



УКРАЇНА

(19) UA (11) 85236 (13) C2
(51) МПК (2006)
B01D 71/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ПОЛІАМІДНИХ МЕМБРАН

1

(21) а200613352

(22) 18.12.2006

(24) 12.01.2009

(46) 12.01.2009, Бюл.№ 1, 2009 р.

(72) СУБЕРЛЯК ОЛЕГ ВОЛОДИМИРОВИЧ, UA,
МЕЛЬНИК ЮРІЙ ЯРОСЛАВОВИЧ, UA, БАРАН НА-
ТАЛІЯ МИРОНІВНА, UA(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА
ПОЛІТЕХНІКА", UA

(56) US 4450126 від 22.05.1984

GB 1360665 від 17.07.1974

GB 1177748 від 14.01.1970

JP 63287503 від 24.11.1988

JP 2026917 від 29.01.1990

US 5143616 від 01.09.1992

RU 2161530 від 10.01.2001

SU 1806148 від 30.03.1993

SU 1223947 від 15.04.1986

2

JP 11300181 від 11.02.1999

(57) 1. Спосіб одержання поліамідних мембран, що включає сухе формування з розчину аліфатичного поліаміду і полімерної складової в суміші мурашиної кислоти з водою, який **відрізняється** тим, що як аліфатичний поліамід використовують поліамід-6, а як полімерну складову - полівінілпіролідон, при наступному співвідношенні компонентів, % мас.:

поліамід-6	4,90 ÷ 14,70
полівінілпіролідон	0,07 ÷ 0,72
мурашина кислота	71,15 ÷ 79,50
вода	13,80 ÷ 15,50.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що одержані мембрани додатково піддають гідротермальної обробці.

Винахід відноситься до технології полімерних матеріалів, зокрема одержання напівпроникних мембран на основі поліамідів.

Відомий спосіб одержання поліамідних мембран, що включає сухе формування з розчину аліфатичного поліаміду і полімерного доданку в суміші мурашиної кислоти з водою [Patent 4450126 US. High strength nylon blend membranes. Resting R. E. МПК Заяв. 21.04.1982, №370340, опубл. 22.05.1984]. Це випадок одностадійного типового сухого процесу одержання пористої мембрани після повного випаровування розчину, який містить тільки полімери і розчинник.

Проте такі мембрани мають недостатню дифузійну проникність, зокрема щодо води, оскільки полярні амідні групи, які містяться в їх макромолекулах зумовлюють сильні міжмолекулярні взаємодії за участю водневих зв'язків, що зменшує їх дифузійну проникність.

В основу винаходу поставлено завдання розробити спосіб одержання поліамідних мембран, в якому використання нових аліфатичного поліаміду та полімерного доданку дозволило б підвищити дифузійну проникність і сорбційну здатність одержаних мембран.

Поставлене завдання вирішується тим, що в способі одержання поліамідних мембран, що включає сухе формування з розчину аліфатичного поліаміду і полімерного доданку в суміші мурашиної кислоти з водою, згідно з винаходом, як аліфатичний поліамід використовують поліамід-6 (ПА-6), а як полімерний доданок - полівінілпіролідон (ПВП), при наступному співвідношенні компонентів, % мас:

Поліамід-6	4,90 ÷ 14,70
Полівінілпіролідон	0,07 ÷ 0,72
Мурашина кислота	71,15 ÷ 9,50
Вода	13,80 ÷ 15,50

Це забезпечує утворення пористої структури мембран завдяки полімер-полімерній взаємодії у формі водневого зв'язку, яка сильніша, ніж ефекти взаємодії розчинник-полімер і від сил гравітації, і додаткову гідрофілізацію поліаміду, що в свою чергу сприяє підвищенню дифузійної проникності і сорбційну здатність мембран.

Доцільно одержані мембрани піддавати гідротермальної обробці.

Це дозволяє підвищувати як їх проникність так і механічну міцність, за рахунок вимивання вільно-

(13) C2

(11) 85236

(19) UA

го водорозчинного ПВП та зниження внутрішніх напружень в мембрані.

Для одержання мембран були використані: поліамід-6 (ТУ 6-06-С143-84); полівінілпіролідон (ТУ 64-9-03-86); мурашина кислота (згідно ГОСТ 5848); вода дистильована (згідно ГОСТ 6709).

Спосіб здійснювали так. Змішували мурашину кислоту з водою і розчиняли в ній ПА-6 та ПВП при інтенсивному перемішуванні. Отриманий розчин фільтрували і відливали на скляну пластину з обмежувальною рамкою, розміщену горизонтально в повітряному термостаті. Товщину отримуваних мембран регулювали висотою обмежувальної рамки. Упарювання розчинника проводили при температурі 70-90°C, після чого пластини занурювали в водяну баню, відділяли мембрани від пластин і гідратували їх у дистильованій воді протягом 24 год до повного видалення розчинника. Одержані мембрани піддавали гідротермальній обробці при температурі 80-90°C або проводили їх випробування.

Фізико-механічні випробування мембран проводили згідно ГОСТ 14236, дифузійну проникність в процід діалізу модельної речовини (хлориду натрію) з водного розчину визначали за допомо-

гою установки для діалізу за стандартною методикою [Дубяга В. П., Перепечкин Л. П., Катаевский Е. Е. Полимерные мембраны. - М.: Химия, 1981. - 232с.], сорбційну здатність оцінювали за рівновесним водопоглинанням згідно ГОСТ 4650.

Приклад 1. Поліамід-6 (4,9%мас.) розчиняли в суміші: мурашина кислота (79,5%мас.) - вода (15,5%мас.) і додавали полівінілпіролідон (0,1%мас.) (табл.1). Мембрану одержували сухим формуванням, для чого приготований розчин відливали на скляну пластину і проводили упарювання розчинника в повітряному термостаті при температурі 80°C. Після упарювання розчинника мембрану гідратували протягом 24 год при кімнатній температурі і визначали її властивості, наведені в таблиці 2.

Приклади 2-6. Мембрани одержували аналогічно, змінювали співвідношення ПА-6 і ПВП в розчині, а також склад суміші: мурашина кислота-вода. Компонентні склади розчинів для одержання мембран наведені в таблиці 1. Мембрану, отриману в прикладі 4, додатково піддавали гідротермальній обробці при температурі 90°C протягом 10 хвилин. Властивості одержаних мембран - в таблиці 2.

Таблиця 1

Склади розчинів для одержання мембран

Компоненти	Вміст компонентів, % мас.					
	1	2	3	4	5	6
Поліамід-6	4,90	7,06	14,70	7,06	7,13	6,48
Полівінілпіролідон	0,10	0,14	0,30	0,14	0,07	0,72
Мурашина кислота	79,50	79,00	71,15	77,60	77,60	77,60
Вода	15,50	13,80	13,85	15,20	15,20	15,20

Таблиця 2

Властивості одержаних мембран

Властивості	Мембрани складів					
	1	2	3	4	5	6
Міцність при розриві, Н/мм ²	1,1	1,5	2,1	1,4/2,4	1,6	1,4
Видовження при розриві, %	11	12	23	14/17	6	14
Водопоглинання, %	16	29	15	31/35	29	34
K _{NaCl} моль·м ⁻² ·год ⁻¹	5,9	6,0	10,5	6,8/8,0	4,3	19,0

K_{NaCl} - коефіцієнт дифузійної проникності при діалізі для хлориду натрію з 1,5%-ного водного розчину; / в знаменнику - для гідротермально оброблених мембран.