран полученных в результате выполненной работы. Результаты исследования приведены в табл. 3.

Было установлено, что сорбция бактериофага возрастает при модификации мембраны ХТЗ и увеличении поверхностного заряда, так же как и в случае с индикатором бромфеноловым синим, то есть эффективность концентрирующей способности мембран можно оценивать по сорбции бромфенолового синего.

Мембраны, модифицированные ХТЗ, отличаются большей эффективностью концентрирования, чем остальные исследуемые мембраны, поэтому их применение в процессах концентрирования наиболее перспективно.

Изучена эффективность модифицированной ХТЗ микропористой полиамидной мембраны, в процессе концентрирования фага MS-2 и вируса полиомиелита в зависимости от концентрации микроорганизмов (табл. 4 и 5).

Приведенные в табл. 3 – 5 данные показывают высокую эффективность модифицированной полиамидной мембраны при концентрировании из дистиллированной воды как бактериофага, так и полиовируса. При этом установлено, что эффективность концентрирования практически не зависит от исходной концентрации бактериофага или полиовируса.

Проведена оценка эффективности разработанного способа концентрирования на различных видах

Таблица 6

Оценка эффективности выделения фага MS-2 и вируса полиомиелита из различных видов вод на модифицированной полиамидной мембране

Вид воды	Эффективность сорбции, %	
	Фага MS-2	Полиовируса
Водопроводная	99,9	99,9
Речная	100,0	100,0
Из подземных источников	98,8	99,0
Сточная	92,9	95,9

нативных вод: водопроводной, речной, из подземных источников и сточной воды (табл. 6).

Показано, что при использовании модифицированной ХТЗ мембраны эффективность сорбции и десорбции фага и вируса полиомиелита также практически не зависит от их исходной концентрации.

Таким образом, установлено, что модифицированные ХТЗ МФ полиамидные мембраны обладают достаточно высокой эффективностью в отношении концентрирования фага и вируса полиомиелита из дистиллированной, водопроводной, речной, подземной воды и даже сточной, и могут быть рекомендованы в практике санитарно-вирусологического контроля.

Заключение

Установлено, что МФ полиамидные мембраны, полученные их модификацией поликатионами, отличаются повышенной сорбционной способностью по отношению к отрицательно заряженному красителю. Показано, что мембраны, модифицированные ХТЗ обладают хорошими прочностными и померетрическими свойствами, по-видимому

вследствие равномерного распределения модификатора в объеме мембранообразующего полимера, а также за счёт образования межмолекулярных водородных связей

Установлено, что полученные мембраны обладают высокой эффективностью в процессах сорбции бактериофага и полиовируса. Показана возможность применения данных мембран в практике санитарно-вирусологического контроля.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (договор №13.G25.31.0022.)

Литература

1. Яворская Е.С. Современные направления в мембранной нанофильтрации биофармпрепаратов. Часть 1. Пути обеспечения биологической безопасности. Мембраны, 2006, № 4, с. 40 – 47.
2. Тарасов А.В., Федотов Ю.А., Лепешин С.А., Панов Ю.Т., Яворская Е.С. Модификация микрофильтрационных мембран с использованием наноматериалов с целью повышения их сорбционных способностей и для придания бактериостатических свойств. Перспективные материалы, 2011, № 11, с. 486 – 492.
3. Тарасов А.В., Федотов Ю.А., Тарасова С.А., Рахманин Ю.А., Недачин А.Е. Применение модифицированной полиамидной мембраны и фильтрующих элементов на ее основе для вирусологического контроля воды и стерилизующей фильтрации. Фармацевтические технологии и упаковка, 2006, № 3, с. 50 – 55.
4. Рашидова С.Ш., Воропаева Н.Л., Никонович Г.В. и др. Исследование структурных особенностей в полимерных системах на основе хитозана. Материалы 8 международной конференции “Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана”, Казань, 12 – 17 июня 2006 г, с. 122 – 124.

Статья поступила в редакцию 18.12.2012 г.

Тимакова Ксения Александровна — ФГБОУ ВПО “Владимирский государственный университет” имени А. Г. и Н. Г. Столетовых“, магистр техники и технологии, аспирантка. Специалист в области разработки и производства мембран. E-mail: bka_793@mail.ru.

Федотов Юрий Александрович — ООО НПП “Технофильтр” (г. Владимир), кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Специализируется в области синтеза и переработки полимеров в изделия мембранного и пленочного назначения. E-mail: ot.tf@mail.ru.

Лепешин Сергей Александрович — ФГБОУ ВПО “Владимирский государственный университет” имени А. Г. и Н. Г. Столетовых“, аспирант. Специалист в области разработки и производства мембран. E-mail: ot.tf@mail.ru.

Недачин Александр Евгеньевич — НИИ Экологии человека и гигиены окружающей среды им. А.Н. Сысина РАМН (Москва), кандидат медицинских наук, заведующий лабораторией санитарной микробиологии и паразитологии. Специалист в области диагностики санитарно-эпидемиологического состояния водных объектов. E-mail: Sysin@elnet.msk.ru

Прунтова Ольга Владиславовна — ФГБУ ВНИИЗЖ, доктор биологических наук, профессор. Специалист по разработке способов контроля вирусного и бактериального загрязнения различных объектов. E-mail: pruntova@arriah.ru.

Яворская Елена Сергеевна — ОАО “НИИМедполимер” (г. Москва), научный сотрудник. Специалист по контролю порометрических характеристик мембран. E-mail: medis-filtr@mail.ru.

Панов Юрий Терентьевич — ФГБОУ ВПО “Владимирский государственный университет” имени А. Г. и Н. Г. Столетовых”, доктор технических наук, профессор, декан факультета химии и экологии. Специалист в области переработки высокомолекулярных соединений. E-mail: tpp_vlgu@mail.ru.