

Корисна модель відноситься до напівпроникних флуоровмісних 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 а протонних 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, температура, 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 їхньої експлуатації [4].

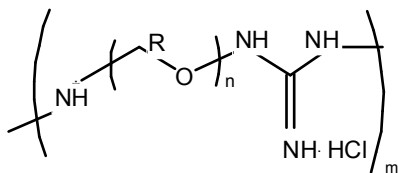
Прототипом запропонованої корисної моделі є спосіб отримання напівпроникних флуоровмісних мембран. Він полягає у тому, що мембрани отримують із розчину флуорополімерів методом інверсії фаз. Формувальну суміш готують у такій послідовності: у розчинник диметилацетамід (ДМАА) додають пороутворювач  $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ /триметилфосфат та розчиняють у ньому флуорополімер (кополімер вініліденфлуориду з тетрафлуоретиленом), 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 напівпроникних флуоровмісних 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 напівпроникних флуоровмісних мембран з бактерицидними властивостями методом інверсії фаз, що забезпечує 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 (ФП) методом інверсії фаз, який 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, як розчинник для флуорополімеру беруть суміш диметилформаміду та ацетону у співвідношенні ФП:ДМФА:А - 14:43:43, та у формувальну суміш додатково додають 0,10-3,00мас.% поліоксипропіленглікольгуанідину загальної формули:



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

n=4-34, m=8-12

Відмітними ознаками запропонованого способу є зміна розчинника у формувальній суміші і введення до її складу поліоксипропіленглікольгуанідину вказаної структурної формули, які у сукупності забезпечують досягнення вказаного технічного результату: отримання напівпроникних флуоровмісних 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: до флуорополімеру марки Ф - 42Л (НПО "Пластполімер", Росія) додають 0,10-3,00мас.% поліоксипропіленглікольгуанідину та розчиняють у розчиннику (суміш диметилформамід/Ацетон=1/1) ("Aldrich", США), потім отриманий розчин відфільтровують на вакуумному фільтрі. Співвідношення компонентів - 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.

Всі показники отриманих напівпроникних флуоровмісних мембран представлені в таблиці 1-2. 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 з формувальної суміші без додавання поліоксипропіленглікольгуанідину. Фільтрацію проводили в установці непроточного типу Amicon 8200 (Millipore Corporation, США) з використанням термостатування і перемішування об'ємом  $0,18 \text{ дм}^3$  і площею мембрани  $26,4 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$ . Робочий тиск становив  $0,05 \text{ МПа}$ . Робоча температура  $25^\circ \text{C}$ . Після фільтрації мембрану інкубували на щільному діагностично-диференційному середовищі Ендо за температури  $32^\circ \text{C}$  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.

У таблиці 1 наведено результати бактерицидної активності напівпроникних флуоровмісних мембран залежно від вмісту поліоксипропіленглікольгуанідину в формувальній суміші щодо грамнегативної бактерії *Escherichia coli* HB 101.

Таблиця 1

Бактерицидність мембран з формувальної суміші ФП:ДМФА:А - 14:43:43 залежно від вмісту поліоксипропіленглікольгуанідину в ній

Вміст поліоксипропіленглікольгуанідину, мас %	Бактерицидність, %			
	Приклад:			Мембрана за прототипом
	I	II	III	
0,10	100	75	20	0
0,50	100	100	37	0
1,00	100	100	51	0
2,00	100	100	59	0
3,00	100	100	60	0

Як засвідчують дані, наведені у таблиці 1, антибактеріальна активність напівпроникних флуоровмісних мембран залежить від концентрації поліоксипропіленглікольгуанідину в формувальній суміші - при збільшенні їх концентрації бактерицидність мембран також підвищується. Так, за концентрації  $0,50 \text{ мас.}\%$  поліоксипропіленглікольгуанідину (приклад I і приклад II) у формувальній суміші бактерицидність мембран складає  $100\%$ , тоді як для поліоксипропіленглікольгуанідину (приклад III) навіть за умови підвищення концентрації до  $2,00 \text{ мас.}\%$  бактерицидність становить лише  $59\%$  і за подальшого збільшення концентрації залишається практично незмінною.

Таблиця 2

Характеристики отриманих мембран залежно від вмісту поліоксипропіленглікольгуанідину в формувальній суміші та терміну їх експлуатації

Термін експ-ції, доба	Вміст, мас %	Приклад						Мембрана за прототипом	
		I		II		III		Jv, л/м <sup>2</sup> год	Б, %
		Jv, л/м <sup>2</sup> год	Б, %	Jv, л/м <sup>2</sup> год	Б, %	Jv, л/м <sup>2</sup> год	Б, %		
0	0,1	165,2	100	157,4	75	155,8	20	160,9	0
	1	189,3	100	175,3	100	163,4	51		
	3	365,2	100	305,4	100	244,1	60		
1	0,1	169,2	100	164,3	74	162,7	20	135,2	0
	1	203,4	100	185,3	100	176,4	50		
	3	391,7	100	321,5	100	252,1	59		
5	0,1	173,9	100	161,8	72	141,2	19	66,4	0
	1	204,1	100	195,1	100	150,3	46		
	3	384,0	100	315,4	100	246,7	54		
10	од	163,2	92	154,1	64	115,4	18	29,7	0
	1	190,9	100	188,3	100	121,6	40		
	3	372,5	100	307,6	100	219,1	49		
30	0,1	151,6	64	146,4	51	79,3	16	-	0
	1	184,4	89	182,6	95	91,4	32		
	3	361,8	95	299,3	100	196,7	41		
60	0,1	140,4	20	135,0	18	19,6	14	-	0
	1	180,1	23	159,2	31	43,7	25		
	3	357,3	29	282,6	54	174,1	33		

\*Бактерицидність (Б, %) та продуктивність (Jv, л/м<sup>2</sup> год)

Як свідчать дані, наведені у таблиці 2, мембрани, отримані з додаванням поліоксипропіленглікольгуанідинів (приклади I-III), виявляють бактерицидну дію протягом експлуатації 60 діб, на відміну від мембрани за прототипом, що не виявляє бактерицидних властивостей, внаслідок чого термін експлуатації знижується до 10 діб. Бактерицидність мембран для прикладів I-II становить 100% протягом 10 діб (табл.2), після чого починає знижуватись тим більше, чим менша молекулярна маса поліоксипропіленглікольгуанідину. Для мембрани, отриманої за прикладом III, початкова бактерицидність становить лише 51-60%. Разом із тим у цих мембран бактерицидність менше залежить від часу експлуатації і за тривалості експлуатації 60 діб вона спадає лише до 25-33%. Такі властивості пояснюються більшою молекулярною масою модифікуючої речовини (приклад III).

Таким чином, напівпроникні флуоровмісні 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 LiClO<sub>4</sub>/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.