

Корисна модель відноситься до композицій на основі полісульфонів для напівпроникних мембран для процесів розділення і призначена для обробки стічних вод і технологічних розчинів.

Відомі композиції на основі полісульфону для формування напівпроникних мембран такого складу: полісульфон (ПС), апротонний розчинник (N,N-диметилформамід, N,N-диметилацетамід (ДМАА), диметилсульфоксид), пороутворювач (поліетиленгліколь (ПЕГ), полівінілпіролідон). Властивості отриманих мембран залежать від характеристик розчину полісульфону (в'язкості, концентрації, його молекулярної маси, природи розчинника та наявності пороутворювачів і електролітів [1, 2].

Найбільш близькою є формувальна композиція що включає полісульфон, поліетиленгліколь та диметилацетамід. Співвідношення компонентів ПС:ПЕГ:ДМАА-22:18:60 [3].

Перевагами полісульфонові мембрани отриманої з формувальної композиції за прототипом є її хімічна та термічна стійкість, стабільність при низьких та високих значеннях рН.

Недоліком є те, що отримана мембрана має слабкий заряд, для неї властива низька продуктивність та селективність щодо низькомолекулярних електролітів.

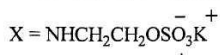
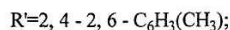
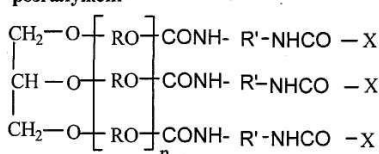
Задачею запропонованої корисної моделі є створення та удосконалення формувальної композиції для отримання напівпроникних мембран з зарядженою (аніоноактивною, катіоноактивною) поверхнею, підвищення її продуктивності та селективності щодо низькомолекулярних електролітів.

Поставлена задача вирішується запропонованою формувальною композицією для напівпроникних мембран, що включає ПС:ПЕГ:ДМАА-22:18:60, згідно з запропонованою корисною моделлю, вона додатково містить 0,1-2,5мас % іоногенного (аніоноактивного або катіоноактивного) олігомера з молекулярною масою 500-3000 лінійної або розгалуженої будови загальної формули:

лінійні



розгалужені*



$$n = 9; 18; 36$$

$$n^* = 7; 52$$

Відмітними ознаками запропонованої корисної моделі є зміна складу формувальної композиції, вона додатково містить олігомер вказаної структурної формули, який в сукупності з іншими ознаками забезпечує досягнення вказаного технічного результату: підвищення продуктивності та селективності щодо низькомолекулярних електролітів.

Відомо використання іоногенних олігомерів, як поверхнево-активних речовин [4, 5].

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

Запропоновану формувальну композицію готують в такій послідовності: введення у розчинник - N,N-диметилацетамід необхідної кількості олігомеру 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. Отримана композиція є гомогенною системою, прозора на вигляд, жовтуватого кольору, без сторонніх домішок та пухирців повітря.

Характеристики катіоноактивних та аніоноактивних іоногенних олігомерів представлені в таблиці 1.

Таблиця 1

Характеристики катіоноактивних та аніоноактивних іоногенних олігомерів

Приклади	Іоногенна група	n	ММ олігоетерного блоку	Вміст іоногенних груп, %
1	NH(CH ₂) ₂ OSO ₃ ⁻ K ⁺	9	500	22,39
2		18	1000	15,36
3		36	2000	9,75
4*	NH(CH ₂) ₂ OSO ₃ ⁻ K ⁺	7*	500	19,63
5*		52*	3000	9,54
6	(NH) ₂ COCH ₂ N ⁺ C ₅ H ₅ Cl ⁻	9	500	18,75
7		18	1000	12,90
8		36	2000	8,22
9*	(NH) ₂ COCH ₂ N ⁺ C ₅ H ₅ Cl ⁻	7*	500	17,23
10*		52*	3000	8,04

* сполуки розгалуженої будови;

Одержану формувальну композицію наносять на скло за допомогою поливального ножа (товщина шару 0,20±0,05мм), витримують на повітрі для часткового випаровування розчинника з поверхні полімерного розчину t=60±5с, занурюють скляну пластину із нанесеною полімерною плівкою у коагуляційну ванну (T=22±2°C) де нерозчинний у воді ПС осаджують до утворення мембрани.

Для вивчення функціональних характеристик сформованих мембран: продуктивність ($J_v, \frac{\text{л}}{\text{м}^2 \times \text{год}}$) (табл.2)

та коефіцієнту затримки (R, %) (табл.5) використовували стандартну циліндричну комірку непроточного типу Amicon 8200 [виробництво Millipore Corporation, USA] та модельні розчини низькомолекулярних електролітів - водні розчини CaCl_2 (х.ч.) і Na_2SO_4 (х.ч.) з концентрацією $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/м³. Концентрацію електролітів визначали з допомогою полум'яного фотометра ПАЖ-3. Вимірювання поверхневого заряду мембран проводили на електрокінетичному аналізаторі [ЕКА, Anton Paar GmbH] (табл.3). Всі показники отримання полісульфонових мембран дані в таблиці 2-4.

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

Таблиця 2

Продуктивність (залежність об'ємного потоку води $J_v, \frac{\text{л}}{\text{м}^2 \times \text{год}}$ крізь мембрану від вмісту олігомеру в формувальній композиції ПС:ПЕГ:ДМАА -22:18:60) мембрани

Солігомеру, мас %	$J_v, \frac{\text{л}}{\text{м}^2 \times \text{год}}$									
	Приклади									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Мембрана за прототипом	262,9									
0,1	360,1	320,4	297,4	345,3	276,2	357,1	302,4	286,4	376,1	269,8
0,5	599,1	428,5	392,3	559,2	357,5	527,7	366,4	337,1	403,3	295,8
1	895,3	576,6	425,1	729,3	405,5	828,2	525,5	369,1	694,8	330,7
2	1783	1266	1175	1490	991,1	1888	1355	1290	1498	1090
2,5	2100	2090	1780	2120	1820	2071	2176	1893	2300	1867
3	-*	-	-*	-*	-*	-*	-*	-*	-*	-*

-* - дефектна мембрана.

Як свідчать дані таблиці 2 введення олігомеру у формувальну композицію при отриманні мембран дійсно впливає на об'ємний потік води крізь мембрану в порівнянні з мембраною за прототипом продуктивність зростає.

Результати вимірювань ξ - потенціалу поверхні отриманих мембран (мВ) представлені у таблиці 4.

Таблиця 3

Визначення заряду поверхні мембран (ξ - потенціал, мВ) отриманих з формувальної композиції ПС:ПЕГ:ДМАА - 22:18:60 від вмісту іоногенного олігомеру в ній. Заряд мембрани за прототипом становить - $18,1 \pm 0,2$ мВ

$\xi, \text{мВ}$										
Приклади										
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Сол-ру, мас %
-29,1±0,4	-27,4±0,1	-25,7±0,3	-28,1±0,4	-23,7±0,2	12,1±0,4	10,1±0,3	9,1±0,1	11,4±0,7	7,1±0,4	0,1
-43,8±0,6	-35,4±0,3	-33,9±0,5	-39,9±1,1	-32,1±0,2	22,4±0,4	18,7±1,1	16,5±0,3	21,3±0,5	14,7±0,6	1
-34,1±0,4	-29,5±0,4	-30,1±0,4	-33,1±0,4	-25,6±0,4	16,1±0,4	13,1±0,4	10,3±0,1	12,1±0,4	9,1±0,2	2,5

- вимірювання проводили відносно розчину KCl концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ М

З даних (табл. 3), одержаних в результаті вимірювання ξ - потенціалу поверхні мембрани сформованих з додаванням у формувальну композицію катіоноактивного або аніоноактивного олігомеру та мембрани без олігомеру, видно, що відбувається зміна електроповерхневих властивостей сформованої мембрани по відношенню до мембрани за прототипом, для яких характерний слабкий поверхневий негативний заряд. Додавання аніоноактивного олігомеру приводить до його зростання, а у випадку додавання катіоноактивного олігомеру відбувається перезарядка поверхні.

Наявність іоногенних груп у олігомерів створює передумови для значної зміни розділювальних властивостей сформованих мембран по відношенню до низькомолекулярних електролітів (іонів SO_4^{2-} та Ca^{2+}). Для

підтвердження цього припущення були проведені дослідження з вивчення селективного затримання вказаних речовин (табл.4).

Таблиця 4

Селективність (коефіцієнт затримання R, %) мембран отриманих з формувальної композиції ПС:ПЕГ:ДМАА - 22:18:60 від вмісту олігомеру в ній

C _{ол-ру} , мас %	R,%										
	SO ₄ ²⁻						Ca ²⁺				
	Приклади										
	Мембрана за прототипом	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,1	0	6,4	12,2	20,2	9,5	28,9	8,5	16,3	29,3	12,6	35,6
1	0	12,8	39,3	48,5	19,7	57,5	15,8	44,9	59,5	25,7	67,5
2,5	0	8,2	20,4	29,6	12,6	43,2	10,3	20,4	37,2	42,4	50,2

Як видно з табл.4, на отриманих мембранах селективність вища в порівнянні з мембраною за прототипом. Оскільки затримка таких речовин на заряджених мембранах демонструє прояв електрохімічного механізму затримання (на мембранах без введення іоногенного олігомеру у формувальну композицію затримання SO₄²⁻-іонів та Ca²⁺ - іонів не відбувається).

Формувальна композиція для отримання напівпроникних мембран забезпечує:

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

Джерела:

1. V. Kaiser, C. Stropnik. Membranes from polysulphone /N,N- dimethylacetamide/Water system; structure and water flux. - Acta Chim. Slov., 4,7 2000.
2. W. Richard Bowen, Teodora A. Doneva, H.B. Yin. Polysulfone—sulfonated poly(ether ether) ketone blend membranes: systematic synthesis and characterisation // J. Membr. Sci- 2001. - Vol.181, P.253-263.
3. Barth et al. Asymmetric polysulfone and polyethersulfone membranes: effects of thermodynamic conditions during formation on their performance. Journal of Membrane Science 169 (2000) 287-299. - прототип.
4. Ю.С. Липатов, В.В. Шевченко, В.А. Шрубович, Г.А. Васильевская, Н.С.Клименко, А.Е. Файнерман. Бианкерные поверхностно-активные вещества олигомерного типа // Докл. АН УССР. - 1989. - Т.306, №2 - С.360-364.
5. Ю.С. Липатов, В.В. Шевченко, А.Е. Файнерман, Н.С. Клименко, С.Н. Лошкарева. Олигомерные анионоактивные бианкерные поверхностно- активные вещества с регулируемым числом концевых групп // Укр. хим. журнал. -1990. -Т. 56, №9. - С.979-984.