

УДК 541.64

© 1991 г. Г. А. Тищенко, Л. М. Калюжная, Ю. М. Боярчук,
 Н. И. Афанакина, Г. А. Кичигина, Д. П. Кирюхин,
 Л. К. Шатаева, В. И. Гольданский

РАДИАЦИОННАЯ МОДИФИКАЦИЯ ЯДЕРНЫХ ФИЛЬТРОВ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ

Исследовано влияние условий модификации ядерных фильтров N-ванилпирролидоном на морфологию ПЭТФ, топохимию прививки (на внешней поверхности или внутри пор фильтров), пористость и гидратацию фильтров, их гидродинамическую и диффузионную проницаемость по отношению к растворам белков. Прививка происходит не только по фильтрующей поверхности, но и по внутренней поверхности пор. Найдены оптимальные условия модификации фильтров, при которых наблюдается увеличение гидрофильтрости их поверхности при значительном сохранении пористости и фильтрующей способности по отношению к растворам белков.

Химическая модификация является эффективным способом направленного изменения селективных свойств мембран за счет введения на поверхность пор соединений различной природы: гидрофильтральных, гидрофобных или ионогенных [1–3]. Для проведения химической модификации в настоящее время используют различные методы: низкотемпературное плазменное воздействие [4], радикальную полимеризацию под действием как химических инициаторов, так и γ -или электронного облучения [5, 6]. При этом независимо от способа инициирования главной трудностью при химической модификации пористых полимерных мембран является сохранение их исходной пористости.

Ядерные фильтры (ЯФ) получили широкое распространение в качестве микрофильтрационных мембран для отделения вирусов и коллоидных растворов [7]. Вместе с тем относительно невысокая гидрофильтрость поверхности ЯФ ограничивает их использование для очистки смесей, содержащих липофильные компоненты. Известны попытки гидрофобизации поверхности ЯФ при привитой полимеризации стирола [2], либо гидрофилизации при привитой полимеризации метакриловой кислоты [1]. В обоих случаях отмечали сильное сужение входного отверстия пор, так как полимеризация проходила в основном на фильтрующей поверхности ЯФ. Наблюдали также неоднородную прививку полимера в виде наростов из-за неравномерного распределения активных центров (перекисных и гидронекислых групп), возникающих при температурной активации поверхности ЯФ.

Цель настоящей работы – изучение влияния условий химической модификации ЯФ путем прививки N-ванилпирролидона (ВП) к их поверхности под действием радиационного облучения на однородность распределения поливанилпирролидона (ПВП) по поверхности ЯФ и изменение их свойств (морфологии, пористости, гидрофильтрости, диффузионной проницаемости и производительности по отношению к водным растворам белков).

В работе использовали ЯФ, полученные на основе лавсановой пленки (~ 10 мкм) в ОИЯИ (Дубна) известным способом [8]. Номинальный диаметр пор 0,5 мкм. Пористость, определенная по стандарту США для мембранных фильтров [9], составляла $24\pm2\%$.

Прививку ВП на ЯФ осуществляли под действием γ -излучения ^{60}Co . Процесс прививки проводили, изменяя условия подготовки образцов. В серии А (табл. 1, образцы 1–3) ЯФ предварительно помещали в 80%-ный раствор ВП в пиридине на

Таблица 1

Характеристика ядерных фильтров, модифицированных N-винилпирролидоном

Серия	Образец, №	Доза облучения, Мрад	Привес ПВП, мг/г	Толщина ЯФ, мкм		Степень гидратации, %
				сухой	гидратированной	
A	1	3,5	4	8	8,3	7
	2	7	8	9	9	13
	3	12	20	9	9	18
Б	4	3,5	73	9	9,5	5
	5	7	200	10	10	4
	6	20	480	18	19	8
	7	7	1880	34	38	7
B	8	25	25	9	12	4
Исходный ЯФ		0	0	8	8	0

Примечание. Относительная ошибка определения привеса ПВП и степени гидратации весовым методом не превышала 3%.

48 ч, затем высушивали до воздушно-сухого состояния и проводили прививку адсорбированного ВП под действием γ -излучения. В серии Б (образцы 4–7) ЯФ также выдерживали в 80%-ном растворе ВП в пиридине, как в серии А, но облучение проводили в исходном растворе. В серии В ЯФ сначала активировали γ -излучением на воздухе и затем помещали в 100%-ный ВП на 2 ч при 70°.

Степень прививки ВП определяли по разнице веса образца до и после прививки и промывки водой до отсутствия гомополимера в промывной воде. Полному удалению гомополимера контролировали методом УФ-спектроскопии. Толщину ЯФ в сухом и гидратированном состоянии измеряли на оптиметре вертикальном ИКВ-3. Степень гидратации определяли весовым методом.

Изменение гидрофильтрации модифицированных ЯФ определяли классическим сорбционным методом [10]. Измерения по сорбции паров гептана проводили в вакуумной установке с кварцевым пружинным весами МАК-Бена с чувствительностью спирали ~1 мг/мм (погрешность 0,01%) в интервале активности паров сорбата 0–0,9. Ампулы с гептаном помещали в отдельный термостат и при изменении температуры происходило дозированное поступление паров гептана в установку с образцами ЯФ. Растижение кварцевой пружины при увеличении веса образца определяли с помощью катетометра КМ-6 с точностью $\pm 0,015$ мм. Изотермы паров гептана на ЯФ строили в координатах: t – равновесная концентрация сорбата в образце (мг/г) – p/p^0 – относительное давление паров. Для оценки удельного объема таких крупнопористых образцов, какими являются ЯФ, использовали уравнение [11]

$$W = av,$$

где a – число молей сорбата, максимально поглощенного 1 г сорбента (определяется по изотерме сорбции при $p/p^0=1$), v – парциальный объем сорбата.

Характеристика модифицированных ЯФ представлена в табл. 1. Для растровой электронной микроскопии образцы ЯФ помещали в жидкий азот, делали излом, наносили слой золота толщиной 10 нм. Склоны ЯФ наблюдали в растровом электронном микроскопе ISM JEOL-35 при 20 кВ. Увеличение 5000.

Распределение привитого ПВП по глубине ЯФ определяли с помощью ИК-спектроскопии по МНПВО [12], используя отношение интенсивностей полос 1680 см^{-1} (валентные колебания C=O-группы ПВП) и 1725 см^{-1} (валентные колебания C=O-группы ПЭТФ) (рис. 1). Отношение величин I_{1680} и I_{1725} для модифицированных ЯФ пропорционально количеству пирролидоновых циклов и сложно-эфирных связей ПЭТФ может рассматриваться как относительное содержание ПВП, представленное в условных единицах. Для получения спектров использовали элементы из Ge ($\varphi=45^\circ$), KRS-5 ($\varphi=55^\circ$) и KRS-5 ($\varphi=45^\circ$). Подобный подбор элементов позволил получить спектры с разной глубиной проникновения. Точное значение этой величины зависит от материала, геометрии элемента и коэффициента преломления исследуемого материала в соответствующей области ИК-спектра, который в данном случае оценивали по косвенным данным. Поэтому можно указать лишь интервалы значений глубины проникновения: 0,3–1 мкм для первого элемента; 0,5–1 мкм для второго и 2–4 мкм для третьего. Относительная ошибка определения отношения I_{1680}/I_{1725} не превышала 10% в области высоких содержаний ПВП и достигала 20% в области малых привесов ПВП.

Производительность модифицированных ЯФ в сравнении с исходными по отношению к водным растворам белков исследовали в мембранный ячейке ФК-01-200 с тангенциальным движением жидкости над мембраной (диаметр рабочего диска

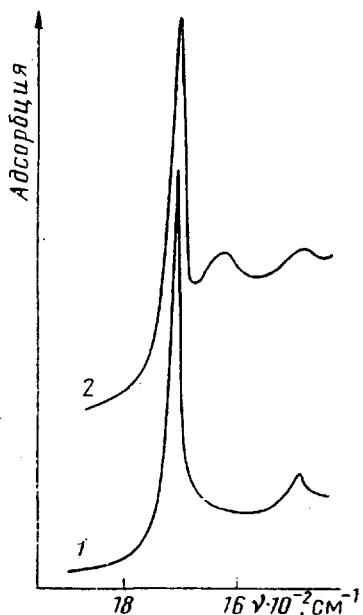


Рис. 1. ИК-спектры МНПВО ядерных фильтров до (1) и после (2) прививки N-винилпирролидона. Элемент Ge
($\varphi = 45^\circ$)

мембранны 5,7 см). В экспериментах использовали водный раствор α -лактальбумина ($M=1,4 \cdot 10^4$, концентрация раствора 1 мг/см³), предварительно профильтрованный через мембрану Миллипор 0,22 мкм. Калибровку насоса проводили по скорости фильтрации воды через немодифицированный ЯФ в режиме тангенциального и тупикового потока. В опытах по фильтрации раствора белка через ЯФ режим работы насоса соответствовал избыточному давлению 0,5 атм при тупиковой фильтрации. Результаты опытов выражали в виде зависимости $Q(V)$, где Q – производительность, V – объем профильтрованного раствора.

Диффузионную проницаемость ЯФ по отношению к гемоглобину (ГБ, $M=6,8 \cdot 10^4$) исследовали в двухкамерной ячейке с объемом камер 50 см³ при отсутствии перепада давления в камерах. Диаметр диска мембранны 2 см. В ресурсную камеру вносили раствор ГБ (концентрация 1 мг/см³) в 0,1 м. фосфатном буферном растворе pH=7,2; в приемную камеру – тот же буферный раствор, не содержащий белка. Измерение концентрации ГБ в приемной камере в течение эксперимента проводили при 280 нм с помощью блок-системы (фармация). Стационарную проницаемость ЯФ для ГБ определяли по формуле [13]

$$P = \frac{I}{c^0}(t - \tau),$$

где I – диффузионный поток белка, c^0 – начальная концентрация ГБ в ресурсной камере, l – толщина мембранны в гидратированном состоянии, t – время задержки.

Равновесную сорбцию ГБ на модифицированных ЯФ исследовали в статических условиях. Для этого мембранны размером 1,5×3,5 см выдерживали в контакте с 5 мл раствора ГБ (концентрация раствора – 0,04 мг/см³, pH=7,2) в течение 2 сут. Количество адсорбированного белка рассчитывали по разнице концентраций ГБ в исходном и равновесном растворе.

Использованный метод химической модификации поверхности ЯФ (в отличие от химических методов инициирования) дает возможность варьировать количество прививаемого соединения не только путем увеличения дозы облучения, но и за счет предварительной подготовки образца и условий проведения процесса.

Модифицированные образцы серий А и В визуально не отличаются от исходного ЯФ, тогда как образцы серии Б, облученные в растворе ВП, теряют прозрачность, с увеличением дозы облучения все больше сжимаются и становятся хрупкими. На рис. 2 представлены микрофотографии модифицированных ЯФ. Видно, что прививка ПВП не приводит к изменению характера пористой структуры ЯФ, толщина мембранны практически не меняется, если γ -облучение проводится по схемам А или В. В этих случаях привес невелик, контракция ПЭТФ-пленки минимальна – толщина модифицированных ЯФ увеличивается на 1 мкм в сухом состоянии. Если же прививка ПВП осуществляется в растворе (схема Б), то с ростом

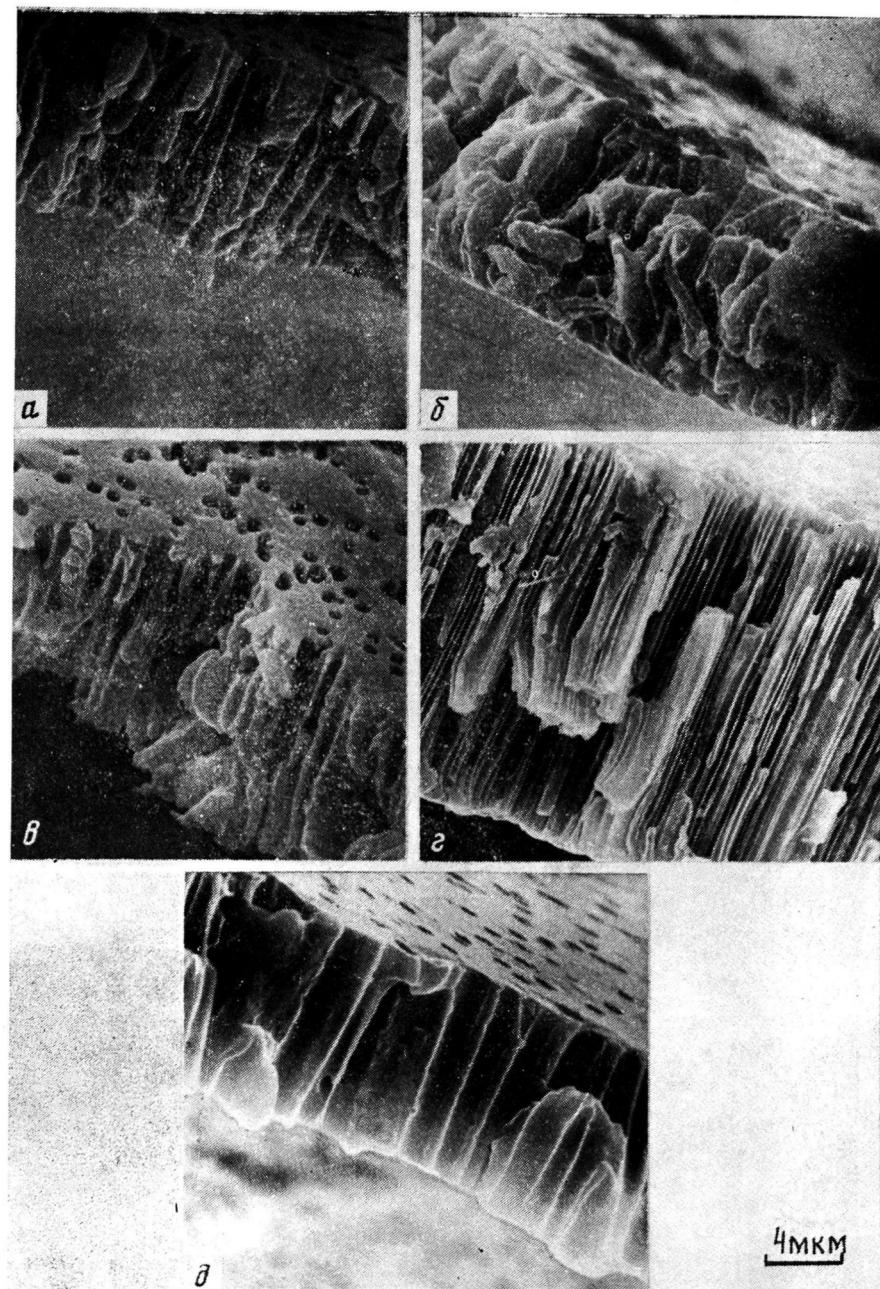


Рис. 2. Микрофотографии ядерных фильтров, модифицированных N-винилпирролидоном. Исходный ЯФ (а), образцы А-3 (б), Б-5 (в), В-8 (г), Б-7 (д)

дозы облучения значительно увеличивается привес, толщина ЯФ и наблюдается контракция пленки (рис. 2, б, г). Повышение температуры в ходе процесса до 70° приводит к реорганизации первоначальной пористой структуры ЯФ. В модифицированных таким образом ЯФ (рис. 2, г) обнаруживаются многочисленные цилиндрические поры значительно меньшего диаметра, чем в исходном ЯФ. Можно предположить, что γ -облучение ЯФ в растворе ВП в пиридине и при повышенной температуре приводит к значительным структурным изменениям самой ПЭТФ-пленки.

Сопоставление геометрических размеров модифицированных ЯФ в сухом и гидратированном состоянии с их степенью гидратации позволяет сделать вывод о разном распределении привитого полимера на поверхно-

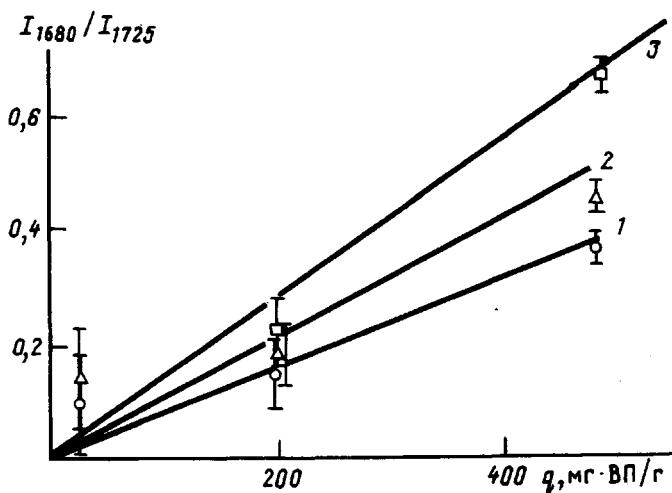


Рис. 3. Зависимость отношения интенсивностей полос 1680 и 1725 см⁻¹ от привеса q ПВП в модифицированных ЯФ для глубин проникновения 0,3–1 (1), 0,5–1 (2) и 2–4 мкм (3)

стях двух типов: на фильтрующей плоскости мембранны и на внутренней поверхности цилиндрических пор. Суммарная внутренняя поверхность пор исследуемых ЯФ составляет ~80% от общей удельной поверхности мембранны. В серии образцов А толщина мембранны в сухом и гидратированном состоянии одинакова, в то время как степень гидратации растет пропорционально увеличению дозы облучения и достигает значительной величины (18%). В серии образцов В степень гидратации ЯФ невелика (4%), в то время как толщина сухой ЯФ увеличивается при ее гидратации от 9 до 12 мкм. На этом основании можно сделать вывод о том, что в первом случае основная масса привитого полимера распределяется по поверхности пор ЯФ, а во втором случае прививка ПВП происходит преимущественно на фильтрующей поверхности ЯФ. В серии образцов Б ПВП распределяется не только на обоих типах поверхности ЯФ, но и полимеризуется между полимерными цепями полиэтиленгликолтерефталата, возможно, образуя взаимопроникающие сетки. Это предположение подтверждается тем, что при значительном увеличении привеса от 3 до 188% наблюдается постоянство степени гидратации и толщина ЯФ увеличивается в >3 раз. Об этом же свидетельствуют результаты исследования модифицированных ЯФ серии Б методом МНПВО, который позволяет получить ИК-спектры поверхности мембранны при различной глубине проникновения (рис. 3).

Таблица 2

Пористость и проницаемость ядерных фильтров, модифицированных N-винилпирролидоном

Образец, №	Пористость, %	Удельный объем пор по адсорбции гептана, см ³ /г	Производительность по раствору α -лактальбумина, мл/мин·см ²	Равновесная емкость сорбции ГБ, мг/г	Коэффициент диффузионной проницаемости ГБ $P \cdot 10^7$, см ² /с
1	—	—	—	0,21±0,01	1,1±0,1
2	21	—	2,3±0,1	—	1,0±0,1
3	—	0,010	—	3,50±0,17	1,0±0,1
4	19	—	3,1±0,1	4,40±0,22	0,8±0,1
5	—	0,014	—	3,40±0,16	0,8±0,1
6	—	—	—	1,30±0,06	1,1±0,1
7	—	—	—	1,40±0,07	1,5±0,2
8	19	—	3,0±0,1	—	1,0±0,1
ЯФ	24	0,0224	3,2±0,1	0	1,0±0,1

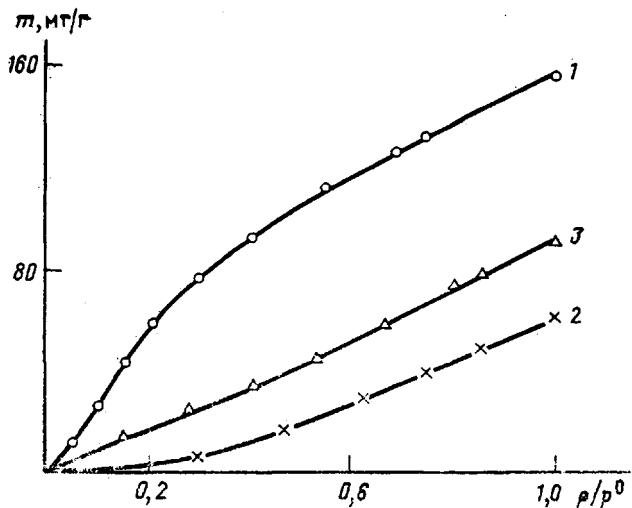


Рис. 4. Изотермы адсорбции гептана на исходном (1) и модифицированном (2, 3) ЯФ. Образцы Б-5 (2) и А-3 (3)

Зависимость относительного содержания привитого ПВП от привеса для образцов Б-4 и Б-6 показывает, что модификация ЯФ прошла не только по внешней поверхности ЯФ, но и по внутренней поверхности пор. При этом наблюдаемые различия между полученными зависимостями при разных глубинах проникновения однозначно указывают на то, что относительное содержание ПВП на поверхности мембранны существенно меньше, чем в ее глубине. Это наблюдение позволяет утверждать, что в образцах серии Б распределение ПВП происходит главным образом на внутренней поверхности цилиндрических пор. Такой тип химической модификации должен повлиять на селективные и фильтрующие свойства ЯФ. Представленные в табл. 2 результаты показывают, что на модифицированных ЯФ сорбируется ГБ, в то время как на исходном ЯФ сорбции ГБ не происходит. В серии образцов А емкость сорбции ЯФ по отношению к ГБ увеличивается с ростом привеса ПВП и степенью гидратации, в серии образцов Б наблюдается обратная зависимость. Это, по-видимому, связано со стерическими затруднениями как в устьях пор, так и с уменьшением диаметра пор ЯФ (образцы Б-6 и Б-7). Вместе с тем фильтрующая способность модифицированных ЯФ, измеренная по раствору α -лактальбумина, изменяется незначительно.

Изменение гидрофильности ЯФ подтверждается также данными по измерению удельного объема пор по адсорбции гептана (рис. 4). Максимальная адсорбция гептана наблюдается на исходном ЯФ, а на мембранах, модифицированных ПВП, адсорбция гептана уменьшается, что коррелирует с увеличением степени их гидрофильности. Обращает на себя внимание тот факт, что пористость модифицированных ЯФ, определенная стандартным методом, меньше пористости исходной ЯФ на 3–5% (табл. 2), в то время как пористость, определенная методом адсорбции гептана, ниже в 2 раза. Это различие, по-видимому, связано с присутствием адсорбированной и прочно связанный с ПВП в порах ЯФ паров воды.

Авторы статьи выражают глубокую признательность Б. В. Мchedlishvili за предоставление стандартных образцов ЯФ для исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кочкодан В. М., Брык М. Т., Мchedlishvili Б. В., Житорюк Н. И. // Укр. хим. журн. 1987. Т. 53. № 1. С. 100.
2. Кочкодан В. М., Брык М. Т. // Докл. АН УССР. Б. 1986. № 8. С. 29.
3. Кочкодан В. М., Брык М. Т., Цапюк Е. А. // Хим. технология. 1987. № 1. С. 45.
4. Дытнерский Ю. И., Дмитриев А. А., Мchedlishvili Б. В. // Коллоид. журн. 1982. № 6. С. 1166.

5. Zhennan W. U., Xuewei G. E., Juan L. U. // Desalination. 1988. V. 62. P. 107.
6. Jun Qian, Zhili Xu. // Fushe yanjiu fushe gongyi xueba. 1988. V. 5. № 1. P. 55.
7. Мчедлишвили Б. В., Флеров Г. П. // ЖВХО им. Менделеева. 1987. Т. 32. № 6. С. 641.
8. Флеров Г. Н. // Вестн. АН СССР. 1984. № 4. С. 35.
9. Брок Т. Мембранный фильтрация. М., 1987. 462 с.
10. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Киселева А. В., Дерягина В. П. М., 1973. 485 с.
11. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М., 1978. С. 498.
12. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения. М., 1970.
13. Crank J. The Mathematics of Diffusion. 2nd ed. Oxford, 1975. P. 105.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
13.12.90

G. A. Tishchenko, L. M. Kalyuzhnaya, Yu. M. Boyarchuk, N. I. Afanakina,
G. A. Kichigina, D. P. Kiryukhin, L. K. Shataeva, V. I. Gol'danskii

**RADIATION-INDUCED MODIFICATION OF NUCLEAR FILTRES WITH
N-VINYLPYRROLIDONE**

S u m m a r y

Influence of conditions of modification of nuclear filters with N-vinylpyrrolidone on morphology of PETP, topochemistry of grafting (on external surface or inside filters pores), porosity and hydration of filters, their hydrodynamic and diffusional permeability towards proteins solutions has been studied. Grafting is shown to proceed not only on the filtrating surface, but also on the pores internal surface. The optimal conditions of modification of filters are found when the wetting capacity of their surface is increased, while the porosity and filtrating capacity towards proteins solutions remain.