



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21)(22) Заявка: **2012127842/05, 05.07.2012**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
05.07.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: **05.07.2012**(45) Опубликовано: **20.12.2013** Бюл. № 35(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **SU 38780 A1, 30.09.1934. SU 61204 A1, 01.01.1942. RU 2087559 C1, 20.08.1997. JP 2010240650 A, 28.10.2010. JP 2011195758 A, 06.10.2011.**

Адрес для переписки:

199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9, Университет, Управление-Центр интеллектуальной собственности и трансфера технологий, Т.Н. Матвеевой

(72) Автор(ы):

Пенькова Анастасия Владимировна (RU), Семенов Константин Николаевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Санкт-Петербургский государственный университет" (СПбГУ) (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИФФУЗИОННЫХ ФУЛЛЕРЕНОЛСОДЕРЖАЩИХ МЕМБРАН

(57) Реферат:

Изобретение относится к области мембранных технологий и может быть использовано в пищевой, химической, нефтехимической, фармацевтической и других отраслях промышленности, где необходимо разделение низкомолекулярных веществ. Осуществляют формование мембраны на основе полимерного композита, который подвергают ультразвуковой обработке, после чего его наносят на подложку с последующей сушкой. В качестве полимерного компонента используют композит поливинилового спирта и фуллеренола $C_{60}-(OH)_{22-24}$. Полимерный композит получают путем приготовления 2 мас.% полимерного раствора из поливинилового спирта и добавления к нему порошка фуллеренола $C_{60}-(OH)_{22-24}$ в количестве 2-6 мас.% по отношению к массе поливинилового спирта. Осуществляют последующую его ультразвуковую обработку. Затем раствор выдерживают при комнатной

температуре не менее 72 часов. К отстоявшемуся раствору добавляют 35-55 мас.% малеиновой кислоты по отношению к массе поливинилового спирта. Осуществляют повторную ультразвуковую обработку. Далее раствор наносят на стеклянную подложку и высушивают при температуре не выше 40°C в течение не менее 48 часов. Полученную из раствора пленку отделяют от стеклянной подложки, которую прогревают при температуре не ниже 110° в течение не менее 120 минут и используют в качестве диффузионной фуллеренолсодержащей мембраны. Изобретение обеспечивает получение нового типа мембраны из нанокompозита фуллеренол - поливиниловый спирт, обладающего хорошей экологической и материальной составляющими для производства мембраны, а также высокими транспортными свойствами мембраны, такими как селективность, проницаемость. 1 з. п. ф-лы, 2 табл., 4 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
B01D 67/00 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2012127842/05, 05.07.2012**

(24) Effective date for property rights:
05.07.2012

Priority:

(22) Date of filing: **05.07.2012**

(45) Date of publication: **20.12.2013 Bull. 35**

Mail address:

**199034, Sankt-Peterburg, Universitetskaja nab.,
7/9, Universitet, Upravlenie-Tsentr
intellektual'noj sobstvennosti i transfera
tekhnologij, T.N. Matveevoj**

(72) Inventor(s):

**Pen'kova Anastasija Vladimirovna (RU),
Semenov Konstantin Nikolaevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
professional'nogo obrazovanija "Sankt-
Peterburgskij gosudarstvennyj universitet"
(SPbGU) (RU)**

(54) METHOD OF OBTAINING DIFFUSION FULLERENE-CONTAINING MEMBRANES

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to field of membrane technologies, and can be used in food, chemical, petrochemical, pharmaceutical and other branches of industry, where separation of low-molecular substances is required. Formation of membrane based on polymer composite, subjected to ultrasonic processing with its further application on substrate and the following drying, is carried out. As polymer component composite of polyvinyl alcohol and fullereneol $C_{60}-(OH)_{22-24}$ is used polymer composite is obtained by preparation of 2 wt % polymer solution from polyvinyl alcohol and addition to it of fullereneol $C_{60}-(OH)_{22-24}$ powder in amount 2-6 wt % relative to weight of polyvinyl alcohol. Its further ultrasonic processing is carried out. After that, solution is kept at room temperature

for not less than 72 hours 35-55 wt % of maleic acid relative to weight of polyvinyl alcohol are added to precipitated solution. Ultrasonic processing is performed. After that, solution is applied on glass substrate and dried at temperature, not higher than 40°C for not less than 48 hours. Film, obtained from solution, is separated from glass substrate, which is heated at temperature, not lower than 110° for not less than 120 minutes and used as diffusion fullerene-containing membrane.

EFFECT: invention ensures obtaining of novel type of membrane from nanocomposite fullereneol-polyvinyl alcohol, which possesses good environmentally friendly and material components for membrane production, as well as high transport properties of membrane such as selectivity and permeability.

2 cl, 2 tbl, 4 ex

Изобретение относится к области мембранных технологий и может быть использовано в пищевой, химической, нефтехимической, фармацевтической и других отраслях промышленности, где необходимо экологически чистое и невысокое по стоимости разделение низкомолекулярных веществ.

5 Известен способ получения диффузионных мембран, включающий формование мембраны на основе полимерного композита полифениленизофталамид-фуллерен C_{60} , который подвергают ультразвуковой обработке, после чего его наносят на
10 стеклянную подложку с последующей сушкой [1]. В известном способе композиты на основе полифениленизофталамида с добавками фуллерена и нанотрубок были получены путем перетирания порошков полимера и углеродных наночастиц в фарфоровой ступке в заданном соотношении компонентов. Приготовленный порошок растворяли в N,N-диметилацетамиде с добавлением 0.7 мас.% LiCl
15 (предварительно заданная концентрация композита в растворе составляла 8 мас.%), после чего перемешивали и подвергали ультразвуковой обработке. Мембраны из полифениленизофталамида (ПА) и композита полифениленизофталамид/ C_{60} толщиной ~30 мкм получали методом нанесения на стеклянную пластину. Использовали растворы с концентрацией 5 мас.%. Растворитель удаляли путем
20 испарения при 40°C, мембраны отделяли от подложки и сушили в вакуумном шкафу при 60°C до постоянного веса. Однако известный способ использует высокой стоимости полимер мембраны, а также реактивы с вредным влиянием на экологию и здоровье человека в целом (в частности оказывает раздражающее влияние на
25 слизистые оболочки глаз). Кроме этого, известный способ является трудоемким за счет наличия множества вспомогательных стадий, таких как необходимость неорганической добавки хлорида лития для лучшей растворимости полимера, а также перетирание, что также удорожает стоимость мембраны за счет необходимости использования дополнительного оборудования.

30 Известен другой способ получения диффузионных мембран [2], включающий формование мембраны на основе полимерного композита этилцеллюлоза-фуллерен C_{60} . В известном способе формование мембраны осуществляют следующим образом: готовят 13% однородный прозрачный формовочный полимерный раствор
35 путем растворения этилцеллюлозы, сшивающего агента 1,6-гександиола диакрилата, инициатора бензофенона и фуллерена C_{60} при комнатной температуре, после чего раствор наносят на стеклянную подложку, затем образовавшуюся мембрану помещают на электрически прогретую пластину при 323 К для испарения растворителя и последующего сшивания при ультрафиолетовом излучении.
40 Полученные мембраны затем сушат при комнатной температуре в вакууме в течение 24 часов. Однако известный способ формирования мембраны требует использования дорогостоящих реагентов, в особенности 1,6-гександиол диакрилат, а использование в качестве инициатора бензофенона приводит к аллергическим
45 реакциям даже в небольших количествах; небезопасно при длительном воздействии на человека также и ультрафиолетового излучения. Создание специальных условий для уменьшения безопасности работы приводит к удорожанию формируемой мембраны.

Известен способ получения полимерных мембран для разделения
50 низкомолекулярных веществ на основе композита поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид-фуллерен [3], наиболее близкий к заявляемому изобретению. Известный способ получения мембран включает формование диффузионного слоя мембраны на основе полимерного композита поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид - фуллерен C_{60} , который подвергают ультразвуковой обработке, после чего его наносят на подложку с

последующей сушкой. Композит полифениленоксида и фуллерена C_{60} получают при смешении растворов полифениленоксида в хлороформе и фуллерена C_{60} в толуоле. Общими с заявляемым изобретением признаками являются формирование мембран на основе полимерного композита, который подвергают ультразвуковой обработке, после чего его наносят на подложку с последующей сушкой.

Недостатками известного способа являются недостаточно высокие транспортные свойства мембран, в частности селективность; высокая стоимость их получения за счет использования в этой технологии в качестве материала мембраны дорогостоящего полимера, а также сложность технологии за счет невозможности совместного растворения полимера и частицы в одном растворителе, что увеличивает число промежуточных технологических стадий. Кроме этого, известный способ относится к экологически нечистым технологиям, загрязняющим окружающую среду, что связано с использованием токсичных растворителей, негативно влияющих на здоровье человека, а требуемое для устранения такого влияния специализированное оборудование приводит к еще большему удорожанию получаемой таким способом мембраны.

Заявляемое изобретение свободно от перечисленных недостатков. Техническим результатом предлагаемого изобретения является улучшение транспортных свойств мембран, в частности повышение селективности; снижение стоимости их получения, а также существенное улучшение экологических и производственных условий их получения.

Указанный технический результат достигается тем, что в способе получения диффузионных фуллеренолсодержащих мембран, включающем формирование мембраны на основе полимерного композита, который подвергают ультразвуковой обработке, после чего его наносят на подложку с последующей сушкой, в соответствии с предлагаемым изобретением полимерный композит получают путем приготовления 2 мас.% полимерного раствора из поливинилового спирта и воды, который перед ультразвуковой обработкой подвергают механическому перемешиванию при температуре не выше 90°C в течение не менее 3 часов, после чего к нему добавляют порошок фуллеренола $C_{60}-(\text{OH})_{22-24}$ в количестве 2-6 мас.% по отношению к массе поливинилового спирта, затем раствор выдерживают при комнатной температуре не менее 72 часов, к отстоявшемуся раствору добавляют малеиновой кислоты в кол-ве 35-55 мас.% по отношению к массе поливинилового спирта, и осуществляют повторную ультразвуковую обработку, после чего раствор наносят на стеклянную подложку, который высушивают при температуре не выше 40°C в течение не менее 48 часов, после чего полученную из раствора пленку отделяют от стеклянной подложки, которую прогревают при температуре не ниже 110°C в течение не менее 120 минут и используют в качестве диффузионной фуллеренолсодержащей мембраны.

Кроме того, указанный технический результат достигается тем, что повторную ультразвуковую обработку осуществляют с частотой не менее 35 кГц в течение не менее 20 мин.

Заявленное изобретение было апробировано в лабораторных условиях на базе Санкт-Петербургского государственного университета. В результате многочисленных проведенных исследований экспериментально оптимальными реагентами были выбраны следующие реагенты: поливиниловый спирт, фуллеренол, вода и малеиновая кислота, и подобраны следующие оптимальные значения пределов и технологические условия: 2 мас.% раствор поливинилового спирта в воде (изучались растворы с

различной вязкостью: 2-5 мас.% ПВС в воде), концентрация малеиновой кислоты составила 35 мас.% по отношению к весу полимера (изучалось введение малеиновой кислоты от 5 до 60 мас.%); температура сшивки полимерной пленки 110°C (варьировали температуру от 90 до 160°C), оптимальным временем прогрева для достижения оптимального сшивания было выбрано 120 минут (изучались следующие временные интервалы сшивания: 20-140 мин).

Заявленный способ на основе проведенной апробации поясняется конкретными примерами его реализации.

Пример 1

Мембрана на основе поливинилового спирта без добавления фуллеренола была приготовлена для сравнения со свойствами мембран на основе композита ПВС-фуллеренол C₆₀-(ОН)₂₂₋₂₄. Мембрану формируют путем приготовления 2 мас.% полимерного раствора из поливинилового спирта и воды, который подвергают механическому перемешиванию при температуре не выше 90°C в течение не менее 3 часов, после чего к полимерному раствору добавляют 35 мас.% малеиновой кислоты по отношению к массе поливинилового спирта, и осуществляют повторную ультразвуковую обработку, затем раствор наносят на стеклянную подложку, который высушивают при температуре не выше 40°C в течение не менее 48 часов, после чего полученную из раствора пленку отделяют от стеклянной подложки, которую прогревают при температуре не ниже 110° в течение не менее 120 минут и используют в качестве диффузионной мембраны.

Исследование транспортных свойств мембраны (селективности и проницаемости) на основе поливинилового спирта осуществляли в процессе первапорационного разделения равновесной смеси реакции этерификации этилацетата и азеотропной смеси этанол-вода.

При разделении равновесной смеси реакции этерификации: 56.92 мас.% этанола, 39.06 мас.% воды, 1.52 мас.% этилацетата, 2.50 мас.% уксусной кислоты, проницаемость мембраны при температуре 20°C составляла 0,065 кг/м² час, содержание воды в пермеате (продукт, прошедший через мембрану) 97.29 мас.%, соответственно, как это видно на примере образца 1 в таблице 1, в которой представлены результаты исследований транспортных свойств композитных мембран при первапарации равновесной смеси реакции этерификации: 56.92 мас.% этанола, 39.06 мас.% воды, 1.52 мас.% этилацетата, 2.50 мас.% уксусной кислоты; 20°C.

В процессе первапорационного разделения азеотропной смеси этанол-вода: 4.4 мас.% воды, 95.6 мас.% этанола, проницаемость мембраны при температуре 20°C составляла 0,036 кг/м² час, содержание воды в пермеате (продукт, прошедший через мембрану) составляло 98.9 мас.%, как это видно на примере образца 1 в таблице 2, в которой представлены результаты транспортных свойств композитных мембран при первапарации азеотропной смеси этанол-вода: 4.4 мас.% воды, 95.6 мас.% этанола; 20°C.

Пример 2

Диффузионную фуллеренолсодержащую мембрану формируют путем приготовления 2 мас.% полимерного раствора из поливинилового спирта и воды, который подвергают механическому перемешиванию при температуре не выше 90°C в течение не менее 3 часов, после чего к нему добавляют порошок фуллеренола C₆₀-(ОН)₂₂₋₂₄ в количестве 2 мас.% по отношению к массе поливинилового спирта с последующей его ультразвуковой обработкой, затем раствор выдерживают при комнатной температуре не менее 72 часов, к отстоявшемуся раствору добавляют 35

мас.% малеиновой кислоты по отношению к массе поливинилового спирта, и осуществляют повторную ультразвуковую обработку, после чего раствор наносят на стеклянную подложку, который высушивают при температуре не выше 40°C в течение не менее 48 часов, после чего полученную из раствора пленку отделяют от стеклянной подложки, которую прогревают при температуре не ниже 110° в течение не менее 120 минут и используют в качестве диффузионной фуллеренолсодержащей мембраны.

Исследование транспортных свойств мембраны (селективности и проницаемости), состоящей из композита поливиниловый спирт - фуллеренол, осуществляли в процессе первапорационного разделения равновесной смеси реакции этерификации этилацетата и азеотропной смеси этанол-вода.

При разделении равновесной смеси реакции этерификации: 56.92 мас.% этанола, 39.06 мас.% воды, 1.52 мас.% этилацетата, 2.50 мас.% уксусной кислоты, проницаемость мембраны при температуре 20°C составляла 0,10 кг/м час, содержание воды в пермеате (продукт, прошедший через мембрану) составляло 98.73 мас.% (см. таблицу 1, образец 2).

В процессе первапорационного разделения азеотропной смеси этанол-вода: 4.4 мас.% воды, 95.6 мас.% этанола, проницаемость мембраны при температуре 20°C составляла 0,096 кг/м² час, содержание воды в пермеате (продукт, прошедший через мембрану) составляло 98.93 мас.% (см. таблицу 2, образец 2).

Пример 3

Способ получения и характеристика транспортных свойств аналогичен описанному в примере 2. Использовали композит поливиниловый спирт - фуллеренол (5 мас.%). Мембрана при первапорационном разделении равновесной смеси реакции этерификации этилацетата характеризуется проницаемостью 0,134 кг/м² час, содержание воды в пермеате составило 95.52 мас.% (см. таблицу 1, образец 3).

Мембрана при первапорационном разделении азеотропной смеси этанол-вода характеризуется проницаемостью 0,140 кг/м² час, содержание воды в пермеате составило 98.90 мас.% (см. таблицу 2, образец 3).

Пример 4

Способ получения и характеристика транспортных свойств аналогичен описанному в примере 2. Использовали композит поливиниловый спирт - фуллеренол (6 мас.%). Мембрана при первапорационном разделении равновесной смеси реакции этерификации этилацетата характеризуется проницаемостью 0,136 кг/м² час, содержание воды в пермеате составило 93.6 мас.% (см. таблицу 1, образец 4).

№ образца	Мембрана	Q, кг/м ² час	Состав пермеата, мас.%			
			вода	этанол	этилацетат	уксусная кислота
1	ПВС (без добавления фуллеренола)	0,065	97,29	1,97	0,48	0,26
2	ПВС/C ₆₀ -(ОН) (2%)	0,100	98,73	1,27	-	-
3	ПВС/C ₆₀ -(ОН) (5%)	0,134	95,52	4,48	-	-
4	ПВС/C ₆₀ -(ОН) (6%)	0,136	93,6	6,4	-	-

Мембрана при первапорационном разделении азеотропной смеси этанол-вода характеризуется проницаемостью 0,150 кг/м² час, содержание воды в пермеате составило 97.80 мас.% (см. таблицу 2, образец 4).

Таблица 2.

№ образца	Мембрана	Q, кг/м ² час	Состав пермеата, мас.%	
			вода	этанол
1	ПВС (без добавления фуллеренола)	0,036	98,90	1,10
2	ПВС/C ₆₀ -(ОН) (2%)	0,096	98,93	1,07
3	ПВС/C ₆₀ -(ОН) (5%)	0,140	98,90	1,10
4	ПВС/C ₆₀ -(ОН) (6%)	0,150	97,80	2,20

Мембраной, обладающей оптимальными свойствами для разделения равновесной смеси реакции этерификации этилацетата и азеотропной смеси этанол-вода является мембрана с 5 мас.% фуллеренола (как описано в примере 3 и таблицах 1 и 2, образцы 3), так как обладает высокой производительностью при хорошем уровне селективности по отношению к воде. Выход за рамки заявленных интервальных параметров (как описано в примерах 1, 2, 4 и таблицах 1 и 2, образцы 1, 2, 4) приводит к ухудшению реализации заявляемого изобретения, что подтверждает правильность выбранных операций, режимов и параметров. Новый способ получения мембраны на основе композита поливинилового спирта - фуллеренол позволяет получить мембраны, которые характеризуются высокой селективностью и хорошей проницаемостью выделения воды в процессе первапорации при разделении бинарной и многокомпонентной смеси.

Как показали результаты исследований, представленные в примерах 1-4 и в таблицах 1-2, заявленный способ позволяет формировать мембраны с улучшенными транспортными свойствами, в частности с улучшенной селективностью (концентрация целевого продукта для фуллеренолсодержащей мембраны в пермеате при разделении четырехкомпонентной равновесной смеси реакции этерификации составляет 95.52 мас.%, в то время как для прототипа лишь 85.10 мас.%), способ получения экологически безопасный при производстве и использовании мембран, а также является более дешевой технологией. Новое качество формируемых заявленным способом мембран позволяет широко использовать их в различных отраслях промышленности, особенно в химической и пищевой промышленности, т.к. позволяет с более улучшенными транспортными свойствами и высокой эффективностью осуществлять разделение низкомолекулярных веществ, в частности водосодержащих смесей.

Таким образом, разработанный способ получения композитной мембраны позволяет получить новый тип мембраны из нанокompозита фуллеренол - поливинилового спирта, обладающий хорошей экологической и материальной составляющими для производства мембраны, а также хорошими транспортными характеристиками.

Список используемой литературы

1. Penkova A.V., Polotskaya G.A., Toikka A.M., Trchova M., Slouf M., Urbanova M., Brus J., Brozova L., Pientka Z., Structure and Pervaporation Properties of Poly(phenylene-iso-phthalamide) Membranes Modified by Fullerene C₆₀. // Macromolecular Materials and Engineering, (2009), V. 294, p.432-440.
2. Sha S., Kong Y., Yang J. Effect of charge-transfer complex between gasoline components/C₆₀ on desulphurization properties of C₆₀-filled ethyl cellulose hybrid membranes. Journal of membrane science. Accepted manuscript. Online publication.
3. Патент РФ №2414953 от 14.07.2009 на изобретение «Способ получения композитных мембран с фуллеренсодержащим полимерным селективным слоем» (авторы: Полоцкая Г.А., Пенькова А.В.) - прототип.

Формула изобретения

1. Способ получения диффузионных фуллеренолсодержащих мембран, включающий формование мембраны на основе полимерного композита, который подвергают ультразвуковой обработке, после чего его наносят на подложку с последующей сушкой, отличающийся тем, что полимерный композит получают путем приготовления 2 мас.% полимерного раствора из поливинилового спирта и воды, который перед ультразвуковой обработкой подвергают механическому перемешиванию при температуре не выше 90°C в течение не менее 3 часов, после чего к нему добавляют порошок фуллеренола $C_{60}-(OH)_{22-24}$ в количестве 2-6 мас.% по отношению к массе поливинилового спирта, затем раствор выдерживают при комнатной температуре не менее 72 часов, к отстоявшемуся раствору добавляют малеиновой кислоты в кол-ве 35-55 мас.% по отношению к массе поливинилового спирта, и осуществляют повторную ультразвуковую обработку, после чего раствор наносят на стеклянную подложку, который высушивают при температуре не выше 40°C в течение не менее 48 часов, после чего полученную из раствора пленку отделяют от стеклянной подложки, которую прогревают при температуре не ниже 110°C в течение не менее 120 минут и используют в качестве диффузионной фуллеренолсодержащей мембраны.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что повторную ультразвуковую обработку осуществляют с частотой не менее 35 кГц в течение не менее 20 мин.

25

30

35

40

45

50