

„ROZWÓJ ZASTOSOWAŃ MEMBRAN TREKOWYCH W POLSCE”

Wojciech Starosta, Marek Buczkowski, Danuta Wawszczak

Instytut Chemii i Techniki Jądrowej

Zakład Badań Strukturalnych

ul. Dorodna 16, 03 - 195 Warszawa

tel. : 811 13 13, fax: 811 19 17, E - mail: wstar@orange.ichtj.waw.pl



PL0000449

Abstract

„DEVELOPMENT OF PARTICLE TRACK MEMBRANES APPLICATION IN POLAND”

In the work Particle Track Membranes (PTMs), a microfiltration material manufactured by using heavy ion beams from cyclotrons, are characterized. Results of radiation resistance measurements for PTMs made of different polymeric films as: PET, PC, PP are given.

PTMs have been applicated in several fields including biomedicine and biotechnology. In the first case disposable syringe filters and multilayer medical dressings have been worked out. If pore sizes of PTMs in these products are 0.2 μm they become a barrier for microorganisms including bacteria.

Application of PTMs in a dynamic filtration device with a rotating cylinder has been investigated. For pilot testing microfiltration of biotechnological suspensions with yeast cells has been used. From economical point of view obtained microfiltration rates could be acceptable.

1. WSTĘP

Ostatnie lata są okresem szybkiego postępu w zakresie wytwarzania i zastosowania membran filtracyjnych. Procesy i techniki membranowe znajdują coraz szersze zastosowanie w nowoczesnych biotechnologiach, medycynie, ochronie środowiska, przemyśle farmaceutycznym, rolno-spożywczym, chemicznym [1,2].

Szczególną rolę w zakresie mikrofiltracji pełni nowa klasa precyzyjnych materiałów filtracyjnych, którą określa się jako Membrany Trekowe (MT). W literaturze anglojęzycznej stosuje się w tym przypadku z reguły określenie „Particle Track Membrane” (PTM). Membrany te otrzymuje się poprzez kilkustopniowy proces technologiczny rozpoczynając od naświetlenia cienkiej folii polimerowej przyspieszoną wiązką ciężkich jonów o odpowiednio dobranej energii a kolejne istotne etapy to sensybilizacja światłem UV, utajonych śladów ciężkich jonów (treków) oraz ich trawienie chemiczne. Do wytwarzania wiązki ciężkich jonów stosowane są z reguły cyklotrony. [3]

Prace w zakresie membran trekowych prowadzone są w kilku ośrodkach europejskich Najbardziej liczące się spośród nich to: Laboratorium Reakcji Jądrowych im. Florowa, Zjednoczonego Instytutu Badań Jądrowych (ZIBJ) w Dubnej (Rosja), Cyclopore - Whatman w Louvain-la-Neuve (Belgia), GANIL w Caen (Francja), GSI w Darmstadt (Niemcy).

Do badań z zakresu MT, Instytut Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie włączył się w drugiej połowie lat 80 - tych, koncentrując się głównie na zastosowaniach membran trekowych [4 - 6].

2. MEMBRANY TREKOWE

2.1. CHARAKTERYZACJA MEMBRAN TREKOWYCH

MT wytwarzane są głównie z folii polietylenotereftalowych (PET) zazwyczaj o grubościach w zakresie 8 - 15 μm . Stosowana jest również w tym celu folia poliwęglanowa (PC) jak również prowadzone są na skalę laboratoryjną próby z zastosowaniem folii polipropylenowej (PP) [7] oraz polietylenonaftalenowej (PEN) [8].

Membrany trekowe wytwarzane z folii PET charakteryzują się następującymi cechami:

- precyzyjnie określoną średnicą cylindrycznych mikroporów w zakresie od 0,1 μm do 3,0 μm (gęstość powierzchniowa odpowiednio od 10^9 do 10^6 porów/ cm^2);
- gładkością powierzchni membrany;
- wysoką odpornością oraz stabilnością chemiczną i termiczną;
- dużą wytrzymałością mechaniczną;
- brakiem aktywności biologicznej i wydzielen do filtratu.

W ramach prowadzonych prac wytworzone zostały MT z krajowej folii PET (o grubości 12 μm), o handlowej nazwie ESTROFOL-ET, produkowanej w Zakładach „Nitron-Erg”. Naświetlanie tej folii wiązką ciężkich jonów, obróbkę fotochemiczną oraz badania na mikroskopie elektronowym przeprowadzono w Laboratorium Reakcji Jądrowych ZIBJ w Dubnej, gdzie wytwarzanie MT z folii PET prowadzone jest od szeregu lat na skalę przemysłową [6].

Do wyznaczania podstawowych parametrów MT i oceny ich jakości stosowana jest skaningowa mikroskopia elektronowa. Przykładowe zdjęcia z mikroskopu elektronowego JEOL JSM - 840 przedstawione są na rys. 1 (a i b).

Do wyznaczania charakterystyk MT stosuje się też tzw. metodę pęcherzykową. W IChiTJ stosowany jest zinstrumentalizowany wariant tej metody zrealizowany w porozymetrze Coulter® Porometer II, ufundowanym przez Fundację na Rzecz Nauki Polskiej w ramach programu SUBIN. Przykładowe przebiegi z tego przyrządu przedstawione są na rys. 2, gdzie widoczne są ostre piki rozkładów wielkości porów i ich gęstości powierzchniowej.

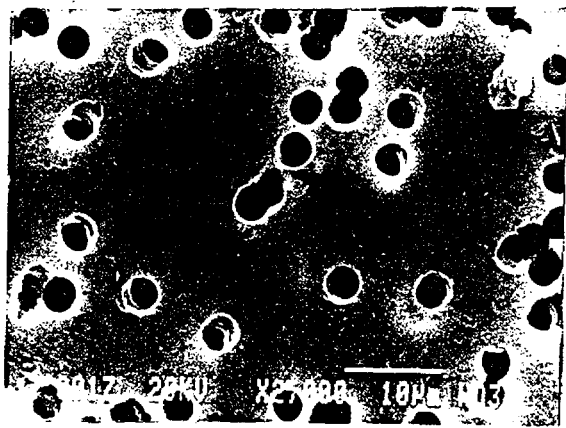
3. ODPORNOŚĆ RADIACYJNA MEMBRAN TREKOWYCH

W dostępnej literaturze brak było danych n/t odporności radiacyjnej MT. Zagadnienia te są interesujące z poznawczego punktu widzenia, jak również ze względu na możliwe biomedyczne zastosowania MT, gdzie sterylizacja radiacyjna znajduje coraz szersze zastosowanie. Z innych potencjalnych zastosowań bierze się pod uwagę układy filtracyjne w polu silnego promieniowania.

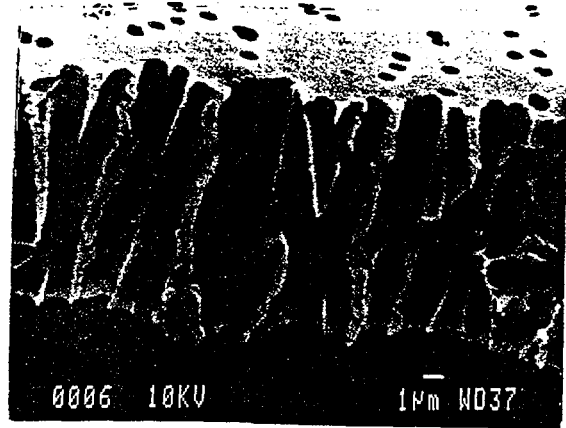
Badane były próbki folii PET (ESTROFOL-ET) o grubości 12 μm oraz wytworzonych z nich membran trekowych o średnicach porów: 0,2; 1,5 oraz 2,8 μm . Dla porównania badano również próbki folii i membran wykonanych z PC i PP. [9]

Zależności wytrzymałościowe na zerwanie od pochłoniętej dawki w przypadku folii PET i wykonanych z niej MT pokazane są na rys. 3. Widoczny jest liniowy spadek wytrzymałości aż do bardzo dużych wartości dawek pochłoniętych (3000 kGy).

Rys. 4 pokazuje zależność ciśnienia pęknięcia od wielkości pochłoniętej dawki w przypadku folii i MT o średnicy porów 0,2 μm , wykonanych z PET, PC i PP. Najbardziej



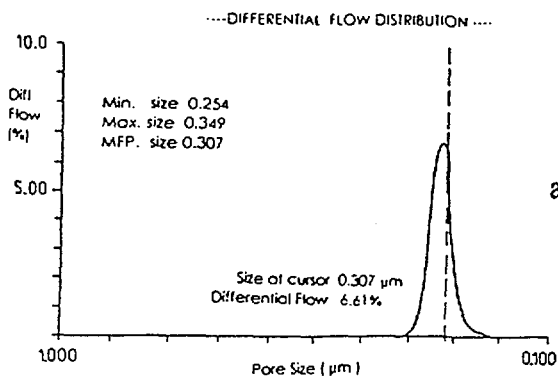
a)



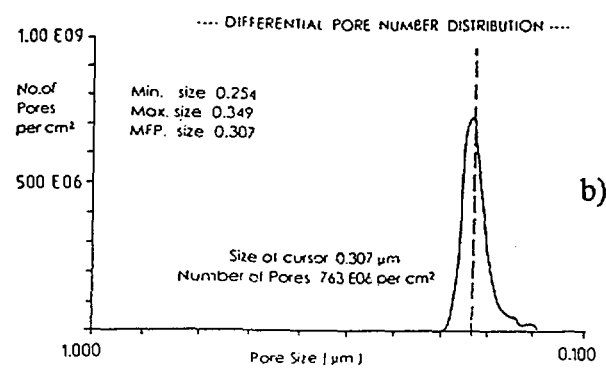
b)

Rys. 1. Przykładowe zdjęcia membran trekowych ze skaningowego mikroskopu elektronowego:

a) powierzchnia (średnica porów 3 µm), b) przełom (średnica porów 1 µm)



a)



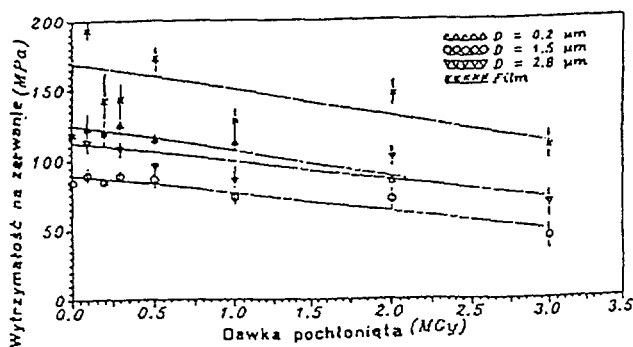
b)

Rys. 2. Przykładowe charakterystyki membrany trekowej uzyskane z przyrządu Coulter

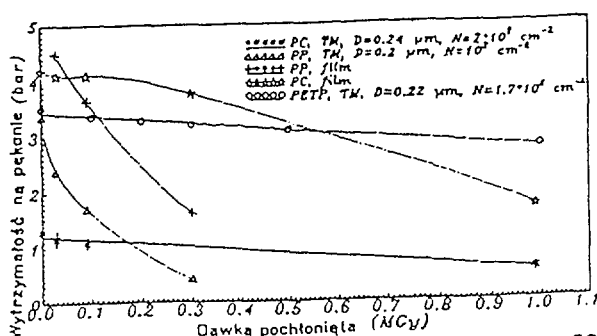
® Porometer II: MFP - wartość średnia wielkości porów: 0,307 µm;

a) różniczkowy rozkład strumienia,

b) różniczkowy rozkład gęstości powierzchniowej porów



Rys. 3. Zależność wytrzymałości na zerwanie od pochłoniętej dawki w przypadku MT, wykonanych z PET, o różnych średnicach porów



Rys. 4. Zależność ciśnienia pękania od pochłoniętej dawki w przypadku folii i MT o zbliżonej wielkości porów (0,2 µm), wykonanych z różnych materiałów polimerowych

odporne radiacyjnie okazały się MT wykonane z PET. Membrana wykonana z poliwęglanu wykazuje dobrą odporność radiacyjną przy dawkach przekraczających o rząd wielkości dawki sterylizacyjne. W przypadku standardowego PP parametry wytrzymałościowe folii i MT w sposób wyraźny obniżają się już przy dawce sterylizacyjnej (ok. 30 kGy).

Prowadzono również obserwacje za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego naświetlonych próbek MT. Obserwowane były mikropęknięcia oraz powstawanie struktury ziarnistej.

3. ZASTOSOWANIE MEMBRAN TREKOWYCH

3.1. UWAGI WSTĘPNE

Jak wynika z danych literaturowych MT mogą znaleźć zastosowanie w różnych dziedzinach takich jak: medycyna, biochemia, mikrobiologia, nowoczesne biotechnologie, mikroelektronika, przemysł precyzyjny [3-6].

W ramach prowadzonych prac aplikacyjnych skoncentrowano się na biomedycznych i biotechnologicznych zastosowaniach MT. Stało się to możliwe dzięki uzyskaniu odpowiedniej analizy z Instytutu Leków w Warszawie [10].

3.2. NASADKI FILTRACYJNE

Przekrój nierozbieralnej nasadki filtracyjnej przedstawiony jest na rys. 5. Wewnątrz nasadki znajduje się pakiet filtracyjny zawierający krążek MT, zaciśnięty między dwoma korpusami posiadającymi na wewnętrznych powierzchniach kanaliki rozptylowe. Zewnętrzny pierścień zapewnia odpowiednią wytrzymałość mechaniczną i szczelność całego układu.

Seryjne wytwarzanie nasadek zostało uruchomione w Przedsiębiorstwie Produkcyjno Handlowo Usługowym „Q-3” w Łodzi w ramach umowy licencyjnej. W przypadku nasadek zawierających MT o średnicy porów $0,16 \mu\text{m}$ stwierdzono jałowość przesączu przy zastosowaniu do testów kultury bakterii *Pseudomonas diminuta*.

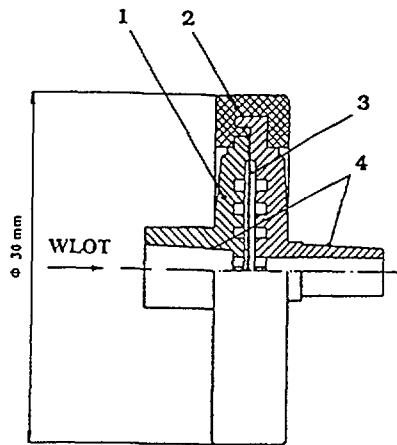
W ramach dalszych prac zastosowano nasadki filtracyjne z membranami trekowymi do badań skuteczności filtracji w przypadku roztworów biomedycznych i próbek wody, stosując metodę fluorescencji rentgenowskiej w geometrii całkowitego odbicia do wyznaczania składu pierwiastkowego próbek przed i po mikrofiltracji [11].

Okazało się, że na powierzchni membran zatrzymywane są przede wszystkim substancje występujące w filtrowanej cieczy w postaci mikrozanieczyszczeń lub mające tendencje do tworzenia aglomeratów, zawierające np. Fe. (Rys. 6)

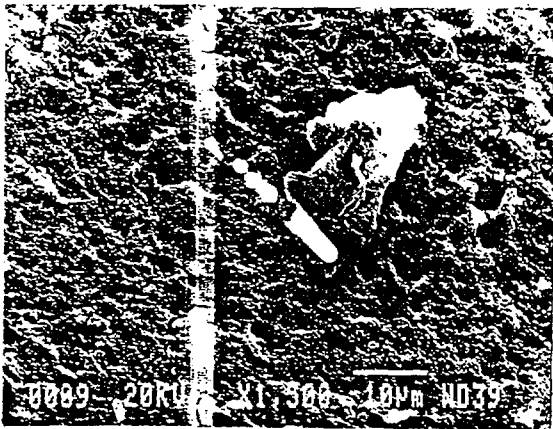
Nasadki filtracyjne z MT wykorzystywane są w: zakładach farmaceutycznych, placówkach ochrony pracy, laboratoriach medycznych, laboratoriach chromatograficznych.

3.3. OPATRUNKI MEDYCZNE

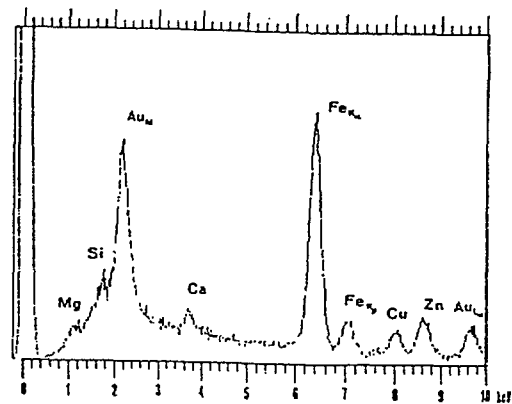
W ramach współpracy Głównego Instytutu Górniczego w Katowicach, Szpitala Górniczego w Siemianowicach Śl. oraz IChITJ opracowane zostały modelowe wersje wielowarstwowych opatrunków zawierających MT [12]. W opatrunkach tych MT została zastosowana jako bariera mikrobiologiczna, umożliwiająca zarazem przepływ powietrza, pary wody i ewentualne dozowanie leków. Podczas badań klinicznych stwierdzono, że MT wykonana z PET nie stanowi czynnika alergizującego. Opatrunki te okazały się przydatne przy niezbyt głębokich oparzeniach, zranieniach powierzchniowych, ranach pooperacyjnych. Podjęte zostały kroki nad seryjnym wytwarzaniem tych opatrunków.



Rys. 5. Przekrój nierozbieralnej nasadki filtracyjnej:
 1 - korpus wlotowy, 2 - pierścień zaciskowy, 3 - pakiet filtracyjny z MT, 4 - połączenie typu LUER

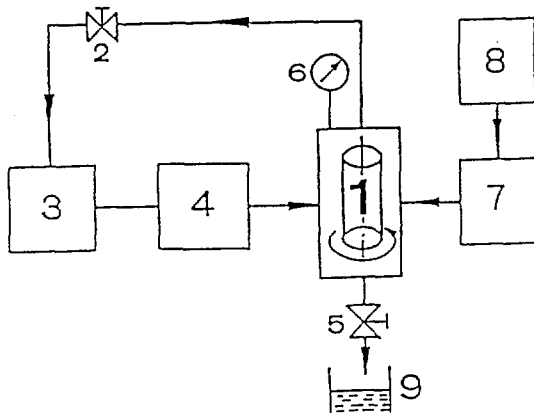


a)



b)

Rys. 6. Wyniki mikrofiltracji próbki wody przez nasadkę filtracyjną:
 a) osad pofiltracyjny na powierzchni MT,
 b) przebieg z mikrosondy przy mikroskopie elektronowym



Rys. 7. Ogólny schemat dynamicznego zestawu filtracyjnego:
 1- wirujący cylinder z MT, 2 - zawór do retentatu, 3 - zbiornik z filtrowaną cieczą, 4 - pompa perystaltyczna, 5 - zawór do filtratu, 6 - manometr, 7 - silnik, 8 - regulator prędkości obrotowej, 9 - zbiornik pomiarowy filtratu

3.4. DYNAMICZNY UKŁAD FILTRACYJNY

Opracowany został układ filtracyjny z wirującym cylindrem na powierzchni którego została umieszczona MT. Średnica tego cylindra wynosiła 50 mm zaś maksymalna częstotliwość wirowania 50 Hz.

Próby w zakresie zastosowania omawianego układu dynamicznego przy filtracji biotechnologicznej (wodna zawiesina komórek drożdży) zostały przeprowadzone na Wydziale Inżynierii Chemicznej i Procesowej PW. Ogólny schemat układu do filtracji dynamicznej przedstawiony jest na rys. 7. Korzystne wyniki uzyskano w przypadku MT laminowanej włókniną, wykazującej odpowiednią wytrzymałość mechaniczną. [13]

4. WNIOSKI

Membrany trekowe (MT) stanowią zaawansowany technologicznie materiał filtracyjny, o precyzyjnie określonej średnicy mikroporów i gładkiej powierzchni, otrzymywany z wykorzystaniem techniki cyklotronowej.

MT wykonane z folii PET lub PC wykazują dobrą odporność radiacyjną, dlatego też zalecana jest sterylizacja radiacyjna biomedycznych wyrobów zawierających te membrany.

MT zostały zastosowane w różnych układach mikrofiltracyjnych. Pozytywne doświadczenia w tym zakresie obejmują: nierozbieralne nasadki filtracyjne na strzykawki, opatrunki medyczne oraz dynamiczny układ filtracyjny.

Nierozbieralne nasadki filtracyjne na strzykawki wytwarzane są seryjnie na podstawie umowy licencyjnej. W przypadku zastosowania MT o wielkości porów $0,2 \mu\text{m}$, nasadki skutecznie zatrzymują bakterie. Nasadki zostały zastosowane w laboratoriach: farmaceutycznych, chromatograficznych, biomedycznych.

W wielowarstwowych opatrunkach medycznych MT również stanowią barierę przed wnikaniem bakterii, zapewniając zarazem przepływ powietrza i pary wodnej. Podjęte zostały kroki nad seryjnym wytwarzaniem takich opatrunków.

Wykazana została możliwość wykorzystania laminowanych MT w filtrach dynamicznych z wirującym cylindrem. Mimo stosunkowo małej porowatości MT w stosunku do membran tradycyjnych uzyskano nieproporcjonalnie duże, opłacalne ekonomicznie, wartości szybkości filtracji ($100 \text{ dm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$).

PODZIĘKOWANIA

Autorzy składają podziękowania:

Panu Dr Olegowi L. Orielowiczowi ze ZIBJ w Dubnej za wykonanie zdjęć za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego i rejestracji mikrosonda;

Panu Karri Aalto z firmy Aalto Development Oy, Finlandia za dostarczenie próbek laminowanej membrany trekowej, zastosowanej w dynamicznym układzie filtracyjnym.

LITERATURA

[1] Lipiński K., Szaniawska D., Szaniawski A., „*Membrany dynamiczne*”, WNT, Warszawa, 1990, 60

[2] Mat. II Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej „*Membrany i procesy membranowe w ochronie środowiska*”, Ustroń-Jaszowiec, 23-25 paźdz. 1997, Cz. 1-Referaty, Cz. 2-Plakaty, Pol. Śl. Gliwice, 1997, 269, 380

[3] Spohr R.: „*Ion tracks and microtechnology, principles and application*”, Viwieg, Brauchweig 1990, 272

- [4] Materiały Międzynarodowej Konferencji, „*Akceleratorowe membrany kapilarne oraz ich zastosowanie w gospodarce narodowej*”, Jaworze, Polska, 15-16 maj, 1989, IChiTJ Warszawa 1990, 179 (w jęz. ros.)
- [5] Proc. of the 2nd Meeting on „*Particle Track Membranes and Their Applications*”, Szczyrk, Poland, 2-6 Dec. 1991, Ed. by W. Starosta & M. Buczkowski, Warszawa, 1992, 90
- [6] Proc. of the 3rd Conference on „*Particle Track Membranes and Their Applications*”, Jachranka, Poland, 26-29 Oct. 1993, Ed. by W. Starosta & M. Buczkowski, Warszawa, 123
- [7] Apel P. Yu., Orelovich O. L., „*Ething of submicron pores in thin PP films with heavy ions*”, Nucl. Track Radiat. Meas., 19, 1-4, Instrum. Part D, 25-28 (1991)
- [8] Starosta W., Wawszczak D., Buczkowski M., „*PEN as material for Particle Track Membranes*”, Ann. Rep. 1998, INChT Warsaw, Poland (in print)
- [9] Zhitariuk N. I., Fiderkiewicz A., Buczkowski M., Kovalev G. N., Orelovich O., Żółtowski T., „*Tensile properties of electron irradiated track membranes*”, Eur. Polym. J. Vol. 32, No. 3, pp 391-405, (1996)
- [10] Analiza Nr 471 - 474/92, Instytut Leków, W-wa, z dn. 28.09.1992, 3
- [11] Buczkowski M., Kierzek J., Wawszczak D., Waldschlager U., „*Total-reflection x-ray fluoescence analysis for effectiveness of microfiltration measurements*”, An. Rep. INChT, Warsaw, Poland, 1996, 102-3
- [12] Malinowski T., Sakiel S., Meinhardt E., „*Possibility of PTM using in hospital treatment of burns - Introductory Research*”, in Proc. of 2nd Meeting on „*Particle Track Membranes and Their Applications*”, 2-6 Dec. 1991, Szczyrk, Poland, IChiTJ Warszawa 1992, 39-41
- [13] Wroński S., Lewińska M., Buczkowski M., Starosta W., „*Filtracja dynamiczna mikroorganizmów przy użyciu membran trekowych*”, II Ogólnopolska Konferencja Naukowa „*Membrany i procesy membranowe w ochronie środowiska*”, 23-25 paźdz., Ustroń-Jaszowiec, 1997, Pol. Śl. Gliwice 1997, 241-48