



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **112239** (13) **U**  
(51) МПК (2016.01)**B01D 15/08** (2006.01)**B01D 71/40** (2006.01)**C07C 39/00****C08F 24/00****C08L 33/00****C08L 75/00**ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ****(21)** Номер заявки: **u 2016 05627****(22)** Дата подання заявки: **25.05.2016****(24)** Дата, з якої є чинними  
права на корисну  
модель: **12.12.2016****(46)** Публікація відомостей  
про видачу патенту: **12.12.2016, Бюл.№ 23****(72)** Винахідник(и):**Сергеєва Тетяна Анатолівна (UA),  
Бровко Олександр Олександрович (UA),  
Горбач Лариса Анатолівна (UA),  
Степаненко Людмила Василівна (UA),  
Луцик Олена Дмитрівна (UA),  
Сергеєва Людмила Михайлівна (UA),  
Ельська Ганна Валентинівна (UA)****(73)** Власник(и):**ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ  
СПОЛУК НАН УКРАЇНИ,  
Харківське шосе, 48, м. Київ, 02160 (UA),  
ІНСТИТУТ МОЛЕКУЛЯРНОЇ БІОЛОГІЇ ТА  
ГЕНЕТИКИ НАН УКРАЇНИ,  
вул. Академіка Заболотного, 150, м. Київ,  
03680 (UA)****(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ПОЛІМЕРНОЇ МЕМБРАНИ ДЛЯ АДСОРБУВАННЯ СПОЛУК ФЕНОЛІВ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ****(57)** Реферат:

Спосіб одержання полімерної мембрани для адсорбування сполук фенолів у водних розчинах включає приготування суміші зшивача три(етилєнглїколь)-диметакрилату, пластифікатора олігоуретанакрилату, матриці, функціонального мономера, додавання до неї пороутворювача полієтиленглїколю ММ20000, ініціатора полімеризації, розчинника диметилформаміду і подальшу полімеризацію одержаної суміші. При цьому беруть як матрицю о-гідроксифенол або його похідні, як функціональний мономер - етиловий ефір уроканової кислоти, як ініціатор полімеризації - азобісізобутиронїтрил, додають каталізатор - сіль  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  і проводять полімеризацію реакційної суміші за температури 80 °С впродовж 12 годин.

**UA 112239 U**



Корисна модель належить до способів одержання полімерних мембран на основі ненасичених кислот та їх похідних і призначених для селективної адсорбції речовин і застосування в аналітичній хімії і біохімії, в установах по екологічному моніторингу, в медицині та ін.

Відомі способи одержання за принципом молекулярного імпринтингу полімерних мембран, селективних до різних токсинів. Для цього готують мономерну суміш, основними компонентами якої є акрилатні сполуки і функціональний мономер - метакрилова кислота [1] або діетиламін-етилметакрилат [2]. До суміші додають також матрицю (сполуку, яку адсорбують із розчину) - токсини атразин [1] або афлатоксин [2]. Потім суміш полімеризують. Одержані полімерні мембрани селективно адсорбують із розчинів тільки вищевказані токсини. Але вони не адсорбують сполуки орто-гідроксифенолу (о-ГФ) із їх водних розчинів та не можуть бути застосовані для їх визначення.

Найбільш близьким до заявленої корисної моделі є спосіб одержання полімерної мембрани для адсорбування і визначення фенолу, який здійснюють за принципом молекулярного імпринтингу, згідно з яким готують суміш пластифікатора олігоуретанаакрилату (ОУА) і зшивача три(етилєнглїколь) диметакрилату (ТЭДМ), до неї додають пороутворювач полієтиленглїколь ММ20000 (ПЕГ), ініціатор полімеризації кеталь, розчинник диметилформамід (ДМФ), матрицю-фенол і функціональний мономер (ФМ) - речовину, вибрану із групи: ітаконова кислота, 2-акриламід-2-метил-1-пропансульфонова кислота, метакрилова кислота, акриламід. Після розчинення всіх компонентів суміші її полімеризують, формуючи мембрану у вигляді плівки [3].

Полімерна мембрана за цим способом переважно адсорбує сполуки фенолу, що містять один гідроксил в бензольному кільці. Але вона практично не адсорбує сполуки фенолу, які містять ОН-групи в орто-положенні до фенольного гідроксилу, а саме, о-гідроксифенол (катехол) та його похідні, наприклад, 2,3-дигідроксифенол (пірогалол) та ін.

Задачею корисної моделі є розробка способу одержання полімерної мембрани за принципом молекулярного імпринтингу, який дозволяє адсорбувати о-гідроксифеноли із водних розчинів та визначати їх вміст.

Поставлена задача вирішується тим, що за способом одержання полімерної мембрани, що включає приготування суміші зшивача три(етилєнглїколь)-диметакрилату, пластифікатора олігоуретанаакрилату, матриці, функціонального мономера, додавання до неї пороутворювача полієтиленглїколю ММ20000, ініціатора полімеризації, розчинника диметилформаміду і подальшу полімеризацію одержаної суміші, згідно з корисною моделлю, беруть як матрицю о-гідроксифенол або його похідні, як функціональний мономер - етиловий ефір уроканової кислоти (ЕУК), як ініціатор полімеризації - азобісізобутиронїтрил (АБН), додають каталізатор - сіль  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  і проводять полімеризацію реакційної суміші за температури  $80^\circ\text{C}$  впродовж 12 годин.

Спосіб здійснюють за принципом молекулярного імпринтингу.

Суть корисної моделі підтверджується прикладами способу одержання і застосування створеної полімерної мембрани і наведеними в таблиці даними по визначенню концентрацій о-гідроксифенолів у водних розчинах.

Приклад 1 способу одержання полімерної мембрани для адсорбування о-гідроксифенолу

Готували суміш вагою 1,2012 г ТЕДМ і ОУА із співвідношенням (85:15) % ваг. відповідно. До неї додавали 0,0069 г о-ГФ, 0,0619 г ЕУК, 0,1895 г ПЕГ і 1,25 г ДМФ і всю суміш ретельно перемішували. Потім до суміші додавали 0,1068 г АБН і 0,134 г  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  і всю масу витримували за температури  $60^\circ\text{C}$  до повного розплавлення ПЕГ. Полімеризацію проводили за температури  $80^\circ\text{C}$  впродовж 12 годин у герметичних скляних формах, попередньо оброблених стандартним антиадгезивом. Одержану полімерну плівку піддавали екстракції в апараті Сокслета в етанолі протягом 8 год. для видалення з неї матриці (о-ГФ),  $\text{CuCl}_2$  і залишків незаполімеризованих компонентів. Далі плівку відмивали в ДМФ та водою. Перед оцінкою каталітичних властивостей плівок їх висушували за температури  $(45-50)^\circ\text{C}$  до сталої ваги.

Приклади 2-5 реалізації способу наведені в таблиці.

Визначення о-гідроксифенолів у водних розчинах за допомогою полімерної мембрани згідно з запропонованим способом.

Полімерна мембрана є основою селективного елемента портативного сенсорного пристрою для експрес-визначення о-гідроксифенолів у водних розчинах. Принцип кількісного визначення о-ГФ в даному приладі оснований на здатності полімерної мембрани до каталітичного окислення адсорбованого о-ГФ з виділенням кисню, зміна концентрації якого реєструється приладом.

Концентрацію кисню вимірювали за допомогою універсального киснеміру та кисневого електрода MERA-ELWRO 5221 та 5972, відповідно, який працює за принципом гальванічного

елемента із срібним катодом і цинковим анодом. Розчинений в зразку кисень відновлюється на катоді, а на аноді одночасно окислюється цинк. Інтенсивність струму, що виникає в гальванічному елементі, прямо пропорційна парціальному тиску кисню, розчиненому в досліджуваному зразку. В приладі фіксується цей сигнал напруги (сенсорний відгук), величина якого має прямий графічний зв'язок з концентрацією о-ГФ в розчині.

Як видно із таблиці, спосіб, що заявляється, дозволяє адсорбувати і визначати сполуки о-гідроксифенолу із водних розчинів (приклад 1, 2, 4). Але повнота визначення концентрації о-ГФ суттєво зменшується при зменшенні вмісту ФМ в складі мембрани (приклад 2к). При збільшенні вмісту ФМ порівняно з прикладами 1 і 4 спостерігається втрата механічної міцності мембрани в результаті утворення жорсткої сітки при полімеризації і підвищення її крихкості.

Використання в портативній сенсорній системі полімерної мембрани за найближчим аналогом демонструє відсутність сенсорного відгуку на присутність о-ГФ, який було попередньо введено у водний розчин. Це свідчить про відсутність адсорбції о-ГФ і його похідних мембраною за найближчим аналогом, а також неможливість визначати ці сполуки в умовах способу, що заявляється.

Таблиця

Визначення концентрації о-гідроксифенолів за допомогою полімерної мембрани, одержаної запропонованим способом з використанням портативного сенсорного пристрою

№№ прикладів	Склад полімерної мембрани згідно з корисною моделлю						Співвідношен- ня Матриця: ФМ, вагов.	Концентрація* о- гідроксифенолів в розчині, мМ	
	ТЕДМ + ОУА, г	Матриця г	ФМ ЕУК, г	ПЕГ + ДМФ, г	Ініціатор полімери- зації АБН, г	Каталіза- тор CuCl <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O, г		Макси- мальна	Міні- мальна
1	1,2012	О-ГФ, 0,0069	0,0619	0,1895+1,2500	0,1068	0,134	1,00:8,97	5,00±0,08	0,063
2к	1,2012	0,0069	0,0486	0,1895+1,2500	0,1068	0,134	1,00:7,05	2,34±0,06	0,098
3к	1,2012	0,0069	0,0750	0,1895+1,2500	0,1068	0,134	1,00:10,83	Плівка кришиться	
4	1,2012	2,3- дігідрокси- фенол, 0,0069	0,0619	0,1895+1,2500	0,1068	0,134	1,00:8,97	5,07±0,05	0,072
За найближчим аналогом									
5	0,3447	Фенол, 0,020	Ітаконова кислота або інші 0,0553	0,460	Кеталь, 0,002	-	1:2 (молі)	Прилад не фіксує наявність о- гідроксифенолів в розчині	

\* В розчин введено 5,00 мМ визначуваної сполуки о-гідроксифенолів

Джерела інформації:

1. T.A. Sergeyeva, S.A. Piletsky, E.V. Piletska at al. - In situ formation of porous molecularly imprinted polymer membranes // Macromolecules. - 2003. V. 36. P. 7352-7357.

2. Т.А. Сергеева, О.В. Пілецька, О.О. Бровко та ін. - Афлатоксин-селективні молекулярно-імпринтовані полімерні мембрани на основі акрилатполіуретанових напів-ВПС // Укр.біохім.ж. - 2007. Т. 79. № 5. С. 109-115.

3. Л.А. Горбач, О.А. Слінченко, О.О. Бровко та ін. - Спосіб одержання полімерної мембрани для визначення токсинів у водних розчинах // Пат. Укр. на кор. мод. № 46912, 11.01.2010. - найближчий аналог.

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб одержання полімерної мембрани для адсорбування сполук фенолів у водних розчинах, що включає приготування суміші зшивача три(етиленгліколь)-диметакрилату, пластифікатора олігоуретанакрилату, матриці, функціонального мономера, додавання до неї пороутворювача поліетиленгліколю ММ20000, ініціатора полімеризації, розчинника диметилформаміду і подальшу полімеризацію одержаної суміші, який **відрізняється** тим, що беруть як матрицю о-гідроксифенол або його похідні, як функціональний мономер - етиловий ефір уроканової кислоти, як ініціатор полімеризації - азобісізобутиронітрил, додають каталізатор - сіль CuCl<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O і проводять полімеризацію реакційної суміші за температури 80 °С впродовж 12 годин.

---

Комп'ютерна верстка О. Гергіль

---

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

---

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601