
ОСНОВНЫЕ ПОДХОДЫ К МОДИФИЦИРОВАНИЮ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Г.С. Жданов, Н.К. Китаева, Е.А. Баннова, Л.В. Миняйло

ГНЦ РФ “Физико-энергетический институт им. А.И. Лейпунского”, Обнинск

Обоснованы основные подходы к модифицированию микрофильтрационных трековых мембран из полиэтилентерефталата. Изучена возможность использования кремнийорганических полимеров для придания трековым мембранам гидрофобных свойств. Определены оптимальные условия и параметры нанесения и стабилизации модифицирующего покрытия. Исследовано изменение при модифицировании адсорбирующей способности, проницаемости по воздуху и воде, электроповерхностных свойств трековых мембран. Исследована прививочная полимеризация метакриловой кислоты из ее водных растворов на радиационно-окисленную трековую мембрану, определены оптимальные параметры и условия модифицирования. Выбраны оптимальная температура процесса и условия предварительного γ -облучения. Изучено влияние поровой структуры трековой мембраны на процесс прививочной полимеризации. Разработаны способы модифицирования трековых мембран полимерами медицинского назначения. Определены оптимальные параметры модифицирования. Показано, что модифицирование приводит к значительному снижению адсорбции красителя на трековых мембранах.

Ключевые слова: трековая мембрана, модифицирование, кремнийорганические соединения, радиационно-прививочная полимеризация, полимеры медицинского назначения, интерполимерный комплекс.

The fundamental methods of approach to modification of microfiltering track membranes from polyethylene terephthalate are proved. The possibility of use organosilicon compounds for giving track membranes hydrophobic properties is investigated. The optimum conditions and parameters of creation of a modifying covering are determined. The change of adsorption properties, permeability by air and water, electrosuperficial properties of modifying track membranes is investigated. Graft polymerization of a metacrylic acid on track membranes irradiated by Co-60 γ -rays in the air is investigated. The optimum parameters and conditions of modification are determined. The influence structure of pores track membranes on graft polymerization is investigated. The methods of modifying track membranes by polymers of medical purpose are developed. The optimum parameters of modification are determined. It is shown, that the modification allowed to significant decrease the dye adsorption on the track membranes.

Key words: track membrane, modification, organosilicon compound, radiation-chemical graft polymerization, polymers of medical purpose, interpolymeric complex compounds.

Введение

В настоящее время для микро- и ультрафильтрации применяются, в основном, импортные мембранные материалы, высокая стоимость которых ограничивает их широкое использование. Для микрофильтрационных процессов в биотехнологии, медицине, микробиологии и вирусологии и др. перспективно применение трековых мембран (ТМ) [1,2]. Однако “абсолютные” микрофильтрационные мембраны должны обладать комплексом свойств: высокая производительность и селективность, гидрофильность или гидрофобность, ионселективность, гемосовместимость, бактерицидность, стерилизующая способность, высокая термо- и химическая

стойкость и др. Химическое модифицирование дает принципиальную возможность регулировать свойства ТМ и позволит существенно расширить сферы их использования. Модифицирование предполагается проводить двумя основными способами.

Прививочная полимеризация активных мономеров

Одним из современных методов модифицирования полимеров, в том числе и полимерных мембран, является плазмохимическая обработка [3, 4]. Важная особенность такого способа модифицирования состоит в том, что изменениям подвергается, как правило, только очень тонкий

приповерхностный слой. С этим связан и основной недостаток метода – “эффект старения”, то есть восстановление свойств модифицированного материала со временем. Вероятно поэтому процессы плазмохимического модифицирования до сих пор не нашли широкого практического применения.

Высокая степень кристалличности полиэтилентерефталата (ПЭТФ), незначительное набухание в большинстве органических растворителей, низкая скорость диффузии инициаторов и другие особенности обуславливают большие трудности при его химическом модифицировании. В связи с этим наиболее перспективным методом модифицирования является радиационно-химическая прививочная полимеризация [5,6]. Основанием такого выбора является высокая радиационная стойкость ПЭТФ, сохранение или незначительное изменение важных эксплуатационных, в том числе прочностных, характеристик в процессе облучения. Полученные в результате такого модифицирования мембраны обладают функциональными свойствами привитых полимеров способных к дальнейшему модифицированию путем полимераналогичных превращений или образования интерполимерных комплексов. Проведение облучения в воздушной среде на γ -установке позволяет избежать создания специального оборудования для облучения и разделить во времени стадии облучения и собственно прививочной полимеризации, так как образующиеся при облучении центры иницирования прививочной полимеризации стабильны во времени. Материалом для модифицирования может служить как ТМ, так и исходная ПЭТФ пленка. При этом получают ТМ с разными свойствами.

Несмотря на то, что радиационная прививочная полимеризация на твердые полимерные матрицы хорошо изучена, в литературе имеются отрывочные сведения о модифицировании ТМ [6-9].

Создание на поверхности трековой мембраны полимерной пленки

Известны разные способы формирования поверхностного слоя на поверхности пористой мембраны: межфазная поликонденсация реакционно-способных мономеров; нанесение полимера или форполимера из разбавленного рас-

творителя с последующим высушиванием или отверждением [10]. Последний способ является наиболее простым и распространенным способом модифицирования. К модифицируемому полимеру предъявляются следующие требования: в растворителе не должна набухать и растворяться мембрана; сформированная полимерная пленка должна иметь высокую адгезию, исключающую ее отслаивание при последующей эксплуатации мембраны; сохранение порового пространства мембраны.

Экспериментальные результаты

В работе использовали ТМ с размером пор 0,4 мкм, полученные реакторным методом из пленки ПЭТФ толщиной 10-12 мкм [11].

Трековые мембраны с гидрофобными свойствами

Радиационно-прививочную полимеризацию гексафторпропилена проводили из газовой фазы “прямым методом” на γ -установке ^{60}Co . Двухстороннее модифицирование ПЭТФ пленки, дальнейшее ее облучение и “травление” позволило получить поры с внутренним диаметром – 0,3 мкм, внешним диаметром – 0,05-0,1 мкм. Несмотря на перспективность такого способа модифицирования в дальнейшем от исследований в этом направлении отказались, так как максимальная степень прививки составила 3% при давлении 1 атм и дозе облучения порядка 300 кГр.

Ряд гидрофобизирующих полимерных модификаторов ограничен тем, что фторсодержащие полимеры обладают низкой адгезией к различным поверхностям. В связи с этим перспективным способом гидрофобизации является использование кремнийорганических соединений разного состава [12]. Существенно важным обстоятельством при этом является способность кремнийорганических соединений не закрывать, а выстилать поры, создавая на их поверхности тончайшую водонепроницаемую пленку. Использовали кремнийорганические жидкости серии “Пента” (производство фирмы ООО “Пента-91”, г. Москва).

Модифицирование осуществляли погружением ТМ в раствор кремнийорганического соединений (ГФоб) соответствующей концентрации, выдерживанием и последующей сушкой

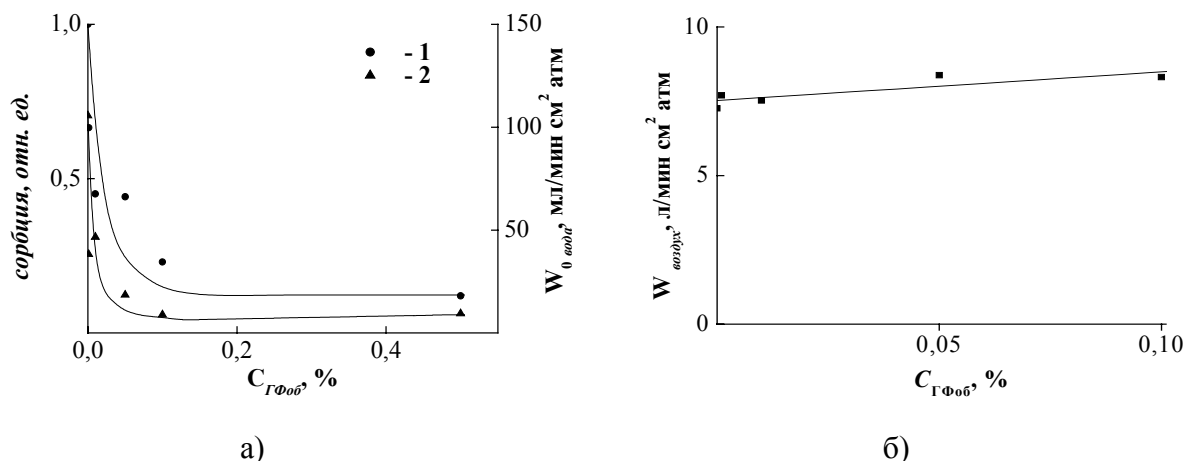


Рис. 1. Зависимость сорбции родамина (а, 1), проницаемости по воде (а, 2) и проницаемости по воздуху (б) от концентрации ГФоб в растворе

при комнатной температуре для удаления растворителя и в сушильном шкафу для “закрепления” модифицирующей пленки. Для оценки сорбционной емкости ТМ в качестве модели использовали полифункциональное соединение – краситель родамин 6Ж. Сорбцию родамина 6Ж проводили в стационарных условиях. Концентрацию родамина в растворе и в мембране измеряли спектрофотометрически на “Specord M-400”.

На рис. 1 (а) представлена зависимость изменения сорбционной емкости ТМ (кривая 1) и проницаемости по воде (кривая 2) от концентрации ГФоб. Как и следовало ожидать, с увеличением концентрации модификатора в растворе уменьшается адсорбирующая способность ТМ, что связано с образованием на поверхности мембраны гидрофобного слоя, который также приводит к уменьшению проницаемости модифицированной мембраны по воде. При этом проницаемость ТМ по воздуху при модифици-

ровании не меняется, что связано с сохранением порового пространства мембраны (рис. 1 б).

В табл. 1 представлены результаты электрокинетических исследований (ξ – электрокинетический потенциал, σ – плотность поверхностного заряда) исходных и модифицированных ТМ.

Видно, что исходная ТМ отрицательно заряжена и при модифицировании наблюдается уменьшение электрокинетического потенциала и отрицательного значения плотности поверхностного заряда ТМ. Для сравнения в табл. 1 приведены электроповерхностные характеристики гидрофобных мембран – из полипропилена (ПП) и политетрафторэтилена (ПТФЭ), которые подтверждают, что уменьшение адсорбирующей способности модифицированных ТМ по сравнению с исходными связано с гидрофобизированием их поверхностных свойств.

Предлагаемый способ модифицирования ТМ кремнийорганическими соединениями при-

Таблица 1. Результаты электрокинетических исследований ТМ

Тип мембраны	$C_{ГФ}$, об. %	ξ , мВ	$\sigma \cdot 10^{-3}$, Кл/м ²
ТМ – исходная	–	26.6	-6.45
ТМ – модифицированная	0.01	10.76	-2.51
ТМ – модифицированная	0.5	11.9	-2.79
ПП ($d_{пор} = 0,2$ мкм) [13]	–	1.01	-2.33
ПТФЭ ($d_{пор} = 0,2$ мкм) [13]	–	1.58	-3.69

водит к гидрофобизированию поверхности ТМ и к уменьшению их адсорбирующей способности.

Прививочная полимеризация метакриловой кислоты

Отработана лабораторная методика прививочной полимеризации метакриловой кислоты (МАК) на предварительно γ -облученную на воздухе ТМ и выбраны оптимальные параметры модифицирования – доза предварительного облучения, концентрация МАК, концентрация иона переходного металла, температура процесса.

Результаты микроскопических исследований ТМ с привитой полиметакриловой кислотой (ПМАК) показали, что прививочная полимеризация протекает только на поверхности мембраны и не затрагивает поры мембраны даже при степенях прививки ПМАК 20-25%.

На рис. 2 представлены зависимости влияния количества привитой ПМАК – степени прививки ($\Delta P_{\text{ПМАК}}$) на основные эксплуатационные характеристики ТМ.

Отличительной особенностью ТМ является полная определенность их поровой структуры, что делает ТМ практически идеальной моделью для изучения особенностей процесса прививочной полимеризации на пористую подложку.

Исследовали влияние размера пор ТМ с близкой пористостью и количества пор (пористости) ТМ с одинаковым размером пор на процесс образования пероксидных центров при γ -облучении и на процесс прививочной полимеризации.

В результате выполненных исследований определены оптимальные параметры и условия модифицирования, и выявлены особенности прививочной полимеризации на пористые системы, что позволяет прогнозировать процесс модифицирования микрофильтрационных мембран.

Интерполимерные комплексы на основе привитой полиметакриловой кислоты

Возможность использования мембранных устройств в медицине определяется, главным образом, биологической совместимостью мембранных фильтров с живым организмом, в том числе с кровью. Одним из путей создания мате-

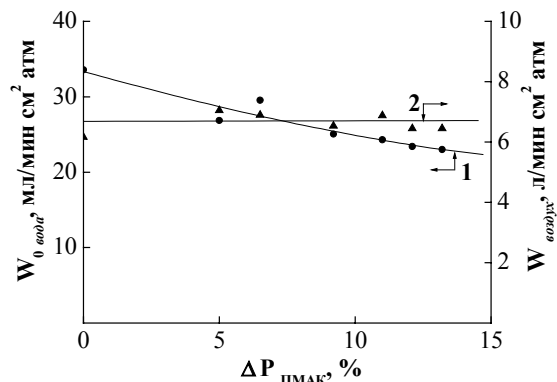


Рис. 2. Зависимость проницаемости по воде (1) и проницаемости по воздуху (2) от степени прививки ПМАК.

риалов с пониженной сорбционной емкостью к белкам и ферментам является использование соединений, препятствующих адсорбции, например, полимеров медицинского назначения [14]. В ряде случаев для увеличения стабильности модифицирования полимерами используют “посредник”. Ранее был разработан способ модифицирования ТМ полимерами медицинского назначения с использованием в качестве “посредника” полиэтиленimina [13]. В результате такого модифицирования образуется лабильный интерполимерный комплекс.

Поликарбоновые кислоты при взаимодействии с химически комплементарными полимерами образуют интерполимерные комплексы с набором новых коллоидно-химических свойств, при этом свойства комплексом отличаются от свойств исходных полимеров, и их устойчивость зависит от условий образования [15]. В качестве полимеров способных образовывать интерполимерные комплексы с ПМАК были выбраны полиэтиленгликоль (ПЭГ) и поливинилпирролидон (ПВП), как наиболее доступные и изученные системы. Введение в мембрану ПЭГ или ПВП приводит к изменению сорбционной емкости ТМ (рис. 3).

Полимераналогичные превращения привитой полиметакриловой кислоты

Основными способами бактериологической стерилизации питьевой воды с целью удаление микробов, бактерий и др. микроорганизмов являются хлорирование, ультрафиолетовое облучение, озонирование.

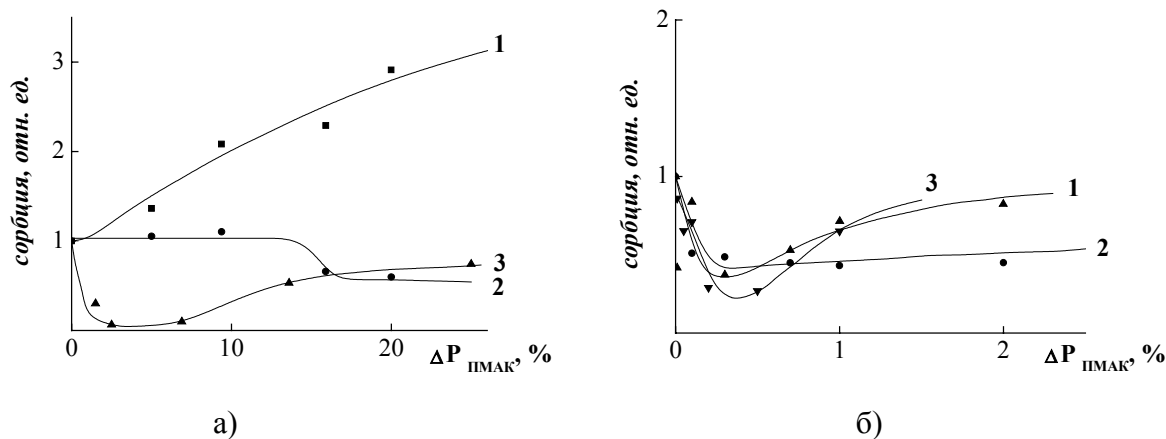


Рис. 3. а) Зависимость относительной сорбционной емкости ТМ от концентрации привитой ПМАК (1), обработанной 0,1% растворами ПЭГ-4000 (2) и ПВП (3)
 б) Зависимость относительной сорбционной емкости ТМ от концентрации в растворе ПЭГ-4000 (1), ПЭГ-6000 (2) и ПВП (3)

Известно о применении фильтрующих материалов с антимикробным действием для обеззараживания пресной воды, загрязненной патогенной флорой. Наиболее популярные на сегодняшний день фильтры, в том числе бытовые, обладают бактерицидным действием, то есть обладают способностью подавлять жизнедеятельность микроорганизмов или ограничивать их развитие. С этой целью в фильтр (мембрану) вводят разного типа покрытия, содержащие антимикробные препараты.

Наиболее широкое сегодня распространение в фильтрах для очистки питьевой воды получили бактерицидные покрытия на основе ионов серебра и меди. Основным требованием к таким покрытиям является прочность и стабильность связи с мембраной во время эксплуатации мембраны. Поэтому необходимо химически закрепить антибактериальные вещества на поверхности мембраны (координационной, ионной или ковалентной связью), то есть у мембраны должны присутствовать активные группы, способные вступать в реакции полимераналогичных превращений. Наиболее распространенным способом иммобилизации ионов металлов на мембране является введение карбоксильных или гидроксильных групп. С этой целью ТМ модифицировали привитой ПМАК, благодаря которой удалось химически "закрепить" на ТМ ионы серебра и создать ТМ обладающие бактерицидных (бактериостатическими) свойствами.

Выводы

1. Представлены основные подходы и экспериментальные результаты изменения поверхностных свойств ТМ с сохранением их поровой структуры.

2. Модифицирование ТМ кремнийорганическими соединениями приводит к уменьшению сорбционной емкости ТМ.

3. Модифицирование ТМ с привитой ПМАК ПЭГ и ПВП приводит к изменению сорбционной емкости ТМ.

4. Разработана методика создания серебро-содержащих ТМ, обладающих бактерицидными свойствами.

Литература

1. Мчедlishvili Б.В., Флеров Г.Н. Ядерные фильтры: новый класс микрофильтрационных мембран в прецизионном разделении коллоидных растворов // Жур. ВХО им. Д.И. Менделеева. 1987. Т. 32. № 6. с. 641-647.
2. Брок Т. Мембранная фильтрация. М.: Мир. 1987.
3. Гильман А.Б. Воздействие низкотемпературной плазмы как эффективный метод модификации поверхности полимерных материалов. // Химия высоких энергий. 2003. Т. 37. № 1. с. 20-26.
4. Сергеев А.В. Модификация трековых мембран дифторидом ксенона. Дис. канд. хим. наук. М.. 2002.
5. Кабанов В.Я., Кудрявцев Вал. Н. Модифицирование полимеров путем радиационной прививочной полимеризации (современное состояние, тенденция развития) // Химия высоких энергий. 2003. Т. 37. № 1. с. 3-7.
6. Житарюк Н.И. Радиационно-химическая прививочная полимеризация на полиэтилентерефталат-

- ных ядерных мембранах. Свойства привитых полимеров. Дис. канд. хим. наук. Дубна, 1988.
7. *Штанько Н.И.* Получение и свойства полимерных трековых мембран, модифицированных радиационной прививочной полимеризацией. Дис... канд. хим. наук. М., 1998.
 8. *Кочкодан В.М., Брык М.Т.* привитая полимеризация акриловой кислоты на поверхности полиэтилентерефталатных ядерных фильтров // Доклады АН УССР. 1986. № 8Б. с. 29-31.
 9. *Тищенко Г.А., Калюжная Л.М., Боярчук Ю.М. и др.* Радиационная модификация ядерных фильтров N-винилпирролидоном // Высокомолекулярные соединения. 1991. Т. 33А. № 10. с. 2144-2150.
 10. *Кестинг Р.Е.* Синтетические полимерные мембраны. М.: Химия. 1991.
 11. *Фурсов Б.И.* Разработка мембранных технологий и перспективы производства изделий на их основе в ГНЦ РФ-ФЭИ // Конверсия в машиностроении. 2001. Т. 46. № 3. с.63-71.
 12. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия. 1977. Т. 1.
 13. *Митрофанова Н.В.* Поверхностные свойства трековых мембран, модифицированных водорастворимыми полимерами. Дис... канд. хим. наук. М. 2003.
 14. *Хохлова Т.Д., Мчедlishvili Б.В.* Адсорбция белков на трековых полиэтилентерефталатных мембранах, модифицированных γ -аминопропилтриэтоксисиланом // Коллоидный журнал. 1996. Т. 58. № 6. с. 846-848.
 15. *Кириш Ю.Э.* Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды: Синтез и физико-химические свойства. М.: Наука. 1998.