



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **38829** (13) **U**
(51) МПК (2009)
B01D 71/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ БАКТЕРИЦИДНИХ ПОЛІСУЛЬФОНОВИХ МЕМБРАН

1

2

(21) u200808017

(22) 12.06.2008

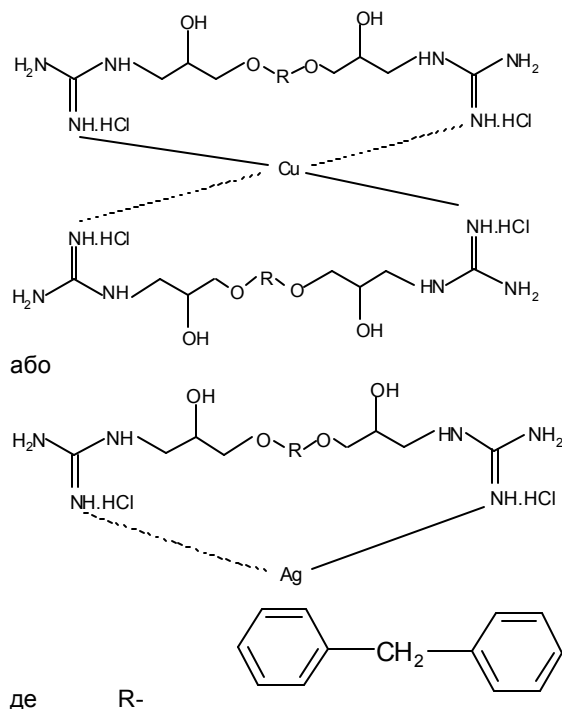
(24) 26.01.2009

(46) 26.01.2009, Бюл.№ 2, 2009 р.

(72) БОСАК ВОЛОДИМИР ЗІНОВІЙОВИЧ, UA, ВАКУЛЮК ПОЛІНА ВАСИЛІВНА, UA, ВОРТМАН МАРИНА ЯКІВНА, UA, ФУРТАТ ІРИНА МИХАЙЛІВНА, UA, ЛЕМЕШКО ВАЛЕНТИНА МИКОЛАЇВНА, UA, БУРБАН АНАТОЛІЙ ФЛАВІАНОВИЧ, UA, КЛИМЕНКО НІНА СЕРГІЇВНА, UA, ШЕВЧЕНКО ВАЛЕРІЙ ВАСИЛЬОВИЧ, UA

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "КИЇВО-МОГИЛЯНСЬКА АКАДЕМІЯ", UA, ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК НАН УКРАЇНИ, UA

(57) Спосіб отримання бактерицидних полісульфонових мембран з формувальної суміші з полісульфону: поліетиленгліколю: диметилацетаміду у співвідношенні 22:18:60 методом інверсії фаз, що 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, який **відрізняється** тим, що у формувальну суміш додатково додають 0,10-1,50мас.% олігоетергуанідинового комплексу з металом загальної формули:



Корисна модель відноситься до бактерицидних полісульфонових мембран для процесів розділення, що відрізняється присутністю специфічних груп і призначена для обробки стічних вод і технологічних розчинів, для одержання високоякісної води для потреб медичної, фармацевтичної і харчової промисловості.

Напівпроникні мембрани отримують переважним чином шляхом інверсії фаз із полімерних розчинів у апротонних розчинниках [1, 2]. Відомим способом отримання напівпроникних мембран є формування шляхом нанесення розчину полімеру контрольованої товщини (50-500мкм) за допомо-

гою поливального ножа на полімерну неткану підкладку, або безпосередньо на скло. Після певного часу випаровування розчинника із поверхні розчину полімеру підкладку 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, стосіб осадження, температура, вологість та склад повітря, природу та кількість компонентів формувального розчину тощо) отримують напівпроникні мікро- та ультрафільтраційні мем-

U (13)

38829 (11)

UA (19)

брани із різними транспортними і морфологічними характеристиками.

Бактеріальне забруднення та деструкція характерні в тій чи іншій мірі для всіх відомих напівпроникних мембран [3].

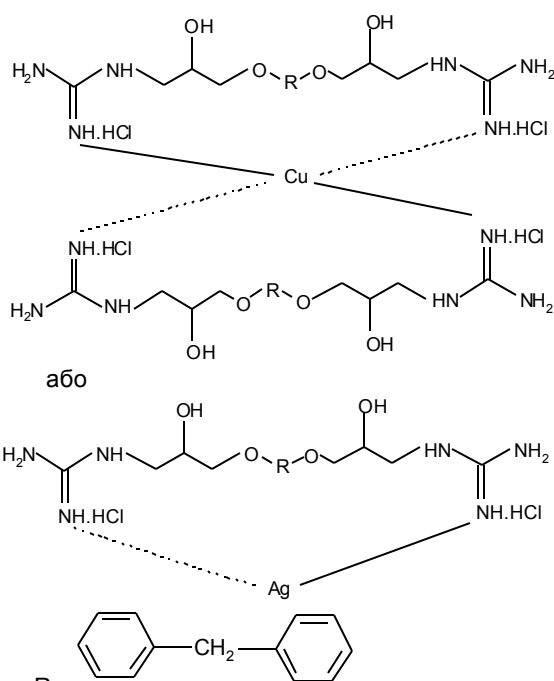
Найближчим аналогом запропонованої корисної моделі є спосіб отримання полісульфонової мембрани. Він полягає в тому, що мембрани отримують із формувальної суміші розчинів полімерів методом інверсії фаз. Формувальну суміш готують в такій послідовності: вводять у розчинник N,N-диметилацетамід (ДМАА) необхідну кількість поліетиленгліколю (ПЕГ) з молекулярною масою 400 та у формувальну суміш додатково додають 0,1-3,0 мас.% аміновмісного олігомеру, розчиняють полімер - полісульфон (ПС), проводять вакуумне фільтрування розчину полімеру. Співвідношення компонентів у формувальній суміші: ПС:ПЕГ:ДМАА - 22:18:60. 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 ПС осаджується до утворення мембрани [4].

Перевагами полісульфонової мембрани отриманих за найближчим аналогом є їх хімічна та термічна стійкість, стабільність при низьких та високих значеннях рН.

Недоліком є те, що вони проявляють короткочасну бактерицидну активність (до 30 діб) мають не високу продуктивність, що в результаті призводить до зниження терміну їх експлуатації.

Задачею корисної моделі є отримання полісульфонової мембрани з довготривалими бактерицидними властивостями та підвищення продуктивності, що забезпечує подовження терміну експлуатації шляхом зменшення їх біологічного забруднення продуктами життєдіяльності мікроорганізмів.

Поставлена задача реалізується тим, що по способу отримання бактерицидних полісульфонової мембрани з формувальної суміші ПС:ПЕГ:ДМАА в співвідношенні 22:18:60 методом інверсії фаз, яку наносять тонким шаром на скло за допомогою поливального ножа, витримують на повітрі для часткового випаровування розчинника з поверхні полімерної плівки розчину, занурюють скляну пластину із нанесеною полімерною плівкою у коагуляційну ванну до утворення мембрани, згідно із запропонованою корисною моделлю, у формувальну суміш додатково додають 0,1-1,5 мас.% олігоетергуанідинового комплексу з металом загальної формули:



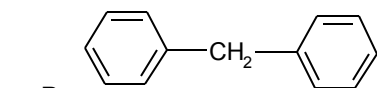
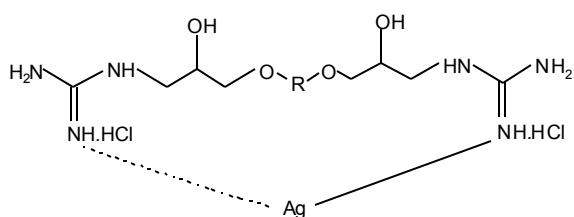
Відмітними ознаками запропонованого способу є введення в склад формувальної суміші олігоетергуанідинового комплексу з металом вказаної структурної формули, який в сукупності з іншими ознаками забезпечує досягнення вказаного технічного результату: отримання полісульфонової мембрани з довготривалими бактерицидними властивостями та підвищення продуктивності, що приводить до подовження терміну експлуатації шляхом зменшення їх біологічного забруднення продуктами життєдіяльності мікроорганізмів.

Олігоетергуанідинові комплекси з металом в літературі не описані і були вперше синтезовані в Інституті хімії високомолекулярних сполук НАН України.

Запропонований спосіб реалізується наступним чином. Формувальну суміш готують в такій послідовності: введення у розчинник - N,N-диметилацетамід необхідної кількості олігоетергуанідинового комплексу з металом вказаної структурної формули та поліетиленгліколю з молекулярною масою 400 ("LOBA FEINCHEMIE", Австрія), розчинення полімеру - полісульфон марки UDEL-3500 (Solvay Advanced Polymers) без додаткового очищення, вакуумне фільтрування розчину полімеру. Одержану суміш наносять тонким шаром на скло за допомогою формувального ножа (товщина шару $0,20 \pm 0,05$ мм), витримують на повітрі для часткового випаровування розчинника з поверхні полімерного розчину - 60 ± 5 с, занурюють скляну пластину із нанесеною полімерною плівкою у коагуляційну ванну ($t = 22 \pm 2^\circ\text{C}$) де нерозчинний у воді ПС осаджується до утворення мембрани.

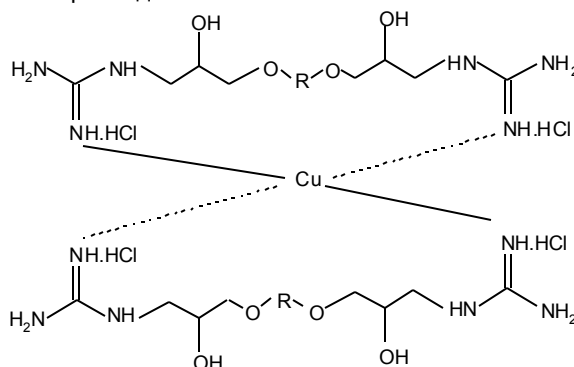
Всі показники отриманих бактерицидних полісульфонової мембрани представлені в таблиці 1-2. В таблицях наведено:

- приклад I - комплекс з сріблом (Ag),
 - приклад II - комплекс з міддю (Cu).
- Приклад I



де R-

Приклад II



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 вирос-

ла 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 з формувальної суміші без додавання олігоетергуанідинового комплексу з металом. 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 $0,05 \text{ МПа}$. 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 (КУО), що виростили на отриманій мембрані. Та виражали у відсотках щодо кількості КУО, що виростили на поверхні мембрани за прототипом.

В таблиці 1 наведені результати бактерицидної активності полісульфонових мембран від вмісту олігоетергуанідинового комплексу з металом в формувальній суміші до грамнегативної бактерії *Escherichia coli* HB 101.

Таблиця 1

Бактерицидність мембран з формувальної суміші
ПС:ПЕГ:ДМАА - 22:18:60 від вмісту олігоетергуанідинового комплексу з металом (ОЕГК) в ній

Концентрація ОЕГК, мас.%	Бактерицидність, %		
	Приклад		Мембрана за найближчим аналогом
	I	II	
0,10	100	90	32
0,50	100	100	98
1,00	100	100	100
1,50	100	100	100

Як показують дані табл.1, антибактеріальна активність полісульфонових мембран залежить від концентрації та протийону металу в сполучі олігоетергуанідинового комплексу в формувальній суміші - при збільшенні її концентрації бактерицидність мембран зростає. Так, при концентрації $0,50 \text{ мас.}\%$ ОЕГК (приклад I та приклад II) в формувальній суміші бактерицидність мембран складає 100% і при подальшому збільшенні концент-

рації бактерицидність залишається стабільною. $1,5 \text{ мас.}\%$ ОЕГК - максимально-допустима концентрація для формування мембран. Введення вищих концентрацій олігоетергуанідинового комплексу з металом у формувальну суміш не дозволяє отримати гомогенного розчину необхідного для формування мембран. Характеристики отриманих мембран від терміну їх експлуатації представлено в таблиці 2.

Таблиця 2

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

Т, дів	I		II		Мембрана за найближчим аналогом	
	J_v , л/м ² ·год.	Б, %	J_v , л/м ² ·год.	Б, %	J_v , л/м ² ·год.	Б, %
0	480	100	520	100	108	100
1	476	100	513	100	187	100
2	471	100	510	100	202	100
3	465	100	505	100	220	100
5	463	100	498	100	212	100
7	460	100	492	100	198	100
10	456	100	485	100	195	100
20	450	100	480	100	192	100
30	444	100	477	100	191	100
40	435	100	475	100	189	82
50	432	100	463	85	188	0
60	430	100	459	50	187	0

*Формувальна суміш ПС:ПЕГ:ДМАА - 22:18:60 з вмістом олігоетергуанідинового комплексу з металом 1,00мас. %.

Як свідчать дані табл.2, мембрани отримані з додаванням олігоетергуанідинового комплексу з сріблом (приклад I) найдовше проявляють бактерицидну дію (60 дів) на відміну від мембран отриманих з додаванням олігоетергуанідинового комплексу з міддю (приклад II) (40 дів), тоді як мембрани отримані за найближчим аналогом проявляють антибактеріальну активність до 30 дів експлуатації. Додавання олігоетергуанідинового комплексу з металами (приклад I, приклад II) приводить до суттєвого збільшення продуктивності мембрани в порівнянні з мембраною за найближчим аналогом.

Полісульфонові мембрани одержані запропонованим способом забезпечують:

- бактерицидні властивості;
- підвищення продуктивності;
- подовження терміну експлуатації мембрани шляхом зменшення її біологічного забруднення продуктами життєдіяльності мікроорганізмів.

Джерела інформації:

1. V. Kaiser, C. Stropnik. Membranes from polysulphone /N,N-dimethylacetamide/Water system; structure and water flux //Acta Chim. Slov. -2000. - Vol.47. -P.205-213.

2. C. Barth et al. Asymmetric polysulfone and polyethersulfone membranes: effects of thermodynamic conditions during formation on their performance //J. Membr. Sci. -2000. -Vol.169. -P.287-299.

3. Hrasch P., Gorenflo A., Fuder C., Deleage A., Frimmel F.H. Biofouling of ultra - and nanofiltration membranes for drinking water treatment characterized by fluorescence in situ hybridization (FISH) //Desalination. -2005. -Vol.172. -P.41-52.

4. Деклараційний патент України на корисну модель, Босак В.З., Вакулук П.В., Бурбан А.Ф., Коновалова В.В., Вортман М.Я., Клименко Н.С., Шевченко В., "Спосіб отримання напівпроникної мембрани" (19)UA (11)22871(13)U, 25.04.2007, Бюл. №5, 2007р. -прототип.