



(51) МПК
B01D 71/06 (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01)
B01D 61/16 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012157681/05, 28.12.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 28.12.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 28.12.2012

(45) Опубликовано: 20.05.2014 Бюл. № 14

(56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: US 6652751 B1, 25.11.2003. US 8177978
 B2, 15.05.2012. US 2011/0024355 A1, 03.02.2011.
 US 7179321 B2, 20.02.2007. RU 2446810 C2,
 10.04.2012

Адрес для переписки:

600016, г.Владимир, а/я 11, ООО НПП
 "Технофильтр", Тарасову А.В.

(72) Автор(ы):

Тарасов Александр Валентинович (RU),
 Федотов Юрий Александрович (RU),
 Лепешин Сергей Александрович (RU),
 Федотова Анастасия Игоревна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной ответственностью
 Научно-производственное предприятие
 "Технофильтр" (RU)

(54) СПОСОБ ОБРАБОТКИ ПОЛИМЕРНЫХ ПОЛУПРОНИЦАЕМЫХ МЕМБРАН

(57) Реферат:

Изобретение относится к способам придания и усовершенствования бактериальной стойкости полимерных полупроницаемых мембран на основе композиционных материалов, используемых в процессах водоочистки и водоподготовки, в частности получения особо чистой воды и питьевой воды из различных источников, включая поверхностные и подземные воды. Технический результат: повышение бактерицидных свойств мембраны. Суть изобретения: после получения полимерную

полупроницаемую мембрану обрабатывают раствором нитрата или сульфата серебра, меди, цинка, при этом обработку осуществляют вышеуказанными солями, растворенными в смеси воды и муравьиной кислоты при следующем соотношении компонентов (масс.ч.): нитрат или сульфат серебра, меди, цинка - (0,05 - 5,0); муравьиная кислота - (2,0 - 20,0); вода - (75,0 - 97,95), обработку проводят при температуре 40-60°C; после чего проводят промывку и сушку.

RU 2 516 645 C1

RU 2 516 645 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
B01D 71/06 (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01)
B01D 61/16 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2012157681/05, 28.12.2012**

(24) Effective date for property rights:
28.12.2012

Priority:

(22) Date of filing: **28.12.2012**

(45) Date of publication: **20.05.2014** Bull. № 14

Mail address:

**600016, g.Vladimir, a/ja 11, OOO NPP "Tekhnofil'tr",
Tarasovu A.V.**

(72) Inventor(s):

**Tarasov Aleksandr Valentinovich (RU),
Fedotov Jurij Aleksandrovich (RU),
Lepeshin Sergej Aleksandrovich (RU),
Fedotova Anastasija Igorevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennost'ju
Nauchno-proizvodstvennoe predpriyatie
"Tekhnofil'tr" (RU)**

(54) **METHOD OF TREATING SEMIPERMEABLE POLYMER MEMBRANES**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: after production, the semipermeable polymer membrane is treated with silver, copper or zinc nitrate solution or silver, copper or zinc sulphate solution, wherein treatment is carried out with said salts which are dissolved in a mixture of water and formic acid, with the following ratio of components (pts.wt):

silver, copper or zinc nitrate or silver, copper or zinc sulphate - (0.05-5.0); formic acid - (2.0-20.0); water - (75.0-97.95); treatment is carried out at temperature of 40-60°C, followed by washing and drying.

EFFECT: improved bactericidal properties of the membrane.

RU 2 516 645 C 1

RU 2 516 645 C 1

Изобретение относится к способам придания бактерицидных и бактериостатических свойств полимерным полупроницаемым мембранам, полученным на основе композиционных материалов, и может найти широкое применение в процессах водоочистки и водоподготовки, в частности получения особо чистой воды и питьевой воды из различных источников, включая поверхностные и подземные воды.

Одной из существенных проблем современных мембранных систем, предназначенных для очистки воды, является возможность загрязнения поверхности мембран микроорганизмами, в том числе, и патогенными. Это приводит к быстрому снижению потока фильтруемой жидкости, а вследствие прорастания бактерий через поры мембраны к возникновению угрозы заражения фильтрата [Maik W.Jornitz, Theodor H. Meltzer Crow - Through and Penetration of 0,2/0,22 Sterilizing «Membranes» Pharmaceutical Technology, Mar 2, 2006].

Известно, что ряд металлов, а именно, их соединения и ионы широко используются для решения этой проблемы. Установлено, что ионы серебра токсичны для всех испытанных исследователями видов бактерий, грибов и многих вирусов. Медь, цинк и их смеси с серебром также являются бактерицидами по отношению ко многим микроорганизмам (Михайлова Р.Н., Кирьянова Л.Ф., Кошелев К.К. и др. Новые гигиенические средства для подготовки, стерилизации и консервации воды и напитков.// Материалы научно-технической конференции «Экология человека и медико-биологическая безопасность населения» Москва, 2003 г., с.109).

При этом использование указанных металлов в виде наноразмерных частиц еще более повышает их активность вследствие чрезвычайно большой удельной поверхности - до $800 \text{ м}^2/\text{г}$ (Ю.А.Крутиков, А.А.Кудринский и др. «Синтез и свойства наночастиц серебра: достижение и перспективы», опублик. в журнале «Успехи химии», т.11, №3, 2008 г., с.242-254).

Известен способ получения тонких слоев серебра на различных подложках по патенту США №6224983, опублик. в 2001 г., в соответствии с которым получали материалы с бактерицидными и бактериостатическими свойствами (разнообразные упаковки, фильтры и т.п.) путем нанесения тонких однородных слоев серебра на различные подложки, в том числе, полимерные. В соответствии с заявленным изобретением активируют поверхность подложки, обрабатывают ее солью серебра, обрабатывают восстановительным агентом, затем - в темноте агентом осаждения, после чего полученные материалы промывают и сушат. Известный способ характеризуется технологической громоздкостью и применим только для мелкосерийного производства.

Известен композиционный фильтрующий материал, обладающий бактерицидными и бактериостатическими свойствами, и способ его приготовления по патенту на изобретение РФ №2315649, опублик. в 2008 г., в соответствии с которым неорганический фильтрующий материал подвергают очистке, последовательной обработке раствором соли двухвалентного олова, азотнокислого серебра, промывке водой, фотоактивации с восстановлением ионов серебра и образованием на поверхности носителя структуры из наночастиц серебра, оксидов серебра и кластеров серебра, после чего осуществляют сушку в СВЧ печи. Недостатками известного способа являются сложное аппаратное оформление процесса, а также возможность вымывания серебра из фильтрующего материала в процессе его применения.

Известен способ обработки текстильных материалов, в том числе, материалов с полимерной природой, имеющих развитую внешнюю и внутреннюю поверхность (разнообразные текстильные, волокнистые и пористые материалы), солями серебра, меди и цинка, особенно лимонно- или молочнокислым серебром, а также хлористым

серебром («Придание волокнистым материалам антимикробных и антигрибковых свойств»: Изд. Центрального института НТИ легкой промышленности министерства легкой промышленности СССР, М., 1966. С.8). Серьезным недостатком указанного решения является высокая растворимость солей указанных металлов в воде при
5 отсутствии стабилизации, что неизбежно приводит к их вымыванию при контакте с фильтруемыми водными средами и быстрому снижению бактерицидных и бактериостатических свойств.

Наиболее близким техническим решением к заявляемому является способ придания бактерицидных и бактериостатических свойств полимерным мембранам для их
10 применения в системах водоочистки по патенту США №6652751 (опубл. в 2003 г.). В соответствии с решением прототипа для указанных целей используют ионы серебра, меди, никеля, олова, цинка и некоторых других металлов, которые используются в виде солей или смеси солей, в частности, нитратов и сульфатов, путем обработки поверхности мембраны адсорбцией в статических условиях с последующей обработкой
15 восстанавливающими агентами на основе гидрохинона и/или формальдегида без воздействия повышенной температуры. Недостатком, препятствующим достижению технического результата, является отсутствие возможности получения применяемых металлов в виде наночастиц в порах и на поверхности обрабатываемой полимерной мембраны, что снижает ее бактерицидные и бактериостатические свойства; кроме того,
20 адсорбция в статических условиях не всегда может обеспечить стабильность указанных свойств мембраны.

Технической задачей заявляемого изобретения являлись поиск режимов обработки полимерных полупроницаемых мембран и условий их осуществления, обеспечивающих
25 возможность длительной эксплуатации мембран при фильтрации воды различного уровня загрязненности без их микробиологического обрастания.

Техническим результатом заявляемого изобретения является повышение бактерицидных и бактериостатических свойств мембраны.

Заявляемое изобретение осуществляется следующим образом.

Ранее сформованную полимерную полупроницаемую мембрану обрабатывают при
30 температуре 40-60°C раствором соли серебра, меди, цинка, при этом в качестве вышеуказанных солей используют их нитраты или сульфаты, растворенные в смеси воды и муравьиной кислоты при следующем соотношении компонентов (масс.ч.): нитрат или сульфат серебра, меди, цинка - 0,05 - 5,0; муравьиная кислота - 2,0 - 20,0; вода - 75,0 - 97,95, после чего проводят промывку водой и сушку.

35 В результате осуществления способа получают бактерицидную или бактериостатическую мембрану, содержащую на поверхности и в порах наночастицы серебра, меди и цинка в виде кристаллитов размером порядка 10-70 нм.

Дополнительные исследования, проведенные заявителем, показали, что при использовании наночастиц серебра, меди и цинка, находящихся на внешней или
40 внутренней поверхности полимерных полупроницаемых мембран, наблюдается так называемый наноэффект, заключающийся в изменении их структурных и электронных свойств, что и приводит к повышению бактерицидной и бактериостатической активности мембран. Заявленный способ получения наночастиц вышеуказанных металлов из водорастворимых солей, а именно, из нитратов и сульфатов серебра меди и цинка путем
45 реакции с водным раствором муравьиной кислоты заданной концентрации при температуре 40-60°C обеспечивает набухание полимерного слоя мембраны на ее внешней и внутренней развитой поверхностях, в результате чего обеспечивается адгезионный характер сцепления наночастиц с поверхностью мембраны.

Для осуществления изобретения могут быть использованы следующие материалы:
Полимерные мембраны, микрофильтрационные, ультрафильтрационные и трековые, изготовленные в частности, из полиамида, полисульфона, полиэфирсульфона, фторопласта, полиэтилентерефталата.

5 Преимущества заявляемого способа оценивали путем сравнения бактерицидных свойств мембраны и размеров частиц металла, находящихся на поверхности мембраны.

Для оценки бактерицидных и бактериостатических свойств через мембраны
фильтровали пробы воды объемом 50 см³ с концентрацией микробных клеток 1 × 10⁴
10 КОЕ/см³ E.coli.

Максимальное время наблюдения составляло 14 суток, развитие, рост и количество микроорганизмов учитывали визуально путем подсчета количества выросших на мембране колоний тест-культуры. При этом:

15 - если рост тест-культуры на испытуемой мембране после фильтрации и инкубирования при 37°C через 5 суток полностью отсутствует, то данную мембрану считают бактерицидной;

- если на испытуемой мембране после фильтрации и инкубирования при 37°C через 5 суток обнаруживается рост колоний тест-культуры в количестве от 1 до 10 микробных клеток, то данную мембрану оценивают как бактериостатическую;

20 - если на поверхности испытуемой мембраны отмечают рост тест-культуры в количестве 10 колоний, то делают заключение об отсутствии бактериостатических и бактерицидных свойств у данной мембраны.

Определение размеров кристаллитов осуществляли по формуле Дебая-Шеррера при измерении на дифрактометре Empyrean фирмы Panalytical (Нидерланды):

$$25 \quad a = \frac{0.89\lambda}{B \cos(\theta)}$$

где θ - угол между отражающей плоскостью и дифракционным лучом;

λ - длина волны,

B - полуширина дифракционного пика (в радианах).

30 Результатом расчета по данной формуле является размер так называемой Облаем и Когерентного Рассеяния (ОКР), называемой кристаллитом.

(М.А.Порай-Кошиц, Практический курс рентгеноструктурного анализа, Изд-во МГУ, 1960, стр.47-48).

Изобретение может быть проиллюстрировано следующими примерами.

35 Пример 1. В соответствии с вышеописанным способом обрабатывали полиамидную микрофильтрационную мембрану раствором нитрата серебра, растворенного в смеси воды и муравьиной кислоты, при следующем соотношении компонентов (масс.ч.):
нитрат серебра - 0,05; муравьиная кислота - 2,0; вода - 97,95; температура обработки - 40°C. Получали мембрану со следующими показателями: рост тест-культуры через 5
40 суток составил 2 колонии, т.е. мембрана обладает бактериостатическими свойствами; размер кристаллитов серебра - 10 нм.

Пример 2. В соответствии с вышеописанным способом обрабатывали ультрафильтрационную полисульфоновую мембрану раствором сульфата серебра, растворенную в смеси воды и муравьиной кислоты, при следующем соотношении
45 компонентов (масс.ч.): сульфат серебра - 2,5; муравьиная кислота - 11,0; вода - 86,5; температура обработки - 60°C. Получали мембрану со следующими показателями: роста колоний тест-культуры не обнаружено, т.е. мембрана обладает бактерицидными свойствами; размер кристаллитов серебра - 62 нм.

Пример 3. В соответствии с вышеописанным способом обрабатывали фторопластовую микрофльтрационную мембрану раствором нитрата серебра, растворенного в смеси воды и муравьиной кислоты, при следующем соотношении компонентов (масс.ч.): нитрат серебра - 5,0; муравьиная кислота - 20,0; вода - 75,0; температура обработки - 60°C. Получали мембрану со следующими показателями: рост тест-культуры через 5 суток составил 8 колоний, т.е. мембрана является бактериостатической; размер кристаллитов серебра - 27 нм.

Пример 4. В соответствии с вышеописанным способом обрабатывали полиэтилентерефталатную трековую мембрану раствором сульфата меди, растворенного в смеси воды и муравьиной кислоты, при следующем соотношении компонентов (масс.ч.): сульфат меди - 0,05; муравьиная кислота - 2,0; вода - 97,95; температура обработки - 50°C. Получали мембрану со следующими показателями: - рост тест-культуры через 5 суток составил 8 колоний, т.е мембрана является бактериостатической; размер кристаллитов меди - 27 нм.

Пример 5. В соответствии с вышеописанным способом обрабатывали полисульфовую половолоконную мембрану раствором нитрата меди, растворенного в смеси воды и муравьиной кислоты, при следующем соотношении компонентов (масс.ч.): нитрат меди - 2,5; муравьиная кислота - 11,0; вода - 86,5; температура обработки - 60°C. Получали мембрану со следующими показателями: рост тест-культуры через 5 суток составил 5 колоний, т.е. мембрана является бактериостатической; размер кристаллитов меди - 46 нм.

Пример 6. В соответствии с вышеописанным способом обрабатывали полиамидную микрофльтрационную мембрану раствором нитрата цинка, растворенного в смеси воды и муравьиной кислоты, при следующем соотношении компонентов (масс.ч.): нитрат цинка - 0,05; муравьиная кислота - 2,0; вода - 97,95; температура обработки - 40°C. Получали мембрану со следующими показателями: рост тест-культуры через 5 суток составил 8 колоний, т.е. мембрана является бактериостатической; размер кристаллитов цинка - 16 нм.

Пример 7. В соответствии с вышеописанным способом обрабатывали полиамидную микрофльтрационную мембрану раствором сульфата цинка, растворенного в смеси воды и муравьиной кислоты, при следующем соотношении компонентов (масс.ч.): сульфат цинка - 5,0; муравьиная кислота - 20,0; вода - 75,0; температура обработки - 60°C. Получали мембрану со следующими показателями: рост тест-культуры через 5 суток составил 7 колоний, т.е. мембрана является бактериостатической; размер кристаллитов цинка - 32 нм.

Пример 8 (в соответствии с прототипом). Получали ультрафльтрационную полимерную полупроницаемую мембрану на основе полисульфона и поливинилпирролидона, после чего в статических условиях на поверхности мембраны проводили адсорбцию нитрата серебра, растворенного в воде, с концентрацией 13%, после чего серебро восстанавливали водным раствором гидрохинона с концентрацией 1%. По истечении 2 суток мембрана показывала негативные характеристики к росту тест-культуры E. Coli. Однако дополнительные испытания на бактериостатические свойства показали рост тест-культуры через 5 суток до 15 колоний. При определении размера частиц серебра наблюдался нерегулируемый характер образования частиц, в том числе, в виде агломератов.

Библиографические данные

1. Maik W.Jornitz, Theodor H. Meltzer Crow - Through and Penetration of 0,2/0,22 Sterilizing «Membranes» Pharmaceutical Technology., Mar 2, 2006.

2. Михайлова Р.Н., Кирьянова Л.Ф., Кошелев К.К. и др. Новые гигиенические средства для подготовки, стерилизации и консервации воды и напитков.// Материалы научно-технической конференции «Экология человека и медико-биологическая безопасность населения» Москва, 2009 г., с.109.

5 3. Ю.А.Крутяков, А.А.Кудринский и др. «Синтез и свойства наночастиц серебра, достижение и перспективы»: Журнал «Успехи химии», т.77 №3, 2008 г., с.242-254.

4. Патент США №6224983, опубл. в 2001 г.

5. Патент на изобретение РФ №2315649, опубл. в 2008 г.

6. «Придание волокнистым материалам антимикробных и антигрибковых свойств»: 10 Изд. Центрального института НТИ легкой промышленности министерства легкой промышленности СССР, М., 1966. С.8.

7. Патент США №6652751, опубл. в 2003 г.

8. М.А.Порай-Кошиц, Практический курс рентгеноструктурного анализа, Изд-во МГУ, 1960, стр.47-48.

15

Формула изобретения

Способ обработки полимерных полупроницаемых мембран раствором нитрата или сульфата серебра, меди, цинка, отличающийся тем, что обработку раствором нитрата или сульфата серебра, меди, цинка осуществляют в смеси воды и муравьиной кислоты 20 при следующем соотношении компонентов (масс.ч.):

нитрат или сульфат серебра, меди, цинка - 0,05-5,0;

муравьиная кислота - 2,0-20,0;

вода - 75,0-97,95,

при температуре 40-60°C, после чего проводят промывку и сушку.

25

30

35

40

45