

Корисна модель відноситься до флуоровмісних напівпроникних мембран для процесів розділення з матеріалу, що містить атоми флуору, відрізняється присутністю специфічних груп і призначена для обробки стічних вод та технологічних розчинів, для одержання високоякісної біологічно чистої питної води для потреб медичної, фармацевтичної і харчової промисловості.

Напівпроникні мембрани отримують переважним чином шляхом інверсії фаз із полімерних розчинів у апротонних розчинниках [1-3]. Відомим способом отримання напівпроникних мембран є формування шляхом нанесення розчину полімеру контрольованої товщини (50-500мкм) за допомогою поливального ножа на полімерну неткану підкладку, або безпосередньо на скло. Після певного часу випаровування розчинника із поверхні розчину полімеру підкладка з полімерним розчином занурюється у ванну із осаджувачем (найчастіше вода та водні розчини), де відбувається утворення твердої пористої фази полімеру (мембрани). Контролюючи концентрацію розчину полімеру та параметри всіх стадій цього процесу (випаровування розчинника, спосіб осадження, температуру, вологість та склад повітря, природу та кількість компонентів формувального розчину тощо) отримують напівпроникні мікро- та ультрафільтраційні мембрани із різними транспортними і морфологічними характеристиками.

Бактеріальне забруднення та деструкція характерні у тій чи іншій мірі для всіх відомих напівпроникних мембран, що призводить до зниження терміну експлуатації [4].

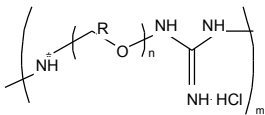
Прототипом запропонованої корисної моделі є спосіб отримання напівпроникних мембран. Він полягає у тому, що мембрани отримують із формувальної суміші розчинів полімерів методом інверсії фаз. Формувальну суміш готують у такій послідовності: флуорополімер (ФП) розчиняють у розчиннику диметилацетаміді (ДМАА), як пороутворювач використовують $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ /триметилфосфат, потім отриманий розчин відфільтровують на вакуумному фільтрі. Одержану суміш наносять тонким шаром на скло за допомогою поливального ножа, витримують на повітрі для часткового випаровування розчинника з поверхні полімерного розчину, занурюють скляну пластину із нанесеною полімерною плівкою у коагуляційну ванну, де нерозчинний у воді флуорополімер осаджують до утворення мембрани [5].

Перевагами флуоровмісних напівпроникних мембран, отриманих за прототипом, є їх хімічна та термічна стійкість, стабільність за низьких та високих значень рН.

Недоліком є те, що вони не виявляють бактерицидних властивостей, що в результаті призводить до зниження терміну їх експлуатації.

Задачею корисної моделі є створення флуоровмісних напівпроникних мембран методом інверсії фаз та модифікування їхньої поверхні, що забезпечує надання їм бактерицидних властивостей для подовження терміну експлуатації шляхом зменшення їх біологічного забруднення продуктами життєдіяльності мікроорганізмів.

Поставлена задача реалізується тим, що за способом отримання флуоровмісних напівпроникних мембран з формувальної суміші з розчину флуорополімеру методом інверсії фаз, який наносять тонким шаром на скло за допомогою формувального ножа, витримують на повітрі для часткового випаровування розчинника з поверхні полімерної плівки, занурюють скляну пластину із нанесеною полімерною плівкою у коагуляційну ванну до утворення мембрани, згідно із запропонованою корисною моделлю, як розчинник для ФП беруть суміш диметилформаміду та ацетону у співвідношенні ФП:ДМФА:А - 14:43:43, а утворені мембрани витримують 0,08-48 годин у водному розчині 0,10-1,00мас.% поліоксипропіленглікольгуанідину загальної формули:



де R - $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$

n=4-34, m=8-12

до повного адсорбційного насичення пор мембрани.

Відмітними ознаками запропонованого способу є зміна розчинника у формувальній суміші та адсорбція на поверхні утворених мембран поліоксипропіленглікольгуанідину вказаної структурної формули, який у сукупності з іншими ознаками забезпечує досягнення вказаного технічного результату: отримання флуоровмісних напівпроникних мембран з бактерицидними властивостями, подовження терміну експлуатації шляхом зменшення їх біологічного забруднення продуктами життєдіяльності мікроорганізмів.

Поліоксипропіленглікольгуанідини в літературі не описані і були вперше синтезовані в Інституті хімії високомолекулярних сполук НАН України.

Запропонований спосіб реалізується наступним чином. Формувальну суміш готують у такій послідовності: суміш з кополімеру вініліденфлуориду та тетрафлуоретилену марки Ф-42Л [НПО "Пластполімер", Росія] розчиняють у розчиннику (суміш диметилформамід/Ацетон=1/1) ["Aldrich", США], потім отриманий розчин відфільтровують на вакуумному фільтрі. ФП:ДМФА:А-14:43:43. Одержану гомогенну суміш наносять тонким шаром на скло за допомогою формувального ножа (товщина шару $0,30 \pm 0,05$ мм), витримують на повітрі для часткового випаровування розчинника з поверхні полімерного розчину - 10-15хв, занурюють скляну пластину із нанесеною полімерною плівкою у коагуляційну ванну ($t=22 \pm 2^\circ\text{C}$) де нерозчинний у воді флуорополімер осаджують до утворення мембрани. Отримані флуоровмісні мембрани витримують у водних розчинах поліоксипропіленглікольгуанідинів з початковими концентраціями 0,1-1мас.% з тривалістю адсорбції 0,08-48 годин, об'єм модифікуючого розчину поліоксипропіленглікольгуанідинів складав 20cm^3 . Протягом адсорбційної модифікації мембрани виймали з розчину поліоксипропіленглікольгуанідинів, промивали дистильованою водою і використовували для подальших досліджень. Модифікування проводили до повного адсорбційного насичення поверхні мембрани (в т.ч. поверхні пор) поліоксипропіленглікольгуанідином, тобто коли подальша сорбція олігомеру вже не відбувається.

Всі показники отриманих флуоровмісних напівпроникних мембран представлені в таблиці 1-3. В таблицях

наведено:

- приклад I, де n=4, m=12,
- приклад II, де n=7, m=10,
- приклад III, де n=34, m=8.

Бактерицидну активність отриманих мембран визначали шляхом фільтрування через досліджувану мембрану суспензії клітин штаму *Escherichia coli* HB 101, яку готували у стерильному фізіологічному розчині NaCl. Культуру бактерій, що виросла на діагностично-диференційному середовищі Ендо (Fluka, США), вносили у фізіологічний розчин NaCl до кінцевої концентрації $1 \cdot 10^6$ клітин/мл. Після розведення до концентрації $1 \cdot 10^3$ клітин/л, 10мл суспензії відфільтровували через досліджувану мембрану до сухого залишку. Контролем слугувала мембрана за прототипом, тобто не модифікована. Фільтрацію проводили в установці непроточного типу Amicon 8200 (Millipore Corporation, США) з використанням термостатування і перемішування об'ємом $0,18 \text{ дм}^3$ і площею мембрани $26,4 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$. Робочий тиск становив 0,05МПа. Робоча температура 25°C. Після фільтрації мембрану інкубували на щільному діагностично-диференційному середовищі Ендо за температури 32°C протягом доби. Бактерицидну активність визначали за кількістю колонієутворювальних одиниць (КОУ), що виросли на отриманій мембрані. Та виражали у відсотках щодо кількості КОУ, що виросли на поверхні мембрани за прототипом.

Вплив концентрації модифікуючого розчину поліоксипропіленглікольгуанідинів на бактерицидні властивості мембран вивчали щодо грамнегативної бактерії *Escherichia coli* HB 101, оскільки кишкова паличка належить до санітарно-показових мікроорганізмів визначення якості води (таблиця 1). Початкова продуктивність мембрани $160,0 \text{ л/м}^2 \text{ год}$. Тривалість адсорбції 6год. Робочий тиск 0,1МПа.

Таблиця 1

Вплив концентрації модифікуючого розчину поліоксипропіленглікольгуанідинів на бактерицидні властивості мембран щодо грамнегативної бактерії *Escherichia coli* HB 101

Концентрація поліоксипропіленглікольгуанідинів, мас.%	Бактерицидність, %			
	Приклади			Мембрана за прототипом
	I	II	III	
0,10	100	52	20	0
0,25	100	68	30	0
0,50	100	82	54	0
1,00	100	100	85	0

Як засвідчують дані, наведені у таблиці 1, антибактеріальна активність флуоровмісних мембран залежить від концентрації модифікуючого розчину - за умови збільшення концентрації поліоксипропіленглікольгуанідинів бактерицидність мембран зростає. Найвищу бактерицидність виявляють мембрани, модифіковані розчином сполуки, що відповідає прикладу I. Так, за концентрації поліоксипропіленглікольгуанідинів 0,50мас.% бактерицидність мембран, модифікованих сполукою, що відповідає прикладу I, складає 100%, тоді як для сполук, що відповідають прикладам II і III концентрацію поліоксипропіленглікольгуанідинів необхідно підвищити до 1мас.%.

Залежність бактерицидних властивостей мембран (концентрація сполук 1,00мас.%) від тривалості адсорбції поліоксипропіленглікольгуанідинів представлено в таблиці 2.

Таблиця 2

Залежність бактерицидних властивостей мембран від тривалості адсорбції поліоксипропіленглікольгуанідинів

Тривалість адсорбції, год	Бактерицидність, %			
	Приклад			Мембрана по прототипу
	I	II	III	
0,08	28	21	9	0
0,25	58	30	15	0
0,5	72	45	21	0
1	88	67	32	0
3	100	88	68	0
6	100	100	85	0
24	100	100	86	0
48	100	100	87	0

Результати, наведені в таблиці 2, показують, що бактерицидність всіх отриманих мембран зростає лише до певної величини і в подальшому залишається незмінною. Це свідчить про те, що досягається повне адсорбційне насичення зовнішньої поверхні та пор мембрани поліоксипропіленглікольгуанідином і подальша адсорбція цих сполук вже більше не відбувається. Так, для мембран, модифікованих сполуками, що відповідають прикладам I та II, вихід на асимптоту спостерігається за тривалості адсорбції 3 години та 6 годин, відповідно, тобто бактерицидність мембран досягає 100%, після чого залишається сталою. Натомість для мембран, модифікованих сполукою, що відповідає прикладу III, за тривалості модифікування 6 годин бактерицидність досягає свого

максимуму 85% і не змінюється зі збільшенням тривалості модифікування.

Характеристики отриманих мембран залежно від терміну їх експлуатації представлено в таблиці 3.

Таблиця 3.

Бактерицидність (Б, %) та продуктивність (J_v , л/м²-год)
отриманих мембран залежно від терміну їх експлуатації.

Термін експлуатації, діб	Приклад						Мембрана за прототипом	
	I		II		III		Б, %	J_v , л/м ² -год
	Б, %	J_v , л/м ² -год	Б, %	J_v , л/м ² -год	Б, %	J_v , л/м ² -год		
0	100	153,5	100	145,6	85	89,7	0	160,9
1	100	154,8	100	146,0	84	90,9	0	135,2
2	100	154,1	100	145,5	83	90,4	0	118,3
3	100	153,5	100	144,9	80	89,8	0	95,1
5	100	151,6	100	144,1	76	89,1	0	66,4
7	100	149,4	99	141,6	73	88,0	0	46,6
10	100	145,7	91	137,3	70	87,8	0	29,7
20	85	140,4	78	131,4	67	82,9	0	-
30	67	133,8	65	123,1	63	76,5	0	-
40	32	124,7	47	112,8	60	69,4	0	-
50	10	115,0	34	98,5	58	61,7	0	-
60	0	104,0	14	82,4	55	53,8	0	-

*тривалість адсорбції поліоксипропіленглікольгуанідинів бгод.,
концентрація сполук 1,00мас.%

Як свідчать дані таблиці 3, флуоровмісні напівпроникні мембрани, отримані адсорбцією поліоксипропіленглікольгуанідинів приклад I-III, виявляють бактерицидну дію: приклад I-10 діб 100%, подальше падіння бактерицидності при тривалості експлуатації 50 діб до 10%, що можна пояснити частковою десорбцією даної сполуки, тоді як для мембрани отриманої за прикладом II, - 5 діб 100%, але через 60 діб експлуатації ці мембрани виявляють бактерицидну дію 14%, для мембрани, отриманої за прикладом III, - початкова бактерицидність становить лише 85%, але у цих мембран за тривалості експлуатації 60 діб вона спадає лише до 55%, що пояснюється більшою молекулярною масою модифікуючої речовини, що відповідає прикладу III.

Таким чином, флуоровмісні напівпроникні мембрани, одержані запропонованим способом, забезпечують:

- бактерицидні властивості;
- подовження терміну експлуатації мембран шляхом зменшення їх біологічного забруднення продуктами життєдіяльності мікроорганізмів.

Джерела:

1. С. Stropnik, V. Kaiser. Polymeric membranes preparation by wet phase separation: mechanisms and elementary processes // Desalination 145, 2002, 1-10.
2. J. Kong, K. Li. Preparation of PVDF hollow-fiber membranes via immersion precipitation // J. Appl. Polym. Sci. 81, 2001, №7, 1643-1653.
3. Cheng L.-P., Chang C.-L., Lin D.-J., Huang F.-M. Effect of salt additive on the formation of microporous poly(vinylidene fluoride) membranes by phase inversion from LiClO₄/water/DMF/PVDF system // Polymer 44, 2003, №2, 413-422.
4. H.-C. Flemming, G. Schaule, Biofouling on membranes - a microbiological approach, Desalination 70 (1988) 95.
5. C. Feng, B. Shi, G. Li, Y. Wu. Preparation and properties of microporous membrane from poly (vinylidene fluoride-co-tetrafluoroethylene) for membrane destination, J. Membr. Sci., 237 (2004) 15-24 - прототип.