



УКРАЇНА

(19) UA (11) 94173 (13) C2
(51) МПК (2011.01)
B01D 69/00
B01D 71/06 (2011.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОЛІМЕРНИХ МЕМБРАН

1

(21) а200913716
(22) 28.12.2009
(24) 11.04.2011
(46) 11.04.2011, Бюл.№ 7, 2011 р.
(72) СУБЕРЛЯК ОЛЕГ ВОЛОДИМИРОВИЧ, МЕ-
ЛЬНИК ЮРІЙ ЯРОСЛАВОВИЧ, СКОРОХОДА ВО-
ЛОДИМИР ЙОСИПОВИЧ
(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА
ПОЛІТЕХНІКА"
(56) SU 1616687 A1, 30.12.1990
SU 1813011 A3, 30.04.1993
RU 2129910 C1, 10.05.1999
UA 85236 C2, 12.01.2009
US 4482514, 13.11.1984
WO 98294478 A1, 09.07.1998
FR 2406469 A1, 18.05.1979
CN 101185849 A, 28.05.2008
(57) Спосіб одержання композиційних полімерних
мембран, який включає формування на полімерній

2

мембрані-підкладці тонкого поверхневого шару
осадженням з розчину полімерів і подальше випа-
ровування розчинника, який **відрізняється** тим,
що осадження тонкого поверхневого шару здійс-
нюють одноразовим контактуванням мембрани-
підкладки з поверхнею розчину полімерів, а як
полімерні мембрани-підкладки використовують
гідрогелі на основі кополімерів 2-
гідроксіетилметакрилату з полівінілпіролідом, а
розчин полімерів готують розчиненням аліфатич-
ного поліаміду і полівінілпіролідону у суміші мура-
шиної кислоти з водою, при такому співвідношенні
компонентів, мас. %:

аліфатичний поліамід	0,74÷4,75
полівінілпіролідон	0,01÷0,25
мурашина кислота	79,50÷83,10
вода	15,50÷16,15.

Винахід належить до способів виготовлення
напівпроникних мембран, які можуть бути викорис-
тані як дифузійно-діалізні мембрани для розділен-
ня і концентрування високомолекулярних речовин
у медицині, біохімії та фармації, зокрема як (ге-
мо)діалізні мембрани і лікувальні протиопікові,
антисептичні, антибактеріальні пов'язки ранозаго-
ювальної та профілактичної дії.

Для одержання композиційних полімерних
мембран з тонким поверхневим шаром використо-
вують метод нанесення плівки зануренням порис-
тої мембрани-підкладки (Брик М.Т. Енциклопедія
мембран: У 2 т. - К.: Вид. дім "Києво-Могилянська
академія", 2005. - Т. 1. - С. 420). У цьому випадку
мембрану-підкладку занурюють у розчин полімеру
(мономеру) малої концентрації. Вийняту з розчину
мембрану-підкладку, до якої прилип тонкий шар
розчину, висушують за підвищеної температури
для випаровування розчинника і полімеризаційно-
го (хімічного) зшивання плівкового матеріалу, що
сприяє міцній фіксації тонкої плівки на пористій
підкладці і надає їй механічної міцності. Проте без
додаткової стадії хімічного зшивання мембранні

характеристики тонкого шару таких композиційних
полімерних мембран, зазвичай, невисокі і нестабі-
льні.

Відомий спосіб одержання композиційних по-
лімерних мембран, у якому з розведеного розчину
полімеру в поверхнево-активних розчинниках, які
розтікаються, відливають тонку плівку, яку після
цього наносять на пористу полімерну мембрану-
підкладку (Кестинг Р.Е. Синтетические полимер-
ные мембраны. Структурный аспект /Под ред. В.К.
Ежова; Пер. с англ. - М.: Химия, 1991. - С. 278).
Цим методом одержували плівки з перфторбути-
рату етилцелюлози для формування тонкого по-
верхневого шару на полімерних мембранах-
підкладках типу Келгард і Тібек. Проте такі компо-
зиційні полімерні мембрани придатні лише для
процесу оксигенації крові.

Відомий спосіб одержання композиційної по-
лімерної мембрани з тонким поверхневим шаром
(Shao P., Huang R. Y. M., Bums C. M. Composite
membranes with a integrated skin layer: preparation,
structural characteristic and pervaporation
performance //J. Membr. Sci. - 2005. - 254, № 1-2. -

(13) C2

(11) 94173

(19) UA

Р. 1-11), згідно з яким на попередньо одержаний тонкий щільний поверхневий шар наносять розчин сульфонованого поліетеретеркетону у суміші розчинників з отриманням пористої полімерної мембрани-підкладки мокрим фазоінверсійним процесом. Отримана композиційна полімерна мембрана характеризується підвищеною міцністю внаслідок ефективного підсилення пористої мембрани-підкладки щільним поверхневим шаром. Проте ця композиційна мембрана за полімерним матеріалом і властивостями не придатна для застосування в медико-біологічних цілях.

Найбільш близький до винаходу є спосіб одержання композиційних полімерних мембран (Вороніна Н.І., Нігматулін Р.Р., Брик М.Т., Толмачов О.В. Модифікування пористих полімерних мембран плівками Ленгмюра-Блоджетт // Функціональні матеріали. - 1995. - Т. 2. - №3. - С. 327-330), який включає формування на полімерній мембрані-підкладці тонкого поверхневого шару осадженням з розчину полімерів і подальше випаровування розчинника. Тонкий поверхневий шар одержували осадженням моношарів, які формували з розчину полімерів на поверхні води, багаторазовим контактуванням їх з мембраною-підкладкою. Як полімерні мембрани-підкладки були використані мембрани з ароматичних поліамідів та регенованої целюлози, а розчин полімерів готували розчиненням біанкерних олігомерних сполук і полівінілбутиралу у суміші хлороформу з метанолом. Однак цей метод є багатостадійним, а отримані композиційні полімерні мембрани придатні лише для процесів баромембранного розділення, що не дозволяє їх використовувати як дифузійно-діалізні мембрани для медико-біологічних цілей.

В основу винаходу поставлено задачу розробити спосіб одержання композиційних полімерних мембран, у якому використання нових полімерних мембран-підкладок та нового полімерного розчину забезпечило б формування тонкого поверхневого шару на поверхні мембрани-підкладки та міцне їх з'єднання, що дозволить здійснювати процес в одну стадію, спростити технологію одержання мембран з можливістю направленою регулювання їх властивостей, придатних для використання як діалізні-дифузійні мембрани у медицині, біохімії та фармації.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі одержання композиційних полімерних мембран, який включає формування на полімерній мембрані-підкладці тонкого поверхневого шару осадженням з розчину полімерів і подальше випаровування розчинника, згідно з винаходом, осадження тонкого поверхневого шару здійснюють одноразовим контактуванням мембрани-підкладки з поверхнею розчину полімерів, а як полімерні мембрани-підкладки використовують гідрогелі на основі кополімерів гідроксіетилметакрилату (ГЕМА) з полівінілпіролідом (ПВП), а розчин полімерів готують розчиненням аліфатичного поліаміду і полівінілпіролідону у суміші мурашиної кислоти з водою, при такому співвідношенні компонентів, % мас.:

аліфатичний поліамід	0,74÷4,75
полівінілпіролідон	0,01÷0,25

мурашина кислота	79,50÷83,10
вода	15,50÷16,15.

Використання нової полімерної мембрани-підкладки і розчину полімерів нового складу, коли об'ємна гідрогелева мембрана виступає також як водна осаджувальна ванна для поліаміду, спричинює осадження суміші аліфатичного поліаміду і ПВП при їх контактуванні, що дає змогу одержати композиційні полімерні мембрани зі зміцненим селективним тонким поверхневим шаром. Це забезпечує формування селективно-дифузійних композиційних полімерних мембран з тонким поверхневим шаром з можливістю направленою регулювання їх властивостей, що дозволить використовувати їх для розділення і концентрування високомолекулярних речовин у медицині, біохімії та фармації, зокрема як (гемо)діалізні мембрани і лікувальні протиопікові, антисептичні, антибактеріальні пов'язки ранозагоювальної та профілактичної дії.

Для одержання композиційних полімерних мембран як полімерні мембрани-підкладки використовували попередньо сформовані гідрогелеві мембрани на основі кополімерів ГЕМА з ПВП, які характеризуються вмістом води 45... 61 % мас. (Пат. України № 2134. Спосіб одержання полімерних гідрогелів. Суберляк О.В., Скорохода В.І. Опубл. 15.12.93. - Бюл. №4, Мельник Ю.Я., Галишин О.З., Скорохода В.І., Суберляк О.В. Гідрогелеві мембрани на основі кополімерів полівінілпіролідону. Особливості технології формування // Хімічна промисловість України. - 2009. - № 4 (93). - С. 26-31). Для одержання розчинів полімерів для формування тонкого поверхневого шару були використані: аліфатичний поліамід (ПА-6 (ТУ 6-06-С 143-84)); ПВП (ТУ 64-9-03-86); мурашина кислота (ГОСТ 5848-73); вода дистильована (ГОСТ 6709-72). Фізико-механічні властивості мембран визначали методом прориву плівки, закріпленої в кільцеподібному затискачі, під дією штирового інденатора, згідно з відомою методикою (ТУ 42-2.11-05-89. - С. 11). Коефіцієнт проникності мембран (α) для натрію хлориду визначали за допомогою лабораторного діалізатора згідно з відомою методикою (Дубяга В.П., Перепечкин Л.П., Каталевский Е.Е. Полимерные мембраны. - М.: Химия, 1981. - С. 61).

Спосіб здійснювали так. Готували розчин аліфатичного поліаміду і ПВП у суміші мурашиної кислоти з водою. Для одержання композиційної полімерної мембрани здійснювали контактування гідрогелевої мембрани-підкладки з поверхнею отриманого розчину. У результаті на її поверхні осаджувався тонкий шар полімеру на основі суміші аліфатичного поліаміду з ПВП, після чого випаровували розчинник при температурі 70...90 °С. Одержані композиційні полімерні мембрани перед визначенням властивостей гідратували протягом 24 год. у дистильованій воді.

Приклад 1.

Готували розчин такого складу: 0,74 % мас. ПА-6; 0,01 % мас. ПВП; 83,10 % мас. мурашиної кислоти і 16,15 % мас. води (табл. 1). Здійснювали контактування гідрогелевої мембрани-підкладки з водовмістом 45 % з поверхнею отриманого розчи-

ну і після осадження на її поверхні тонкого шару полімеру розчинник випаровували. Властивості отриманої композиційної полімерної мембрани наведено у табл. 2.

Приклад 2.

Композиційну полімерну мембрану одержували аналогічно, використовуючи розчин, як у прикладі 1, який осаджували на поверхні гідрогелевої мембрани-підкладки із водовмістом 48 %. Властивості отриманої композиційної полімерної мембрани наведено у табл. 2.

Приклад 3.

Композиційну полімерну мембрану одержували аналогічно, використовуючи розчин такого складу: 0,95 % мас. ПА-6; 0,05 % мас. ПВП; 82,85 % мас. мурашиної кислоти і 16,15 % мас. води та гідрогелеву мембрану-підкладку із водовмістом 48 %. Властивості отриманої композиційної полімерної мембрани наведено у табл. 2.

Приклад 4.

Композиційну полімерну мембрану одержували аналогічно, використовуючи розчин такого складу: 1,47 % мас. ПА-6; 0,03 % мас. ПВП; 82,45 % мас. мурашиної кислоти і 16,15% мас. води та гідрогелеву мембрану-підкладку із водовмістом 48 %. Властивості отриманої композиційної полімерної мембрани наведено у табл. 2.

Приклад 5.

Композиційну полімерну мембрану одержували аналогічно, використовуючи розчин такого складу: 4,75 % мас. ПА-6; 0,25 % мас. ПВП; 79,50 % мас. мурашиної кислоти і 15,50 % мас. води та гідрогелеву мембрану-підкладку із водовмістом 48 %. Властивості отриманої композиційної полімерної мембрани наведено у табл. 2.

Приклад 6.

Композиційну полімерну мембрану одержували аналогічно, використовуючи розчин, як у прикладі 1, який осаджували на поверхні гідрогелевої мембрани-підкладки із водовмістом 53 %. Властивості отриманої композиційної полімерної мембрани наведено у табл. 2.

Приклад 7.

Композиційну полімерну мембрану одержували аналогічно, використовуючи розчин, як у прикладі 1, який осаджували на поверхні гідрогелевої мембрани-підкладки із водовмістом 61 %. Властивості отриманої композиційної полімерної мембрани наведено у табл. 2.

За більших концентрацій розчинів полімерів для формування композиційних полімерних мембран, ніж ті, які заявлені, погіршуються їх дифузійні властивості, а за менших концентрацій розчинів полімерів - міцнісні властивості.

Таблиця 1

Склади розчинів для одержання композитних полімерних мембран

Компоненти	Вміст компонентів, % мас.						
	1	2	3	4	5	6	7
ПА-6	0,74	0,74	0,95	1,47	4,75	0,74	0,74
ПВП	0,01	0,01	0,05	0,03	0,25	0,01	0,01
Мурашина кислота	83,10	83,10	82,85	82,45	79,50	83,10	83,10
Вода	16,15	16,15	16,15	16,05	15,50	16,15	16,15

Таблиця 2

Властивості композиційних полімерних мембран

Властивості	Композиційна полімерна мембрана						
	1	2	3	4	5	6	7
Міцність при розтягуванні, σ_p , МПа	0,80	0,70/0,40	0,79	0,87	0,95	0,54	0,38
Відносне видовження при розриві, ε_p , %	108	134/235	125	112	98	154	125
Коефіцієнт діалізної проникності* для NaCl, α , моль·м ⁻² ·год ⁻¹	1,19	1,46/1,92	1,08	0,72	0,34	1,64	1,80

* - товщина мембран 200 мкм; / - у знаменнику - для гідрогелевої мембрани-підкладки