

МОДИФІКАЦІЯ АЦЕТАТЦЕЛЮЛОЗНИХ МЕМБРАН ПОЛІГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНІДИНХЛОРИДОМ ТА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ

Розроблено метод формування ацетатцелюлозних мембран із бактерицидними властивостями шляхом введення в них біоцидного полімерного препарату полігексаметиленгуанідинхлориду. Досліджено вплив різних кількостей ПГМГ-хлориду, введених у формувальний розчин, на розділювальні характеристики та бактерицидні властивості отриманих мембран. Показано, що збільшення концентрації біоцидної добавки в формувальному розчині до 3 мас. % зменшує продуктивність та збільшує коефіцієнт затримки мембран. Зшивання ПГМГ-хлориду з матеріалом мембрани посилює ці ефекти. Встановлено, що мембрани, сформовані з розчину, який містив 3 % ПГМГ-хлориду, характеризуються 100 %-ою бактерицидністю протягом 33 діб.

Вступ

Мембранні технології широко застосовують у процесах водопідготовки, харчовій та фармацевтичній промисловості [1]. Загальною проблемою при експлуатації мембранних установок є біообростання мембрани, що спричиняє її руйнування,

зменшення проникності за рахунок блокування пор та вторинне забруднення очищеної води продуктами метаболізму.

Найбільше використання в баромембранних процесах дістали ацетатцелюлозні мембрани. Однак, попри досить високі мембранні властивості, ацетатцелюлозні мембрани дуже чутливі до тер-

мічної, хімічної та біологічної деструкції. Щоб її уникнути, мембрани необхідно експлуатувати за невисоких температур та в діапазоні рН між 4 та 6,5. Біологічної деструкції в процесі експлуатації можна запобігти хлоруванням розділюваного розчину та використанням хімічно стійкіших мембран, наприклад мембран із сумішей АЦ-ТАЦ [2]. Більш повного запобігання біозабруднення та біодеструкції можна досягти модифікуванням полімеру бактерицидними агентами, що, наприклад, містять групи четвертинного амонію. В цьому аспекті значний інтерес становлять солі полігексаметиленгуанідину (ПГМГ) [3], які мають сильну бактерицидну дію щодо багатьох мікроорганізмів. За рахунок полімерної природи солі ПГМГ не мають інгаляційної токсичності, що в сукупності з простотою синтезу та доступністю початкових речовин дає змогу використовувати його в тих сферах діяльності людини, де потрібен антимікробний захист, зокрема, при очищенні та знезараженні води.

Бактерицидна дія солей ПГМГ аналогічна дії інших катіонних бактерицидних речовин [4, 5]: оскільки поверхня бактеріальних клітин заряджена негативно при значенні рН фізіологічного розчину, а катіонні дезінфектанти за такого ж рН заряджені позитивно, то вони адсорбуються на стінках клітини завдяки електростатичній взаємодії. Проникаючи в клітину, препарат викликає блокуючу дію на обмінну функцію ферментів, пригнічує дихальну систему. Така дія препарату, нарівні з руйнуванням стінок клітини, призводить до загибелі мікроорганізму.

У зв'язку з викладеним вище метою цієї праці є розробка методу формування ацетатцелюлозних мембран із бактерицидними властивостями шляхом введення в них ПГМГ-хлориду та дослідження розділювальних характеристик одержаних мембран.

Матеріали і методи

Для формування мембран використовували суміш ацетатів целюлози з середньою молекулярною масою 254 000 (виробництва ЗАО «Владипор», м. Володимир, Росія). Як бактерицидну добавку використовували біоцидний препарат полігексаметиленгуанідинхлорид (ПГМГ-хлорид) з молекулярною масою 5000, а як розчинник - диметилсульфоксид (ДМСО).

Для визначення коефіцієнта затримання мембран використовували поліетиленгліколі (ПЕГ) з ММ 3000, 6000, 20 000, 35 000 (фірма «LOBA FEIN-CHEMIE», Австрія).

Визначення бактерицидної активності мембран

Для дослідження дезінфікуючої та бактерицидної активності використаних сполук щодо грам-негативних бактерій використовували штами бактерій Української колекції мікроорганізмів (УКМ),

зокрема: *Escherichia coli* BE, *Escherichia coli* HB 101, *Escherichia coli*.

Бактерицидну активність сформованих мембран визначали фільтруванням суспензії добових тест-культур у фізіологічному розчині крізь досліджувану мембрану. Фільтрування проводили в установці непроточного типу при перемішуванні розчину об'ємом 0,1 дм³ і площі мембрани 26,4 · 10⁻⁴ м². Робочі параметри: ΔP = 0,15 МПа, T = 298 К. Культуру вирощували на середовищі МПА (Serva) та вносили у фізіологічний розчин із концентрацією 10²–10⁶ клітин/л. 10 мл суспензії фільтрували крізь досліджувану мембрану до сухого залишку. Контролем була мембрана, сформована без додавання ПГМГ-хлориду. Після фільтрування мембрани інкубували на середовищі Ендо (Fluka) при 301 К протягом доби.

Бактерицидну активність мембран визначали через 1, 10 та 33 доби після їх формування. Ефективність бактерицидної дії мембран, сформованих із додаванням ПГМГ-хлориду, визначали за кількістю колонієутворювальних (КУО) одиниць, розраховуючи їх життєздатність за формулою:

$$C = \lg \frac{N_t}{N_{tk}},$$

де N_t – кількість бактерій, що вижили після дезінфіканту, N_{tk} – кількість бактерій у контролі за той самий проміжок часу. Ефективність препаратів оцінювали за такою шкалою:

Значення C, КУО	Кількість клітин, що загинули, %
від -2,0 до -2,9	99,0
від -3,0 до -3,9	99,9
від -4,0 до -4,9	99,99
від -5,0 до -5,9	99,999
від -6,0 та менше	> 99,999

Експериментальна частина

Мембрани формували методом інверсії фаз [2, 6, 7]. Концентрація полімеру в розчині становила 15 %. Бактерицидний препарат вводили безпосередньо в формувальний розчин, його концентрацію змінювали від 0,5 до 3 % (табл. 1).

Формування мембран проводили в такій послідовності: 1) введення у розчинник необхідної кількості ПГМГ-хлориду; 2) розчинення полімеру; 3) вакуумне фільтрування розчину полімеру; 4) полив розчину полімеру на скло за допомогою

Таблиця 1. Склад розчинів для формування ацетатцелюлозних мембран; розчинник - ДМСО

Зразки мембран	Концентрація полімеру, мас. %	Концентрація ПГМГ-хлориду, мас. %
M1	15	0
M2	15	0,5
M3	15	1
M4	15	2
M5	15	3

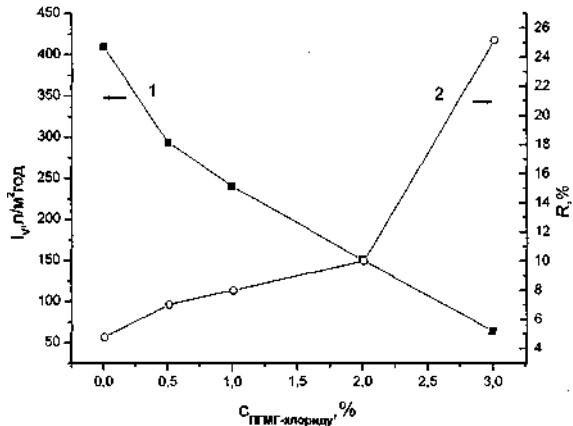


Рис. 1. Залежність величини об'ємного потоку води (J_v , л/м² год) крізь ацетатцелюлозні мембрани (крива 1) та коефіцієнта затримки ПЕГ-35 000 (R , %) (крива 2) від концентрації ПГМГ-хлориду в формувальному розчині; $\Delta P = 0,15$ МПа

формувального ножа (товщина шару розчину полімеру на склі - 0,3 мм); 5) часткове випаровування розчинника з поверхні полімерного розчину протягом 3 хвилин; 6) занурення скла з шаром полімерного розчину в осаджувальну ванну на 5 хвилин при $T = 293$ К. Як осаджувач використовували дистильовану воду; 7) термічна обробка сформованої мембрани в термообробній осаджувальній ванні протягом 10 хвилин при 323 К.

Досліджували вплив кількості введеного ПГМГ-хлориду на характеристики отриманих мембран: об'ємний потік води крізь мембрану (рис. 1, крива 1) та коефіцієнт затримання ПЕГ-35 000 (рис. 1, крива 2).

Як бачимо з рис. 1, зі збільшенням концентрації ПГМГ-хлориду зменшується об'ємний потік води та збільшується коефіцієнт затримки ацетатцелюлозних мембран. Це засвідчує, що наявність

ПГМГ-хлориду в формувальному розчині призводить до формування мембран з більш тонкопористою структурою.

Оскільки ПГМГ-хлорид є водорозчинним олігомером, то його десорбцію досліджували як у процесах формування, так і експлуатації мембран із використанням спектрофотометричного методу, який ґрунтується на зміні кольору комплексу ПГМГ-хлориду з барвником еозином - Н від оранжевого до інтенсивно малинового кольору при $pH = 3,5$. Дані результатів цих визначень представлено в табл. 2.

Також досліджували десорбцію ПГМГ-хлориду в динамічних та стаціонарних умовах (динамічні умови - фільтрування дистильованої води крізь мембрану площею $26,4 \cdot 10^{-4}$ м² при $\Delta P = 0,15$, стаціонарні умови - знаходження мембрани таких самих параметрів протягом певного часу в непроточній воді). В динамічних умовах протягом 7 діб періодично відбирали та аналізували проби води, профільтрованої крізь мембрану. В цьому випадку бактерицидних речовин у воді не було виявлено. В стаціонарних умовах через 33 доби витримування у воді мембрани, сформованої з розчину, що містив 3 % ПГМГ-хлориду, виявлено 0,04 мг/л ПГМГ-хлориду, що становить приблизно 0,032 мас. % від вмісту ПГМГ-хлориду в мембрані площею $26,4 \cdot 10^{-4}$ м² (маса мембрани - 89,9 мг).

Як бачимо з даних табл. 3, бактерицидна активність ацетатцелюлозних мембран зростає зі збільшенням у них кількості ПГМГ-хлориду. Найвищу бактерицидність має мембрана М5, яка характеризується 100 %-ою бактерицидністю. Розчин, з якого сформована ця мембрана, містив 3 % ПГМГ-хлориду відносно до 100 г 15 %-го розчину полімеру.

Дослідження впливу часу десорбції ПГМГ-хлориду на бактерицидні властивості мембран

Таблиця 2. Десорбція ПГМГ-хлориду в процесі формування мембран

Зразки мембран	Початковий вміст ПГМГ-хлориду в мембрані, мг	Концентрація ПГМГ-хлориду в осаджувальній ванні, мг/л	Концентрація ПГМГ-хлориду в термообробній ванні, мг/л
М1	0	0	0
М2	125	9,56	0,35
М3	250	18,14	0,63
М4	500	42,50	0,88
М5	750	34,87	1,12

Таблиця 3. Дослідження бактерицидної активності ацетатцелюлозних мембран, модифікованих ПГМГ-хлоридом

Зразок мембрани	Ріст бактерій			Бактерицидність, %
	Escherichia coli BE	Escherichia coli HB 101	Escherichia coli	
Контроль (М1)	++++	+++	+++	0
М2	+	+	+	99
М3	+	-	+	99,9
М4	+	-	+	99,9
М5	-	-	-	100

Примітка: в таблиці наведено зведені дані, після висіву культур на чашках Петрі; «-» - ріст мікроорганізмів відсутній; «+» - поодинокі колонії; «++++» - суцільний ріст.

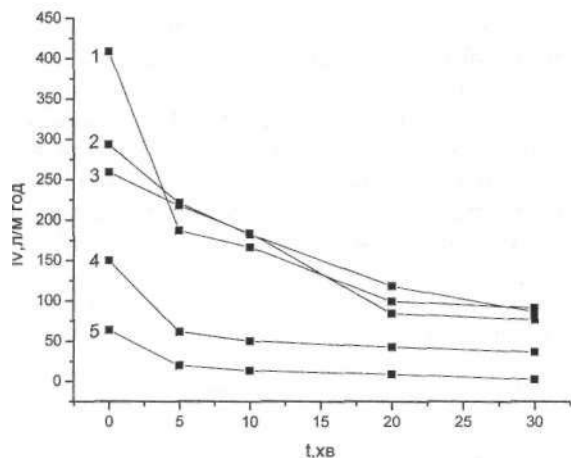


Рис. 2. Залежність величини об'ємного потоку води крізь АЦ-мембрани від часу витримування мембран у коагуляційній ванні з ЕХГ. Кількість введеного в них ПГМГ-хлориду: 0, 0,5, 1, 2, 3 мас. % - криві 1, 2, 3, 4, 5 відповідно. $\Delta P = 0,15$ МПа

Зшивання проводили в процесі формування мембрани, для цього дистильовану воду в коагуляційній ванні змінили на суміш ЕХГ та гідроксиду натрію в еквімолярному співвідношенні. Час витримування мембрани в цій коагуляційній ванні становив 5, 10, 20 і 30 хв. Склад розчинів для формування мембран та всі інші етапи формування (час передформування, термообробка) мембрани не змінювали.

Вивчення розділювальних характеристик отриманих мембран (рис. 2-6) свідчить, що збільшення часу витримки мембран в коагуляційній ванні з ЕХГ призводить до зменшення об'ємного потоку води крізь мембрану (рис. 2) та до зростання коефіцієнта затримки ПЕГ з різними молекулярними масами (рис. 3-6). Чим більша концентрація ПГМГ-хлориду у розчині, з якого сформовано мембрани, тим суттєвіші зміни спостерігаються в характеристиках мембрани (рис. 5, 6). Наприклад, якщо для

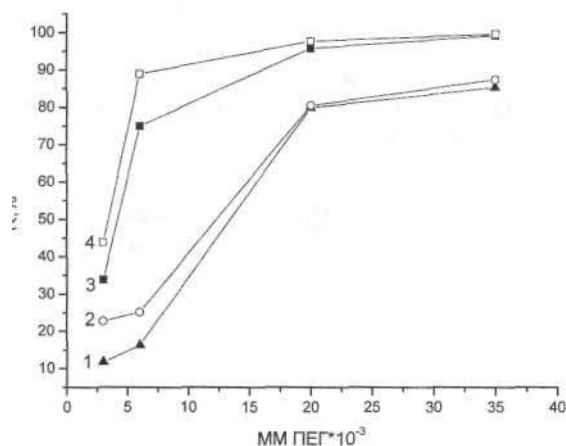


Рис. 5. Залежність коефіцієнта затримки від ММ ПЕГ для АЦ-мембран, формувальний розчин яких містив 2 % ПГМГ-хлориду. Час витримування в коагуляційній ванні з ЕХГ: 5, 10, 20 та 30 хв - криві 1, 2, 3, 4 відповідно. $\Delta P = 0,15$ МПа

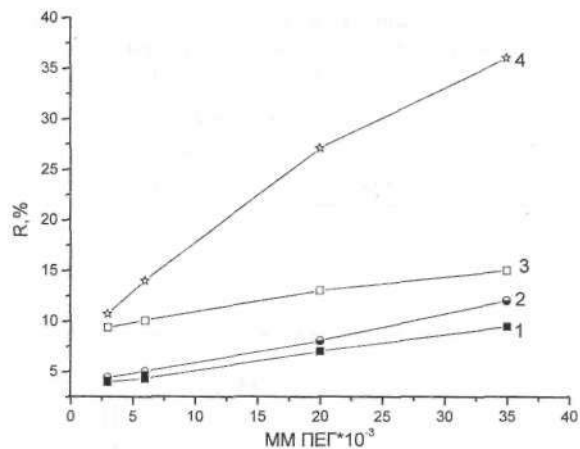


Рис. 3. Залежність коефіцієнта затримки від ММ ПЕГ для АЦ-мембран, формувальний розчин яких містив 0,5 % ПГМГ-хлориду. Час витримування в коагуляційній ванні з ЕХГ: 5, 10, 20 та 30 хв - криві 1, 2, 3, 4 відповідно. $\Delta P = 0,15$ МПа

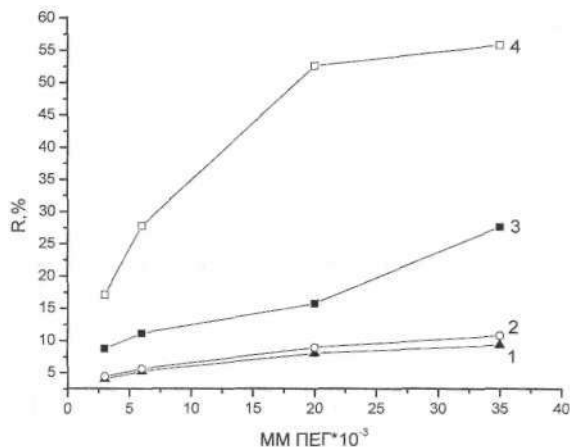


Рис. 4. Залежність коефіцієнта затримки від ММ ПЕГ для АЦ-мембран, формувальний розчин яких містив 1 % ПГМГ-хлориду. Час витримування в коагуляційній ванні з ЕХГ: 5, 10, 20 та 30 хв - криві 1, 2, 3, 4 відповідно. $\Delta P = 0,15$ МПа

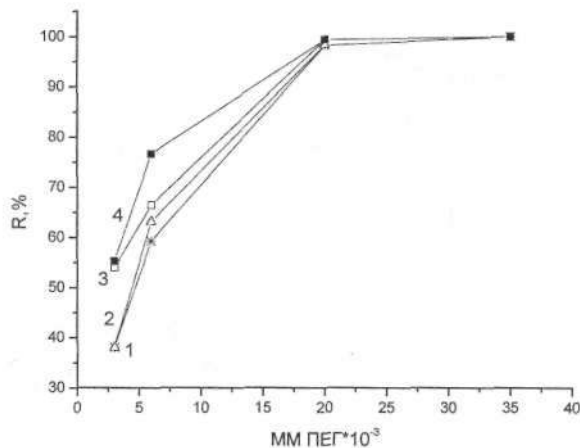


Рис. 6. Залежність коефіцієнта затримки ПЕГ від його ММ для АЦ-мембран, формувальний розчин яких містив 3 % ПГМГ-хлориду. Час витримування в коагуляційній ванні з ЕХГ: 5, 10, 20 та 30 хв - криві 1, 2, 3, 4 відповідно. $\Delta P = 0,15$ МПа

мембрани, сформовані з розчину, який містив 3 мас. % ПГМГ-хлориду, коефіцієнт затримання ПЕГ з ММ 35 000 дорівнює 100 %, то для мембрани, сформовані з розчину, що містив 0,5 мас. % ПГМГ-хлориду - лише 36 % (витримання в коагуляційній ванні цих мембран становило 30 хв).

Проведені дослідження з вивчення бактерицидних властивостей цих мембран засвідчили, що зшивання ПГМГ-хлориду з ацетатцелюлозою погіршує бактерицидні властивості мембран. Можливо, це

спричинено участю функціональних груп, що надають ПГМГ-хлориду біоцидних властивостей, у зшиванні даної речовини з матеріалом мембрани. Наприклад, у [9] показано, що біоцидні властивості, характерні для ПГМГ, при заміщенні всіх атомів гідрогену гуанідинових груп зникають. Дослідження впливу тривалості витримки мембрани в коагуляційній ванні зі зшивальним агентом на бактерицидні властивості підтверджують це припущення (табл. 5).

Таблиця 5. Дослідження бактерицидної активності ацетатцелюлозних мембран, модифікованих ПГМГ-хлоридом у присутності зшивального агента

Зразок мембрани	Час витримки мембран в коагуляційній ванні з ЕХГ, хв	Ріст бактерій			Бактерицидність, %
		<i>Escherichia coli</i> BE	<i>Escherichia coli</i> HB 101	<i>Escherichia coli</i>	
Контроль(М1)	10	++++	++++	++++	0
М2	5	++++	++++	++++	0
	30	++++	++++	++++	0
М3	5	++	++	++	70 ± 5
	30	++++	++++	++++	0
М4	5	+	+	+	90 ± 1
	30	++++	++++	++++	0
М5	5	+	-	+	99 ± 1
	10	++	+	++	80 ± 1
	20	+++	+++	+++	20 ± 5
	30	++++	++++	++++	0

Висновки

Розроблено методи формування ацетатцелюлозних мембран із додаванням ПГМГ-хлориду як у присутності зшиваючого агента, так і без нього.

Досліджено розділювальні та бактерицидні властивості сформованих мембран. Показано, що збільшення концентрації біоцидної добавки в формульованому розчині до 3 мас. % призводить до зменшення продуктивності мембран та збільшення коефіцієнта затримки мембран. Зшивання ПГМГ-

хлориду з тілом мембрани додатково посилює ці ефекти. Встановлено, що мембрани, сформовані з розчину, який містив 3 % ПГМГ-хлориду, характеризуються 100 %-ою бактерицидністю щодо грамнегативної бактерії *Escherichia coli* HB. Антибактеріальна дія цієї мембрани зберігається протягом 33 діб. Мембрани, формульовані розчин яких містив 3 % ПГМГ-хлориду, але з ковалентно зв'язаним ПГМГ-хлоридом, характеризуються меншою бактерицидністю.

Роботу виконано за підтримки проекту УНТЦ № 2476.

1. Брык М. Т., Цатюк Е. А., Твердый А. А. Мембранная технология в промышленности.- К.: Техника, 1990,- 248 с.
2. Кестинг Р. Е. Синтетические полимерные мембраны.- М.: Химия, 1991.-336 с.
3. Гелбгцкий П. Л., Воинцева И. И. Полимерный биоцидный препарат полигексаметиленгуанидин.- Запорожье: Полиграф, 1998.-44 с.
4. Tatsuo Tashiro. Review. Antibacterial and bacterium adsorbing macromolecules II Macromol. Mater. Eng.- 2001.- Vol. 286, № 2.- P. 63-87.
5. Полигуанидины - класс малотоксичных дезсредств пролонгированного действия II Дезинфекционное дело - 2000.- № 4.- <http://medi.ru/doc/6100406.htm>
6. Stropnisk C, Kaiser V. Polymeric membranes preparation by wet phase separation: mechanisms and elementary processes II Desalination.-2002.-Vol. 145, № 1-3,- P. 1-Ю.
7. Myndep M. Введение в мембранную технологию.- М.: Мир, 1999.-514 с.
8. Brown B. J., SiegerL. Англ. пат. 696282 (1953).
9. А. с. 1 816 769 СССР; Бюл. изобрет., (19), 58 (1993).

G. Pobigay, V. Konovalova, A. Burban, M. Bryk, L. Solodka

POLYHEXAMETHYLENEGUANIDINE CHLORIDE MODIFICATION OF ACETATE CELLULOSE MEMBRANES AND THEIR PROPERTIES

The formation method of acetate cellulose membranes with bactericidal properties has been developed. Biocide polymer polyhexamethyleneguanidine chloride (PHMG-chloride) was introduced into formation solution. Influence of different quantities of PHMG-chloride introduction in a forming solution on separation and bactericidal membranes properties has been investigated. It has been shown that increasing of biocide concentration in forming solution reduce membrane productivity and increase rejection. Lacing PGMG-chloride with a body of membranes enhance these effects. The membranes forming by 3 % PGMG solution have 100 % antimicrobial properties. Bactericidal activities of membranes keep during 33 days.