

Корисна модель відноситься до композицій, що містять кополімер вініліденфлуориду з тетрафлуоретиленом та нітроген в основному ланцюгу для напівпроникних мембран для процесів розділення і призначена для обробки стічних вод і технологічних розчинів.

Відомі композиції на основі фторопластів для формування напівпроникних мембран такого складу: полімер (полівініліденфлуорид (ПВДФ), кополімер вініліденфлуориду з тетрафлуоретиленом (ПВДФ-ко-ТФЕ: Фторопласт - 42), або з гексафлуоропропіленом (ПВДФ-ко-ГФП: Фторопласт - 62)), апротонний розчинник (N,N-диметилформамід (ДФМА), N,N-диметилацетамід (ДМАА), N-метил-2-піролідон), пороутворювач (поліетиленгліколь (ПЕГ), полівінілпіролідон, LiClO₄·3H₂O триметилфосфат). Властивості отриманих мембран залежать від характеристик розчину флуорополімеру (в'язкості, концентрації, його молекулярної маси, природи розчинника та наявності пороутворювачів і електролітів [1-4].

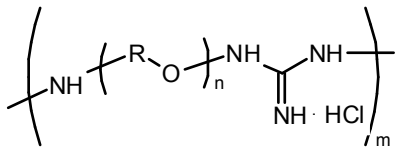
Найбільш близькою є формувальна композиція, що включає фторопласт - 42, апротонний розчинник диметилацетамід (ДМАА) та пороутворювач LiClO₄·3H₂O/триметилфосфат. Співвідношення компонентів: ФП:ДМАА: LiClO₄/ТМО - 14:82:4 [5].

Перевагами флуоровмісних мембран отриманих з формувальної композиції за прототипом є її хімічна та термічна стійкість, стабільність при низьких та високих значеннях рН.

Недоліком є те, що отримані мембрани не проявляють бактерицидних властивостей, мають слабкий негативний заряд поверхні, для них властива низька продуктивність та селективність щодо низькомолекулярних електролітів.

Задачею запропонованої корисної моделі є створення та удосконалення формувальної композиції для отримання бактерицидних напівпроникних флуоровмісних мембран з зарядженою поверхнею, підвищення їх продуктивності та селективності щодо низькомолекулярних електролітів.

Поставлена задача вирішується запропонованою формувальною композицією для напівпроникних флуоровмісних мембран, що являє собою розчин флуорополімеру в апротонному розчиннику, згідно з запропонованою корисною моделлю, як апротонний розчинник для флуорополімеру композиція містить суміш диметилформаміду та ацетону при співвідношенні компонентів ФП:ДФМА:А - 14:43:43, та додатково містить 0,10-3,00 мас % поліоксипропіленглікольгуанідину загальної формули:



де R-CH₂CH(CH₃)

n=4 - 34, m = 8 - 12.

Відмітними ознаками запропонованої корисної моделі є зміна складу формувальної композиції, де як апротонний розчинник для флуорополімеру використовують суміш диметилформаміду та ацетону, та додатково вводять поліоксипропіленглікольгуанідин вказаної структурної формули, що забезпечує досягнення вказаного технічного результату: отримання бактерицидних напівпроникних флуоровмісних мембран з зарядженою поверхнею, підвищення продуктивності та селективності щодо низькомолекулярних електролітів.

Експериментальне нами був підібраний склад формувальної композиції для напівпроникних мембран, що відповідає поставленій задачі.

Запропоновану формувальну композицію готують в такій послідовності: введення у розчинник (ДФМА/А) необхідної кількості поліоксипропіленглікольгуанідину вказаної структурної формули, розчинення полімеру - кополімеру вініліденфлуориду та тетрафлуоретилену марки Ф - 42Л (НПО „Пластполімер“, Росія) у розчиннику, вакуумне фільтрування розчину полімеру. Отримана композиція є гомогенною системою, прозора на вигляд, жовтуватого кольору, без сторонніх домішок та пухирців повітря.

Одержану формувальну композицію наносять на скло за допомогою поливального ножа (товщина шару 0,30 ± 0,05мм), витримують на повітрі для часткового випаровування розчинника з поверхні полімерного розчину t = 10 - 15хв, занурюють скляну пластину із нанесеною полімерною плівкою у коагуляційну ванну (T = 22 ± 2°C) де нерозчинний у воді ФП осаджують до утворення мембрани.

Для вивчення функціональних характеристик сформованих мембран:

продуктивності $\left(J_v, \frac{\text{л}}{\text{м}^2 \times \text{год}} \right)$ (табл.1) та коефіцієнту затримки (R, %) (табл.1) та використовували стандартну циліндричну комірку непроточного типу Amicon 8200 (Millipore Corporation, США) та модельні розчини низькомолекулярних електролітів - водні розчини CaCl₂ (х.ч.) і Na₂SO₄ (х.ч.) з концентрацією 1,0·10⁻³кмоль/м³. Концентрацію електролітів визначали з допомогою полум'яного фотометра ПАЖ - 3 (табл.1). Вимірювання поверхневого заряду мембран проводили на електрокінетичному аналізаторі (ЕКА, Anton Paar GmbH) (табл. 1).

Всі показники отриманих напівпроникних флуоровмісних мембран представлені в табл.1.

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 10⁶клітин/мл. Після розведення до концентрації 10³клітин/л, 10мл суспензії відфільтровували через досліджувану мембрану до сухого залишку. Контролем слугувала мембрана за прототипом, тобто з формувальної суміші без додавання поліоксипропіленглікольгуанідину. Фільтрацію проводили в установці непроточного типу Amicon 8200 (Millipore Corporation, США) з використанням термостатування і перемішування об'ємом 0,18дм³ і площею мембрани 26,4·10⁻⁴м². Робочий тиск становив 0,05 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 виросли на отриманій мембрані. Та виражали у відсотках щодо кількості КУО, що виросли на поверхні мембрани за прототипом.

Будь-яка видозміна формувальної композиції приводить до зміни ефективного радіусу пор мембрани, що, в свою чергу, тягне за собою зміну величини об'ємного потоку води крізь мембрану. Таким чином, введення поліоксипропіленглікольгуанідину у формувальну композицію при отриманні мембран впливатиме на об'ємний потік води крізь мембрану по відношенні до її прототипу.

Таблиця 1

Вплив складу формувальної композиції на характеристики отриманих мембран

1 & c	Склад формувальної композиції						Характеристики от		зиманих мембран		
	ФП	ДМФА	Ацетон	ПОПГГ			$(J_v, \frac{\text{л}}{\text{м}^2 \times \text{год}})$	$\xi, \text{ мВ}$	R, %		Б, %
				n = 4, m = 12	n = 7, m = 10	N = 34, m = 8			Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	
К	14	43	43	-	-	-	160,9	-11,19±0,2	0	0	0
1	14	43	43	0,10	-	-	165,2	+4,1±0,4	35,4	0	100
2	14	43	43	0,50	-	-	173,1	+7,3±0,2	41,3	3,4	100
3	14	43	43	1,00	-	-	189,3	+10,8±0,6	67,8	5,7	100
4	14	43	43	2,00	-	-	230,9	+11,4±0,3	64,5	4,1	100
5	14	43	43	3,00	-	-	365,2	+12,1±0,4	58,2	3,6	100
6	14	43	43	-	0,10	-	157,4	+2,4±0,1	29,2	7,9	75
7	14	43	43	-	0,50	-	164,5	+4,7±0,2	46,9	10,3	100
8	14	43	43	-	1,00	-	175,3	+8,4±0,3	64,3	15,5	100
9	14	43	43	-	2,00	-	197,7	+9,6±0,4	58,6	13,4	100
10	14	43	43	-	3,00	-	305,4	+11,0±0,4	52,4	11,2	100
11	14	43	43	-	-	0,10	155,8	-2,7±0,3	20,2	8,5	20
12	14	43	43	-	-	0,50	152,3	+1,4±0,1	31,7	14,7	37
13	14	43	43	-	-	1,00	163,4	+3,9±0,5	48,5	19,8	51
14	14	43	43	-	-	2,00	187,9	+5,0±0,3	46,2	16,5	59
15	14	43	43	-	-	3,00	244,1	+6,1±0,4	44,6	14,3	60

К- мембрана без поліоксипропіленглікольгуанідину;

ФП - флуорполімер; ДМФА - диметилформамід; ПОПГГ - поліоксипропіленглікольгуанідин;

$J_v, \frac{\text{л}}{\text{м}^2 \times \text{год}}$ - продуктивність мембран,

ξ - заряд поверхні мембран, мВ (вимірювання заряду поверхні отриманих мембран проводили відносно розчину КС1 концентрацією $1 \cdot 10^{-3} \text{м}$)

R - коефіцієнт затримання, %

Б - бактерицидність, %

Як свідчать дані таблиці 1, введення поліоксипропіленглікольгуанідину у формувальну композицію при отриманні мембран суттєво підвищує їх продуктивність та викликає зміну електроповерхневих властивостей сформованих мембран, в порівнянні з мембраною за прототипом для якої характерний слабкий поверхневий негативний заряд (відбувається перезарядка поверхні, і мембрана набуває позитивного заряду).

Наявність йоногенних груп у поліоксипропіленглікольгуанідину створює передумови для значної зміни розділювальних властивостей сформованих мембран по відношенню щодо селективного затримання низькомолекулярних електролітів (йонів SO₄²⁻ та Ca²⁺). Як видно з табл.1, на отриманих мембранах селективність вища в порівнянні з мембраною за прототипом (на мембранах без введення поліоксипропіленглікольгуанідину у формувальну композицію затримання SO₄²⁻- йонів та Ca²⁺ - йонів не спостерігається).

Результати бактерицидної активності напівпроникних флуоровмісних мембран в залежності від вмісту поліоксипропіленглікольгуанідину в формувальній композиції до грамнегативної бактерії Escherichia coli HB 101, показують, що антибактеріальна активність мембран залежить від концентрації поліоксипропіленглікольгуанідину в формувальній композиції - при збільшенні його концентрації бактерицидність мембран зростає. Так, при концентрації 0,50мас% поліоксипропіленглікольгуанідину (для прикладу де n = 4, m = 12 та прикладу де n = 7, m = 10) в формувальній композиції бактерицидність мембран складає 100%, тоді як для поліоксипропіленглікольгуанідину (приклад де n = 34, m = 8) навіть при підвищенні концентрації до 2,00мас% бактерицидність становить лише 59% і при подальшому збільшенні концентрації залишається майже не змінною.

Формувальна композиція для отримання напівпроникних флуоровмісних мембран забезпечує:

- підвищення їх продуктивності;
- підвищення їх селективності щодо низькомолекулярних електролітів;
- бактерицидні властивості;
- отримані мембрани призначені для обробки стічних вод і технологічних розчинів, для одержання високоякісної питної води для потреб медичної, фармацевтичної і харчової промисловості.

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 LiC104/water/DMF/PVDF system // Polymer 44, 2003, №

2, 413-422.

4. C. Feng, R. Wang, B. Shi, G. Li and Y. Wu. Factors affecting pore structure and performance of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene) asymmetric porous membrane. *Journal of Membrane Science*, Volume 277, Issues 1-2, 1 June 2006, Pages 55-64.

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.