



(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.09.07

(21) Номер заявки
201792233

(22) Дата подачи заявки
2016.04.12

(51) Int. Cl. *B01D 65/08* (2006.01)
B01D 69/02 (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01)
A01N 25/34 (2006.01)
A01N 37/12 (2006.01)
A01N 61/00 (2006.01)

(54) СПОСОБ УМЕНЬШЕНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ, ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ, ПОЛИМЕР ДЛЯ УМЕНЬШЕНИЯ БИОЗАГРЯЗНЕНИЯ МЕМБРАНЫ И МЕМБРАНА

(31) 15163306.2

(32) 2015.04.13

(33) EP

(43) 2018.05.31

(86) PCT/EP2016/057976

(87) WO 2016/166084 2016.10.20

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
БАСФ СЕ (DE)

(72) Изобретатель:
Конради Руперт, Кепрага Кристина,
Штаудт Клаудиа, Фон Вакано
Бернхард, Келлермайер Маттиас,
Штенгель Петер, Бауманн Рёльф-
Петер, Марти Лоран, Кун Елан,
Шауксдат Зара-Джейн, Вегманн
Людгер, Борер Эрик (DE)

(74) Представитель:
Юрчак Л.С. (KZ)

(56) EP-A2-1103569
WO-A1-2009076722
US-A1-2013228511
US-A1-2014083931

R H Ottewill ET AL: "Nonionic latices in aqueous media Part 1. Preparation and characterization of polystyrene latices", *Colloid & Polymer Sci*, 1 January 1987 (1987-01-01), pages 845-853, XP055225637, Retrieved from the Internet: URL:<http://rd.springer.com/content/pdf/10.1007/BF01418462.pdf> [retrieved on 2015-11-04] *Polymers PS-10, PS13*

YOUNGNAM KWON ET AL: "Development of fouling-resistant RO membranes using PEGA macromer", *DESALINATION AND WATER TREATMENT* :

SCIENCE AND ENGINEERING ; DWT, vol. 15, no. 1-3, 1 March 2010 (2010-03-01), pages 54-61, XP055225675, UK ISSN: 1944-3994, DOI: 10.5004/dwt.2010.1667 cited in the application abstract

HYOUNGWOO CHOI ET AL: "Enhancing the anti-fouling property of the SWRO membrane through the surface coating with the Styrene-PEGA copolymer", *DESALINATION AND WATER TREATMENT: SCIENCE AND ENGINEERING; DWT*, vol. 15, no. 1-3, 1 March 2010 (2010-03-01), pages 183-189, XP055225676, UK ISSN: 1944-3994, DOI: 10.5004/dwt.2010.1684 cited in the application Paragraphs 2.1-2.3, 4

DONG-GYUN KIM ET AL: "The increase of antifouling properties of ultrafiltration membrane coated by star-shaped polymers", *JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY*, vol. 22, no. 17, 1 January 2012 (2012-01-01), pages 8654-8661, XP055225734, GB ISSN: 0959-9428, DOI: 10.1039/c2jml6439f page 8655, column 1, line 29 - column 2, line 22 page 8661, column 1, line 10 - line 23

YEN-CHE CHIAG ET AL: "Biofouling Resistance of Ultrafiltration Membranes Controlled by Surface Self-Assembled Coating with PEGylated Copolymers", *LANGMUIR*, vol. 28, no. 2, 8 December 2011 (2011-12-08), pages 1399-1407, XP055225741, NEW YORK, NY; US ISSN: 0743-7463, DOI: 10.1021/la204012n cited in the application page 1400, column 1, line 27 - page 1402, column 1, line 40 page 1403, column 1, line 37 - line 38 page 1403, column 2, line 25 - page 1405, column 2, line 2 page 1405, column 1, line 16 - line 26

Ignac Capek ET AL: "Dispersion copolymerization of poly(oxyethylene) macromonomers and styrene", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 15 November 1997 (1997-11-15), pages 3131-3139, XP055226070, DOI: 10.1002/(SICI)1099-0518(19971115)35:15<3131::AID-POLA6>3.0.CO;2-Z Retrieved from the Internet: URL:<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/%28SICI%291099-0518%2819971115%2935:15%3C3131::AID-POLA6%3E3.0.CO;2-Z/epdf> [retrieved on 2015-11-05] tables I, II page 3132, column 2, line 32 - line 43

(57) Данное изобретение относится к способу уменьшения загрязнения поверхности О, включающему получение водного раствора S, как минимум, одного полимера Р, образованного из стирола и сложного эфира метакриловой кислоты и полиэтиленгликоля, имеющего среднюю молярную массу Мп от 550 до 2000 г/моль, путем полимеризации в растворе в воде, этаноле, 1-пропаноле, 2-пропаноле или их комбинации, причем указанный водный раствор содержит, как минимум, 50 вес.% воды, и нанесение указанного водного раствора S на указанную поверхность О, и где реакция полимеризации осуществляют при молярном соотношении стирола к сложному эфиру метакриловой кислоты и полиэтиленгликоля от 1:1 до 4:1. Также настоящее изобретение относится

к применению указанного способа, к полимерам для уменьшения биозагрязнения мембраны и к мембране.

038493 B1

038493 B1

Данное изобретение относится к способу уменьшения загрязнения поверхности O , к применению указанного способа, к полимерам для уменьшения биозагрязнения мембраны и к мембране.

Различные типы мембран играют всевозрастающую важную роль во многих областях технологии. В частности, способы обработки воды все более и более опираются на мембранные технологии.

Важным последствием в случае применения мембран является загрязнение. О проблеме биозагрязнения сообщалось в случае полупроницаемых мембран, используемых для целей разделения, подобных реверсному осмосу, прямому осмосу, нанофильтрации, ультрафильтрации и микрофильтрации. Мембраны можно классифицировать по их механизму разделения и/или по размерам пор. Например, при применениях для фильтрации в воде используют ультрафильтровальные и микрофильтровальные мембраны (приблизительный диаметр пор: 5-1000 нм) для обработки сточной воды, содержащей органический и биоорганический материал. В случае мембран реверсного осмоса и прямого осмоса, в которых все моновалентные ионы и все компоненты с большим диаметром отбрасываются, механизм разделения базируется главным образом на механизме растворения-диффузии.

При всех применениях, в которых окружающая среда является водной фазой, возможная блокировка может появляться при прилипанию микроорганизмов и образовании биопленки. Соответственно, желательна такая мембрана, которая уменьшает образование биопленки и тем самым требует меньшего числа циклов очистки. Этого можно достигнуть, например, с помощью мембран с антиприлипающими или антизагрязняющими свойствами. Таким образом, загрязнение представляет собой в настоящее время одну из главных остающихся проблем для фильтрационных мембран. Загрязнение вызывает ухудшение действия мембран и сокращение их срока действия, ограничивает дальнейшее применение мембранных технологий. Желательно улучшение антизагрязняющих и антибактериальных свойств мембран без ослабления их разделительных характеристик для повышения их устойчивости.

Было сделано несколько попыток для решения проблемы загрязнения и биозагрязнения и по предотвращению образования и отложения органических материалов от организмов.

Предпочтительно применяемые приближения для уменьшения загрязнения мембран фокусируются, например, на следующих стратегиях по предотвращению биозагрязнения мембран: 1) смешивание гидрофильных или амфифильных сополимеров для изготовления мембран, 2) модификация поверхности мембран и 3) модификация объема мембранных материалов.

Недавно, мембраны были обработаны амфифильными комбинированными полимерами, которые обратимо образуют тонкий слой на поверхности мембраны и тем самым уменьшает загрязнение.

Конради и др. (Konradi и др., *Macromol. Rapid Commun.* 2012, 33, 1663-1676) раскрыли противозагрязняющую эффективность комбинированных полимеров на поверхностях.

Квон и др. (Kwon и др., *Desalination and Water Treatment* 2010, 15, 54-61) раскрыли, что ПЭГ (полиэтиленгликолевые) щетки на гомополимерах ПЭГ акрилата уменьшают биозагрязнение мембранных поверхностей.

Чой и др. (H. Choi и др., *Desalination and Water Treatment* 2012, 15, 183-189) раскрыли покрытие мембран реверсного осмоса при жидких процессах покрытия в неводных покровных системах со стирол-ПЭГ акрилатными комбинированными сополимерами, полученными при свободно радикальной полимеризации.

Чианг и др. (Y.-C. Chiang et al., *Langmuir* 2012, 28, 1399-1407) раскрыли жидкостное покрытие мембран, проведенное ПВДФ (поливинилиденфторидом) со стирол-ПЭГ метакрилатными комбинированными сополимерами, полученными при радикальной полимеризации с переносом атома (РППА).

Однако существует необходимость в улучшенных растворах для уменьшения загрязнения мембран.

Задачей данного изобретения в связи с этим является предоставление в распоряжение способа уменьшения загрязнения мембран, который является эффективным для уменьшения загрязнения, простым в исполнении и который не требует модификации самой мембраны.

Эта задача достигается посредством способа уменьшения загрязнения поверхности O , включающего получение водного раствора S , как минимум одного полимера P , образованного из стирола и сложного эфира метакриловой кислоты и полиэтиленгликоля, имеющего среднюю молярную массу M_n от 550 до 2000 г/моль, путем полимеризации в растворе в воде, этаноле, 1-пропаноле, 2-пропаноле или их комбинации, причем указанный водный раствор содержит, как минимум, 50 вес.% воды, и нанесение указанного водного раствора S на указанную поверхность O , и где реакцию полимеризации осуществляют при молярном соотношении стирола к сложному эфиру метакриловой кислоты и полиэтиленгликоля от 1:1 до 4:1.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения указанная поверхность O представляет собой мембрану M .

В предпочтительном варианте указанный полимер P имеет среднюю молярную массу M_n от 5000 до 100000 г/моль.

В предпочтительном варианте указанный полимер P представляет собой статистический сополимер.

Также настоящее изобретение относится к применению указанного способа для обработки промышленных или бытовых сточных вод, морской воды, солоноватой воды, речной воды, поверхностной

воды или питьевой воды, при опреснении морской или солоноватой воды, при диализе, плазмолизе или переработке пищевых продуктов и напитков.

Понятие мембрана общеизвестно специалистам. В контексте данного изобретения под оболочкой мембраны понимают тонкую полупроницаемую структуру, способную разделить два флюида или разделить молекулярные и/или ионные компоненты или частицы из жидкости. Мембрана действует в качестве селективного барьера, позволяющего некоторым частицам, веществам или химикалиям проходить через него, в то же время задерживая другие.

Мембрана М может быть, например, микропористой (средний диаметр пор меньше чем 2 нм), мезопористой (средний диаметр пор от 2 до 50 нм) или макропористой (средний диаметр пор больше 50 нм). Средний диаметр пор в этом контексте определяют согласно Германскому Стандарту DIN 14652:2007-09 путем корреляции с отсечкой молекулярного веса мембраны.

Мембрана М или разделительный слой мембраны М может быть изготовлен из, как минимум, одного неорганического материала, подобного керамике, или из, как минимум, одного органического полимера.

К примерам неорганических материалов относятся глины, силикаты, карбиды кремния, оксид алюминия, оксид циркония или графит. Такие мембраны, сделанные из неорганического материала, нормально получают, применяя давление или путем спекания мелко разделанного порошка. Мембраны, изготовленные из неорганических материалов, могут быть композитными мембранами, включающими два или более слоев.

В одном из вариантов мембрана М, изготовленная из неорганических материалов, содержит макропористый опорный слой, при необходимости один промежуточный слой и разделительный слой.

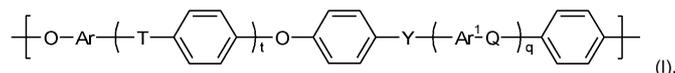
В предпочтительном варианте мембрана М и/или разделительный слой мембраны М содержит органические полимеры, здесь ссылаются как на полимеры, в качестве главного компонента. Полимерную оболочку рассматривают, как главный компонент мембраны, если она включена в указанную мембрану или в разделительный слой указанной мембраны в количестве, как минимум, 50 вес.%, предпочтительно, как минимум, 60 вес.%, более предпочтительно, как минимум, 70 вес.%, еще более предпочтительно, как минимум, 80 вес.% и наиболее предпочтительно, как минимум, 90 вес.%.

К примерам подходящих полимеров относятся простые полиариленовые эфиры, полисульфоны, простые полиэфирсульфоны (ПЭС), полифениленсульфоны (ПФСУ), полиамиды (ПА), поливиниловые спирты (ПВС), ацетат целлюлозы (АЦ), диацетат целлюлозы, триацетат целлюлозы (ТАЦ), смесь АЦ-триацетата, сложный эфир целлюлозы, нитрат целлюлозы, регенерированная целлюлоза, ароматический, ароматический/алифатический или алифатический полиамид, ароматический, ароматический/алифатический или алифатический полиимид, полибензимидазол (ПБИ), полибензимидазолон (ПБИЛ), полиакрилонитрил (ПАН), простой полиэфирэфиркетон (ПЭЭК), сульфонированный полиэфирэфиркетон (СПЭЭК), ПАН-поли(винилхлорид) сополимер (ПАН-ПВХ), сополимер ПАН-металлилсульфоната, поли-(диметилфениленоксид) (ПФО), поликарбонат, сложный полиэфир, политетрафторэтилен (ПТФЭ), поли(винилиденфторид) (ПВДФ), полипропилен (ПП), комплексы полиэлектролитов, поли(метилметакрилат) (ПММА), полидиметилсилоксан (ПДМС), ароматические, ароматические/алифатические или алифатические полиимидные уретаны, ароматические, ароматические/алифатические или алифатические полиамидимиды, сшитые полиимиды или их смеси.

Предпочтительно мембраны М содержат полисульфоны, простые полиэфирсульфоны (ПЭС), полиамиды (ПА), поливиниловые спирты (ПВС), ацетат целлюлозы (АЦ), триацетат целлюлозы (ТАЦ), поли(винилиденфторид) (ПВДФ) или их смеси в качестве главных компонентов.

Подходящие простые полиэфирсульфоны могут быть получены, например, от фирмы BASF SE под брендовым названием Ультразон®.

Предпочтительные простые полиариленовые эфирсульфоны (А) составлены из единиц общей формулы (I)



в которой символы t, q, Q, T, Y, Ar и Ar¹ имеют следующие значения:

t, q: независимо один от другого означают 0, 1, 2 или 3, Q, T, Y: независимо один от другого в каждом случае означают химическую связь или группу, выбираемую из -O-, -S-, -SO₂-, S=O, C=O, -N=N- и -CR^aR^b-, где R^a и R^b независимо один от другого в каждом случае означают атом водорода или (C₁-C₁₂)-алкил, (C₁-C₁₂)-алкокси-группу или (C₆-C₁₈)-арил, и где, как минимум, один из Q, T и Y означает -SO₂-, и Ar и Ar¹: независимо один от другого означают ариленовую группу, содержащую от 6 до 18 атомов углерода.

Если в приведенных выше обозначениях Q, T или Y означает химическую связь, то это означает, что примыкающая группа с левой стороны и примыкающая группа с правой стороны связаны между собой простой химической связью.

Однако является предпочтительным, чтобы Q, T и Y в формуле (I) выбирали независимо один от другого из -O- и -SO₂-, при условии, что, как минимум, одна из групп, включающих Q, T и Y, является -SO₂-.

Если Q, T или Y означает $-CR^aR^b-$, то R^a и R^b независимо один от другого означают в каждом случае атом водорода или (C_1-C_{12}) -алкил, (C_1-C_{12}) -алкокси-группу или (C_6-C_{18}) -арил.

Предпочтительно (C_1-C_{12}) -алкил содержит линейный и разветвленный, насыщенный алкил, имеющий от 1 до 12 атомов углерода. Следующие группы могут быть упомянуты предпочтительно: (C_1-C_6) -алкильная группа, например, метил, этил, n-пропил, изопропил, n-бутил, втор-бутил, 2- или 3-метилпентил, и более длинные линейноцепные группы, например, неразветвленный гептил, октил, нонил, децил, ундецил, лаурил, и единично разветвленные или многократно разветвленные их аналоги.

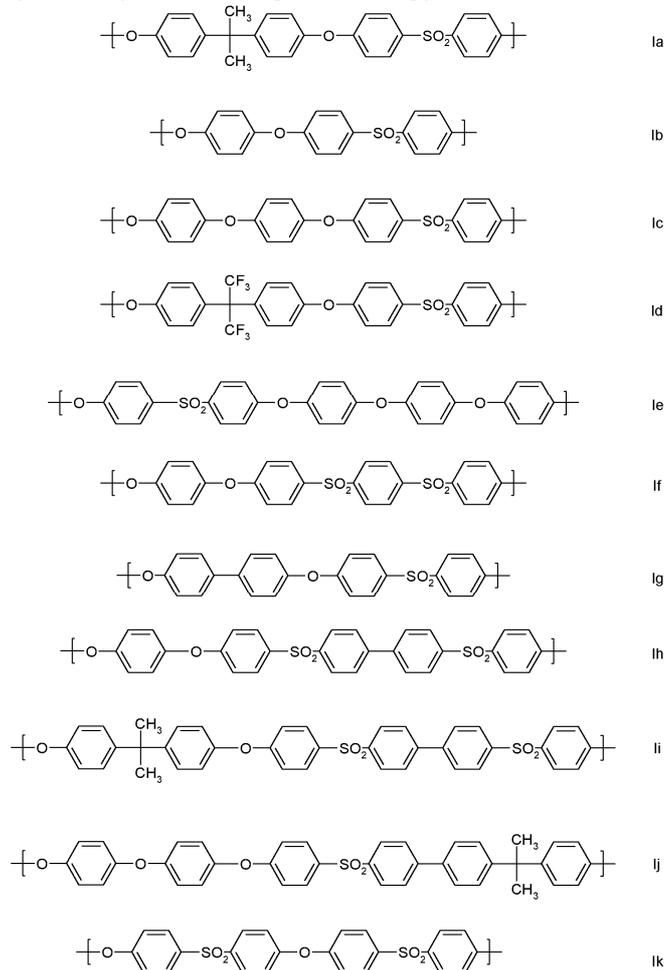
Алкильные группы, которые могут быть использованы в упомянутых выше (C_1-C_{12}) -алкокси-группах, представляют собой алкильные группы, описанные выше, содержащие от 1 до 12 атомов углерода. Циклоалкильные группы, которые могут быть предпочтительно использованы, в частности, включают (C_3-C_{12}) -циклоалкильные группы, например, циклопропил, циклобутил, циклопентил, циклогексил, циклогептил, циклооктил, циклопропилметил, циклопропилэтил, циклопропилпропил, циклобутилметил, циклобутилэтил, циклопентилэтил, -пропил, -бутил, -пентил, -гексил, циклогексилметил, -диметил и -триметил.

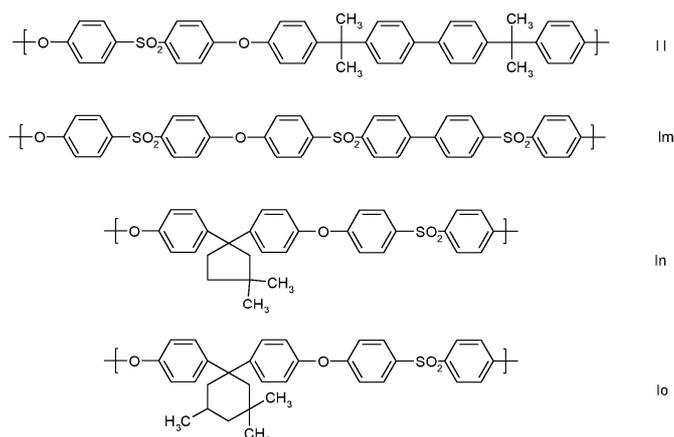
Ar и Ar¹ означают независимо один от другого (C_6-C_{18}) -ариленовую группу. На основе исходных материалов, описанных ниже на более поздней стадии, является предпочтительным, что Ar получают из богатого электронами ароматического вещества, которое очень чувствительно к электрофильным атакам, предпочтительно выбираемого из группы, состоящей из гидрохинона, резорцинола, дигидрокси-нафталина, в особенности, 2,7-дигидрокси-нафталина, и 4,4'-бисфенола. Ar¹ предпочтительно означает незамещенную C₆- или C₁₂-ариленовую группу.

Предпочтительными (C_6-C_{18}) -ариленовыми группами Ar и Ar¹, которые могут быть использованы, являются фениленовые группы, например, 1,2-, 1,3- и 1,4-фенилены, нафтиленовые группы, например, 1,6-, 1,7-, 2,6- и 2,7-нафтилены, а также ариленовые группы, которые получают из антрацена, из фенантрена и из нафтацена.

В предпочтительном варианте согласно формуле (I), является предпочтительным, что Ar и Ar¹ независимо один от другого выбирают из группы, состоящей из 1,4-фенилена, 1,3-фенилена, нафтилена, в особенности, 2,7-дигидрокси-нафтилена, и 4,4'-бисфенилена.

Предпочтительные простые полиариленовые эфирсульфоны (A) являются такими, которые включают, как минимум, одну из следующих повторяющихся групп-единиц Ia - Io:





Другие предпочтительные группы-единицы, в дополнение к группам-единицам Ia-Io, которые предпочтительно присутствуют, представляют собой такие, у которых одна или более 1,4-фениленовых групп-единиц, происходящих от гидрохинона, была замещена 1,3-фениленовой группой-единицей, происходящей от резорцинола, или нафтиленовой группой-единицей, происходящей от дигидроксиафталина.

Особенно предпочтительными группами-единицами общей формулы (I) являются единицы Ia, Ig и Ik. Также является особенно предпочтительным, что полиариленовые простые эфирсульфоны компонента (A) являются в существенной мере составленными из одного типа групп-единиц общей формулы (I), в особенности одну группу-единицу выбирают из Ia, Ig и Ik.

В одном особенно предпочтительном варианте, Ar=1,4-фенилен, t=1, q=0, T является химической связью и Y=SO₂. Особенно предпочтительные полиариленовые простые эфирсульфоны (A), составленные из упомянутых выше повторяющихся групп-единиц, обозначают полифениленсульфонами (ПФСУ) (формула Ig). В другом особенно предпочтительном варианте, Ar=1,4-фенилен, t=1, q=0, T=C(CH₃)₂ и Y=SO₂. Особенно предпочтительные полиариленовые простые эфирсульфоны (A), составленные из упомянутых выше повторяющихся групп-единиц, обозначают полисульфонами (ПСУ) (формула Ia).

В другом особенно предпочтительном варианте, Ar=1,4-фенилен, t=1, q=0, T=Y=SO₂. Особенно предпочтительные полиариленовые простые эфирсульфоны (A), составленные из упомянутых выше повторяющихся групп-единиц, обозначают простые полиэфирсульфоны (ПЭСУ или ПЭС) (формула Ik). Этот вариант очень особенно предпочтителен.

Для целей данного изобретения, сокращенные обозначения, такие как PPSU(ПФСУ), PESU(ПЭСУ) и PSU(ПСУ) находятся в соответствии с Германским Стандартом DIN EN ISO 1043-1:2001.

Средние по весу молярные массы M_w полиариленовых простых эфирсульфонов (A) данного изобретения предпочтительно составляют от 10 000 до 150 000 г/моль, более предпочтительно от 15 000 до 120 000 г/моль, еще более предпочтительно от 18 000 до 100 000 г/моль, определенные с помощью гелепроникающей хроматографии, в диметилацетамиде в качестве растворителя по отношению к узко распределенному полиметилметакрилату в качестве стандарта.

В одном варианте данного изобретения, подходящие полиариленовые простые эфирсульфоны, в особенности полисульфоны, полифениленсульфоны или простые полиэфирсульфоны содержат сульфоновую кислоту, карбоксильную кислоту, амино- и/или гидроксигруппы на некоторых или на всех ароматических кольцах в полимере.

Способы получения, которые приводят к упомянутым выше полиариленовым простым эфирам, известны специалистам и описаны, например, в Herman F. Mark, "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", third edition, volume 4, 2003, chapter "Polysulfones" pp. 2-8, а также в Hans R. Kricheldorf, "Aromatic Polyethers" in: Handbook of Polymer Synthesis, second edition, 2005, pp. 427-443.

Мембраны M могут быть, например, мембранами, пригодными в качестве мембран реверсного осмоса (RO), мембран прямого осмоса (FO), мембран нанофильтрации (NF), мембран ультрафильтрации (UF) или мембран микрофильтрации (MF). Эти типы мембран вообще известны специалистам.

Мембранами M являются, например, раскрытые в патентах US 2011/0027599 в [0021] - [0169]; US 2008/0237126 в col 4, In 36 to col 6, In 3; US 2010/0224555 в [0147] - [0490]; US 2010/0062156 в [0058] - [0225]; US 2011/0005997 в [0045] - [0390]; US 2009/0272692 в [0019] - [0073]; US 2012/0285890 в [0016] - [0043]; эти документы включены здесь в качестве ссылок.

Другими подходящими мембранами M являются, например, раскрытые в патентах US 6787216, col 2, In 54 to col 6, In 19; US 6,454,943, col 3; In 25 to col 6, In 12; и WO 2006/012920, с. 3, последний параграф - с. 10, первый параграф.

FO мембраны нормально пригодны для обработки морской воды, солоноватой воды, сточных или грязных потоков. Посредством этого чистую воду удаляют из таких потоков через FO мембрану в так называемый вытягивающий раствор на обратной стороне мембраны, имеющий высокое осмотическое

давление. Типично, что мембраны FO типа, подобно тому как RO мембраны, разделяют жидкие смеси через механизм диффузии раствора, при которой только вода может проходить через мембрану, тогда как моновалентные ионы и более крупные компоненты отталкиваются.

В предпочтительном варианте FO мембраны M представляют собой тонкопленочные композитные (ТПК) FO мембраны. Способы приготовления и применение тонкопленочных композитных мембран в принципе известны, например, описаны Петерсенем (R. J. Petersen в *Journal of Membrane Science* 83 (1993) 81-150).

В другом предпочтительном варианте FO мембраны M включают опорный слой, разделительный слой и, при необходимости, защитный слой. Указанный защитный слой можно рассматривать как дополнительное покрытие для сглаживания и/или гидрофилизации поверхности.

Указанный слой из материала может, например, иметь толщину от 10 до 500 мкм. Указанный слой из материала может, например, быть тканым или нетканым, например сложный полиэфир нетканый.

Указанный опорный слой ТПК FO мембраны M нормально содержит поры со средним диаметром пор, например, от 0,5 до 100 нм, предпочтительно от 1 до 40 нм, более предпочтительно от 5 до 20 нм. Указанный опорный слой может, например, иметь толщину от 5 до 1000 мкм, предпочтительно от 10 до 200 мкм. Указанный опорный слой может, например, содержать главным компонентом полисульфон, простой полиэфирсульфон, полифениленсульфон (ПФСУ), ПВДФ, полиимид, полиимидуретан или ацетат целлюлозы. Наночастицы, такие как цеолиты, в особенности цеолит LTA, могут содержаться в указанной опорной мембране. Этого можно достигнуть, например, путем включения таких наночастиц в раствор для окунания для приготовления указанного опорного слоя.

Указанный разделительный слой может, например, иметь толщину от 0,05 до 1 мкм, предпочтительно от 0,1 до 0,5 мкм, более предпочтительно от 0,15 до 0,3 мкм. Предпочтительно указанный разделительный слой может, например, содержать полиамид или ацетат целлюлозы в качестве главного компонента.

При необходимости, ТПК FO мембраны M могут включать защитный слой с толщиной 30-500 нм, предпочтительно 100-300 нм. Этот защитный слой может содержать, например, поливиниловый спирт (ПВС) в качестве главного компонента. В одном варианте защитный слой содержит галамин, подобный хлорамину.

В одном предпочтительном варианте мембраны M представляют собой ТПК FO мембраны, включающие опорный слой, содержащий простой полиэфирсульфон в качестве главного компонента, разделительный слой, содержащий полиамид в качестве главного компонента и, при необходимости, защитный слой, содержащий поливиниловый спирт в качестве главного компонента.

В предпочтительном варианте FO мембраны M включают разделительный слой, получаемый при конденсации полиамина и полифункционального галоидного ацила. Этот разделительный слой можно получить, например, при межфазном полимеризационном процессе.

RO мембраны нормально пригодны для удаления молекул и ионов в определенных моновалентных ионах. Типично, RO мембраны разделяют смеси, опираясь на механизм растворения/диффузии.

В предпочтительном варианте мембраны M представляют собой тонкопленочные композитные (ТПК) RO мембраны. Способы получения и применение тонкопленочных композитных мембран в принципе известны и описаны, например, Петерсенем (R. J. Petersen) в *Journal of Membrane Science* 83 (1993) 81-150.

В другом предпочтительном варианте RO мембраны M включают слой из материала, опорный слой, разделительный слой и, при необходимости, защитный слой. Указанный защитный слой можно рассматривать как дополнительное покрытие для сглаживания и/или гидрофилизации поверхности.

Указанный слой из материала может, например, иметь толщину от 10 до 500 мкм. Указанный слой из материала может, например, быть тканым и нетканым, например, сложный полиэфир нетканый.

Указанный опорный слой ТПК RO мембраны M нормально содержит поры со средним диаметром пор, например, от 0,5 до 100 нм, предпочтительно от 1 до 40 нм, более предпочтительно от 5 до 20 нм. Указанный опорный слой может, например, иметь толщину от 5 до 1000 мкм, предпочтительно от 10 до 200 мкм. Указанный опорный слой может, например, содержать главным компонентом полисульфон, простой полиэфирсульфон, ПВДФ, полиимид, полиимидуретан или ацетат целлюлозы. Наночастицы, такие как цеолиты, в особенности цеолит LTA, могут содержаться в указанной опорной мембране. Этого можно достигнуть, например, путем включения таких наночастиц в окунающий раствор для приготовления указанного опорного слоя.

Указанный разделительный слой может, например, иметь толщину от 0,02 до 1 мкм, предпочтительно от 0,03 до 0,5 мкм, более предпочтительно от 0,05 до 0,3 мкм. Предпочтительно указанный разделительный слой может, например, содержать полиамид или ацетат целлюлозы в качестве главного компонента.

При необходимости, ТПК RO мембраны M могут включать защитный слой с толщиной от 5 до 500 нм, предпочтительно от 10 до 300 нм. Этот защитный слой может содержать, например, поливиниловый спирт (ПВС) в качестве главного компонента. В одном варианте защитный слой содержит галамин, подобный хлорамину.

В одном предпочтительном варианте мембраны М представляют собой ТПК RO мембраны, включающие нетканый из сложнополиэфирного материала слой, опорный слой, содержащий простой полиэфирсульфон в качестве главного компонента, разделительный слой, содержащий полиамид в качестве главного компонента и, при необходимости, защитный слой, содержащий поливиниловый спирт в качестве главного компонента.

В предпочтительном варианте RO мембраны М включают разделительный слой, получаемый при конденсации полиамина и полифункционального галоидного ацила. Этот разделительный слой можно получить, например, при межфазном полимеризационном процессе.

Подходящие полиаминные мономеры могут содержать первичные или вторичные амино-группы и могут быть ароматическими (например, диаминобензол и триаминобензол, м-фенилендиамин, п-фенилендиамин, 1,3,5-триаминобензол, 1,3,4-триаминобензол, 3,5-диаминобензойная кислота, 2,4-диаминотолуол, 2,4-диаминоанизол и ксиллендиамин) или алифатическими (например, этилендиамин, пропилендиамин, пиперазин и трис(2-диаминоэтил)амин).

Подходящие полифункциональные галоидацилы включают хлорид тримезоида (ХТМ), хлорид тримеллитовой кислоты, хлоридизофталоида, хлорид терефталоида и подобные соединения или смеси подходящих галоидацилов. В качестве дополнительного примера, второй мономер может быть галоидфталолом.

В одном варианте изобретения разделительный слой полиамида получают при реакции водного раствора мета-фенилендиамина (МФД) с раствором хлорида тримезоида (ХТМ) в неполярном растворителе.

В другом варианте изобретения разделительный слой и, при необходимости, другие слои мембраны содержат наночастицы. Подходящие наночастицы нормально имеют средний размер частиц от 1 до 1000 нм, предпочтительно от 2 до 100 нм, определяемые динамическим рассеянием света. Подходящие наночастицы могут быть, например, цеолитами, двуокисью кремния, силикатами или оксидом алюминия. Примеры подходящих наночастиц включают алюминит, алунит, аммониевые квасцы, алтауксит, апджонит, басалюминит, батавит, боксит, бейделлит, бемит, кадваладерит, карденит, халкоалюминит, хиолит, хлоралюминит, криолит, давсонит, диаспор, диксит, геарксугит, гиббсит, хаилойсит, гидробасалюминит, гидрокалумит, гидроталцит, иллит, калинит, каолинит, меллит, монтмориллонит, натроалунит, нонтронит, пахнолит, пренит, прозопит, ралстонит, ранзомит, сапонит, томсенолит, веберит, воудхоузеит, и цинкалюминит, кегоеит, пахасапаит и типтопит; и силикаты: хсиангуалит, ловдарит, висеит, партеит, прегнит, роггианит, апофиллит, гиролит, марикопайт, окенит, тахаранит и тоберморит.

Наночастицы могут также включать металлические виды, такие как золото, серебро, медь, цинк, титан, железо, алюминий, цирконий, индий, олово, магний или кальций, или их сплав, или их оксид, или их смесь. Они могут быть также неметаллическими видами, такие как Si_3N_4 , SiC, BN, B_4C или TiC, или их сплав, или их смесь. Они могут быть видами на основе углерода, такими как графит, углеродное стекло, углеродными кластерами, как минимум, C_{\sim} , букминстерфуллеренами, более высокими фуллеренами, углеродными нанотрубками, углеродными наночастицами или их смесями.

В еще другом варианте изобретения разделительный слой и, при необходимости, другие слои мембраны содержат цеолиты, предшественники цеолитов, аморфные алюмосиликаты или металлоорганические каркасы (МОК) другие предпочтительные (МОК). Предпочтительные цеолиты включают цеолиты LTA, RHO, PAU и KFI. LTA является особенно предпочтительным.

Предпочтительно наночастицы, отличные от пентоксида ванадия и содержащиеся в мембранах, имеют полидисперсность, меньшую чем 3.

В другом варианте изобретения разделительный слой мембраны М содержит дополнительную добавку, увеличивающую проницаемость RO мембраны М. Указанная дополнительная добавка может быть, например, металлической солью бета-дикетонатного соединения, предпочтительно, ацетоацетоната и/или, как минимум, бета-дикетонатного соединения.

NF мембраны являются нормально особенно подходящими для удаления отделенных многовалентных ионов и больших моновалентных ионов. Типично NF мембраны действуют через растворение/диффузию и/или механизм, опирающийся на фильтрование.

NF мембраны нормально применяются в процессах пересекающегося фильтрования.

NF мембраны М могут, например, содержать в качестве главного компонента полиариленовый простой эфир, полисульфон, простой полиэфирсульфон (ПЭС), полифениленсульфон (ПФСУ), полиамид (ПА), поливиниловый спирт (ПВС), ацетат целлюлозы (АЦ), триацетат целлюлозы (ТАЦ), смесь АЦ-триацетат, сложный эфир целлюлозы, нитрат целлюлозы, регенерированную целлюлозу, ароматический, ароматический/алифатический или алифатический полиамид, ароматический, ароматический/алифатический или алифатический полиимид, полибензимидазол (ПБИ), полибензимидазолон (ПБИЛ), простой полиэфирэфиркетон (ПЭЭК), сульфонированный простой полиэфирэфиркетон (СПЭЭК), полиакрилонитрил (ПАН), ПАН-поли-(винилхлорид) сополимер (ПАН-ПВХ), сополимер ПАН-металлсульфонат, полисульфонат, поли(диметилфениленоксид) (ПФО), поликарбонат, сложный полиэфир, политетрафторэтилен (ПТФЭ), поли(винилиденфторид) (ПВДФ), полипропилен (ПП), комплексы полиэлектролитов, поли(метилметакрилат) (ПММА), полидиметилсилоксан (ПДМС), ароматические, аро-

матические/алифатические или алифатические полиимидуретаны, ароматические, ароматические/алифатические или алифатические полиамидимиды, сшитые полиимиды или их смеси. В предпочтительном варианте указанный главный компонент NF мембран заряжен положительно или отрицательно.

Нанофильтровальные мембраны М часто содержат заряженные полимеры, включающие сульфоновокислотные группы, карбоновокислотные группы и/или аммониевые группы.

Предпочтительно NF мембраны М содержат в качестве главного компонента полиамиды, полиимиды или полиимидуретаны, простые полиэфирэфиркетоны (ПЕЕК) или сульфонированные простые полиэфирэфиркетоны (СПЕЕК).

UF мембраны нормально пригодны для удаления суспендированных твердых частиц и растворенных веществ с большим молекулярным весом, например больше 1000 Да. В частности, UF мембраны нормально подходят для удаления бактерий и вирусов.

UF мембраны М нормально имеют средний диаметр пор от 0,5 до 50 нм, предпочтительно от 1 до 40 нм, более предпочтительно от 5 до 20 нм.

UF мембраны М могут, например, содержать в качестве главного компонента полиариленовый простой эфир, полисульфон, простой полиэфирсульфон (ПЭС), полифениленсульфон (ПФСУ), полиамид (ПА), поливиниловый спирт (ПВС), ацетат целлюлозы (АЦ), триацетат целлюлозы (ТАЦ), смесь АЦ-триацетат, сложный эфир целлюлозы, нитрат целлюлозы, регенерированную целлюлозу, ароматический, ароматический/алифатический или алифатический полиамид, ароматический, ароматический/алифатический или алифатический полиимид, полибензимидазол (ПБИ), полибензимидазолон (ПБИЛ), полиакрилонитрил (ПАН), ПАН-поли(винилхлорид) сополимер (ПАН-ПВХ), сополимер ПАН-металлилсульфонат, полисульфон, поли(диметилфениленоксид) (ДФО), поликарбонат, сложный полиэфир, политетрафторэтилен (ПТФЭ), поли(винилиденфторид) (ПВДФ), полипропилен (ПП), комплексы полиэлектролитов, поли(метилметакрилат) (ПММА), полидиметилсилоксан (ПДМС), ароматические, ароматические/алифатические или алифатические полиимидуретаны, ароматические, ароматические/алифатические или алифатические полиамидимиды, сшитые полиимиды или их смеси.

Предпочтительно UF мембраны М содержат в качестве главного компонента полисульфон, простой полиэфирсульфон, полифениленсульфон (ПФСУ), ПВДФ, полиимид, полиамидимид, сшитые полиимиды, полиимидуретаны или их смеси.

В одном варианте UF мембраны М содержат дополнительные добавки, подобные поливинилпирролидонам.

В одном варианте UF мембраны М содержат дополнительные добавки, подобные блоксополимерам полиариленсульфонов и алкиленоксидов, подобных полиэтиленоксидам.

В предпочтительном варианте UF мембраны М содержат в качестве главного компонента полисульфоны, полифениленсульфоны или простые полиэфирсульфоны в комбинации с дополнительными добавками, подобными поливинилпирролидонам.

В одном предпочтительном варианте UF мембраны М содержат от 80 до 50 вес.% простого полиэфирсульфона и от 20 до 50 вес.% поливинилпирролидона.

В другом предпочтительном варианте UF мембраны М содержат от 95 до 80 вес.% простого полиэфирсульфона и от 5 до 15 вес.% поливинилпирролидона.

В другом предпочтительном варианте UF мембраны М содержат от 99,9 до 80 вес.% простого полиэфирсульфона и от 0,1 до 20 вес.% поливинилпирролидона.

В одном варианте изобретение UF мембраны М представлены в виде спирально скрученных мембран.

В другом варианте изобретение UF мембраны М представлены в виде трубчатых мембран.

В другом варианте изобретение UF мембраны М представлены в виде плоских пластинчатых мембран.

В другом варианте изобретение UF мембраны М представлены в виде полых волоконных мембран.

В еще одном другом варианте изобретение UF мембраны М представлены в виде одноканальных полых волоконных мембран.

В еще одном другом варианте изобретение UF мембраны М представлены в виде многоканальных полых волоконных мембран.

MF мембраны нормально пригодны для удаления частиц с размером частиц 0,1 мкм и больше.

MF мембраны М нормально имеют средние размеры пор от 0,1 до 10 мкм, предпочтительно от 1,0 до 5 мкм.

Микрофильтрация может использовать систему с повышенным давлением, но это не значит, что должно включаться давление.

MF мембраны М могут быть в виде полых волокон, плоских пластин, трубок, спирально закрученных, полых тонких волокон или в виде вытравленных следовых отверстий. Они являются пористыми и позволяют прохождение через них воды, моновалентных частиц (Na^+ , Cl^-), растворенного органического материала, небольших коллоидов и вирусов, в то же время задерживая частицы, осадения, водоросли или большие бактерии.

Микрофильтровальные системы предназначены для удаления суспендированных твердых частиц вплоть до размера в 0,1 мкм в питающем растворе с концентрацией вплоть до 2-3%.

MF мембраны М могут содержать, например, в качестве главного компонента полиариленовый простой эфир, полисульфон, простой полиэфирсульфон (ПЭС), полифениленсульфон (ПФСУ), полиамид (ПА), поливиниловый спирт (ПВС), ацетат целлюлозы (АЦ), триацетат целлюлозы (ТАЦ), смесь АЦ-триацетат, сложный эфир целлюлозы, нитрат целлюлозы, регенерированную целлюлозу, ароматический, ароматический/алифатический или алифатический полиамид, ароматический, ароматический/алифатический или алифатический полиимид, полибензимидазол (ПБИ), полибензимидазолон (ПБИЛ), полиакрилонитрил (ПАН), ПАН-поли(винилхлорид) сополимер (ПАН-ПВХ), сополимер ПАН-металлилсульфонат, полисульфон, поли(диметилфениленоксид) (ПФО), поликарбонат, сложный полиэфир, политетрафторэтилен (ПТФЭ), поли(винилиденфторид) (ПВДФ), полипропилен (ПП), комплексы полиэлектролитов, поли(метилметакрилат) (ПММА), полидиметилсилоксан (ПДМС), ароматические, ароматические/алифатические или алифатические полиимидуретаны, ароматические, ароматические/алифатические или алифатические полиамидимиды, сшитые полиимиды или их смеси.

Согласно данному изобретению мембраны М обрабатывают водным раствором S, как минимум, одного полимера Р.

"Водный" в данном контексте может означать, что указанный полимер Р растворен в растворителе или смеси растворителей, содержащем, как минимум, 50 вес.%, предпочтительно, как минимум, 70 вес.%, более предпочтительно, как минимум, 90 вес.%, еще более предпочтительно, как минимум, 99 вес.% воды. В предпочтительном варианте растворитель, в котором растворен указанный, как минимум, один полимер Р является водой.

"Водный раствор", как минимум, одного полимера может означать, что, как минимум, один полимер Р полностью или частично растворен в водном растворителе. В предпочтительном варианте указанный водный раствор S представляет собой прозрачный раствор без какой-либо мутности. В другом варианте указанный водный раствор S содержит полимер Р, как минимум, частично в растворенном состоянии, однако показывает мутности.

Настоящее изобретение также относится к полимеру для уменьшения биозагрязнения мембраны, где указанный полимер содержит стирол и сложный эфир метакриловой кислоты и полиэтиленгликоля в молярном отношении от 1:1 до 4:1, в котором указанный сложный эфир метакриловой кислоты и полиэтиленгликоля имеет среднюю молярную M_n массу от 550 до 2000 г/моль.

Предпочтительно указанный полимер содержит указанный стирол и указанный сложный эфир метакриловой кислоты и полиэтиленгликоля в молярном отношении от 1:1 до 2:1, более предпочтительно молярное отношение стирола к сложному эфиру Е в полимере Р составляет от 0,5:1 до 2:1.

Так, в одном варианте сложный эфир Е является сложным эфиром акриловой кислоты и простого моноалкилового эфира полиэтиленгликоля.

В другом варианте сложный эфир Е является сложным эфиром метакриловой кислоты и простого моноалкилового эфира полиэтиленгликоля.

В другом предпочтительном варианте сложный эфир Е имеет среднюю молярную массу M_n от 300 до 2000 г/моль.

В особенно предпочтительном варианте сложный эфир Е имеет среднюю молярную массу M_n 1500 до 2000 г/моль.

Полимер Р предпочтительно имеет среднюю молярную массу M_n от 5000 до 100000 г/моль. (Все значения средней молярной массы M_n , приведенные в этом изобретении были определены с помощью гелпроникающей хроматографии (ГПХ) с использованием способа, который описан в экспериментальном разделе этого изобретения).

Полимер Р нормально получают путем радикальной полимеризации стирола и сложного эфира Е.

В предпочтительном варианте указанный полимер Р получают путем полимеризации в растворе указанного стирола и сложного эфира метакриловой кислоты и полиэтиленгликоля. "Полимеризация в растворе" означает, что все исходные материалы являются, как минимум, частично растворенными в том же растворителе и что реакция полимеризации имеет место в гомогенной фазе, без необходимости присутствия дополнительных поверхностно-активных соединений. В одном предпочтительном варианте стирол и сложный эфир Е растворены в подходящих растворителях, подобных спиртам, таким как метанол, этанол, 1-пропанол, 2-пропанол, бутанол или их смесям, и затем полимеризованы. Предпочтительно такие растворители для полимеризации в растворе стирола и сложного эфира Е содержат, как минимум, 50 вес.%, предпочтительно 70 вес.% и более предпочтительно 80 вес.% спирта, подобного метанолу, этанолу, 1-пропанолу, 2-пропанолу, бутанолу или их смесям. Предпочтительно такие растворители для полимеризации в растворе стирола и сложного эфира Е содержат 20 вес.% или меньше, предпочтительно 10 вес.% или меньше воды. Неполлярные растворители, подобные углеводородам (например, ароматические растворители, подобные толуолу) являются в принципе также возможными растворителями для таких полимеризаций в растворе. Однако при них получают полимеры с отличающимися свойствами. В частности, противозагрязняющие свойства таких полимеров в мембранах не являются такими преимущественными, как от спиртов. Так, является предпочтительным, чтобы такие углеводороды, подобные толуо-

лу присутствовали в полимеризационном растворителе в количестве 20 вес.% и меньше, предпочтительно 10 вес.% и меньше в пересчете на смесь растворителей.

Указанная радикальная полимеризация может в одном варианте быть инициирована окислительными радикалами инициаторов, подобных органическим пероксидам (например, персульфат натрия, персульфат калия, метахлорпербензойная кислота). В другом варианте радикальная полимеризация инициируется азо-инициаторами, подобными азо-бисизобутиродинитрилу или 2,2'-азо-бис(2-метилбутиронитрилу) (V-59, фирмы Wako pure chemical industries, Ltd).

Полимеры Р, полученные при полимеризации в растворе, позволяют приготовить водные растворы, которые являются очень эффективными в отношении уменьшения загрязнения мембран. Во многих случаях полимеры Р, полученные при полимеризации в растворе, дают водные растворы, которые являются прозрачными и не показывают мутности при комнатной температуре.

В менее предпочтительном варианте полимер Р получают при эмульсионной полимеризации.

Как выяснилось совсем неожиданно, полимеры, полученные при эмульсионной полимеризации, являются менее эффективными в предотвращении загрязнений мембран по сравнению с полимерами, полученными при полимеризации в растворе.

Полимер Р является предпочтительно статистическим сополимером, в котором стирол и сложный эфир Е распределены статистически.

Настоящее изобретение также относится к полимеру для уменьшения биозагрязнения мембраны, где указанный полимер содержит стирол и сложный эфир метакриловой кислоты и полиэтиленгликоля в молярном отношении от 1:1 до 4:1, причем указанный сложный эфир метакриловой кислоты и полиэтиленгликоля имеет среднюю молярную массу M_n от 550 до 2000 г/моль и причем указанный полимер Р получен путем полимеризации в растворе.

В предпочтительном варианте указанный полимер получен путем полимеризации в растворе в растворителе, содержащем, как минимум, 50 вес.%, в пересчете на растворитель, как минимум, одного спирта.

Для уменьшения загрязнения поверхности О, предпочтительно мембраны М, указанную поверхность О, предпочтительно мембраны М, обрабатывают водным раствором S полимера Р. Указанный водный раствор S нормально содержит от 0,001 до 1 вес.% полимера Р, в пересчете на водный раствор S, предпочтительно от 0,01 до 0,5 вес.% и еще более предпочтительно от 0,05 до 0,3 вес.%.

В результате нанесения водного раствора S на мембрану М загрязнение и/или биозагрязнение указанной мембраны М уменьшается. Нормально будет являться успешным периодическое нанесение водного раствора S на мембрану, при котором интервалы между нанесениями водного раствора S на указанную мембрану могут быть или идентичными, или подобными между двумя применениями, или могут быть различными.

Во многих случаях водный раствор S наносят на мембрану М с интервалом от 1 дня до 24 месяцев. Предпочтительно интервалы между нанесениями водных растворов S на мембрану М составляют от 2 дней до 12 месяцев, более предпочтительно от 3 дней до 6 месяцев, еще более предпочтительно от 7 дней до 3 месяцев. В одном варианте водный раствор S наносят на мембрану М с интервалом от 14 дней до 1 месяца.

В одном варианте нанесение водного раствора S на мембрану М координируют с другой обработкой или стадиями очистки мембраны М. Например, может оказаться успешным применение водного раствора S на мембрану М после того, как мембрана М была подвержена стадии химически усиленной обратной промывке (ХУОП).

ХУОП означает, что мембрану подвергают обратной промывке с определенными очищающими добавками, которые добавляют к воде обратной промывки, подобными гипохлориту, поверхностно-активным веществам, пероксиду или щелочным или кислотным растворам, таким как растворы гидроксида натрия и хлористоводородной кислоты. ХУОП нормально проводят с интервалом от одного дня до одного месяца.

Настоящее изобретение относится также к мембране, содержащей на поверхности слой, как минимум, одного полимера Р, содержащего стирол и сложный эфир метакриловой кислоты и полиэтиленгликоля в молярном отношении от 1:1 до 4:1, причем указанный сложный эфир метакриловой кислоты и полиэтиленгликоля имеет среднюю молярную массу M_n от 550 до 2000 г/моль.

В предпочтительном варианте в мембране М указанный слой, как минимум, одного полимера Р представляет собой самосформировавшийся монослой. "Самосформировавшийся монослой" означает молекулярную группу, сформировавшуюся спонтанно на поверхности путем адсорбции и организованную в более или менее упорядоченные домены. Самосформировавшиеся монослои нормально имеют толщину, которая коррелирует с размером индивидуальных молекул, адсорбированных на этой поверхности и которая составляет обычно меньше чем 100 нм. Такие самосформировавшиеся монослои формируются спонтанно на поверхности О, не требуя никаких дополнительных стадий процесса. Самосформировавшиеся монослои могут быть, например, охарактеризованы атомной силовой микроскопией (АСМ) или рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС).

Способы согласно данному изобретению уменьшают загрязнение и/или биозагрязнение поверхно-

стей O, таких как у мембран M. Таким образом, эффективности мембран M повышаются. Поверхности O, обработанные согласно данному изобретению, также более легко чистить.

Способы согласно данному изобретению легко осуществляются и не требуют сложного оборудования. В частности, их выполняют в водной среде и не требуется применения органических растворителей. Способы согласно данному изобретению являются благоприятными для окружающей среды, не вызывают неприятного запаха, являются не проблематичными по отношению к токсикологии и рабочей гигиене и являются экономичными в исполнении. Способы согласно данному изобретению применяют только небольшие количества полимера P. Способы согласно данному изобретению можно легко применять к сложным поверхностным структурам или фильтровальным модулям, или фильтровальным системам при промывке/промывке обратной струей/быстрой промывке таких фильтровальных модулей или систем растворами S. Способы согласно данному изобретению изменяют свойства поверхностей O, таких как у мембран M, без необратимого изменения природы указанных поверхностей O или мембран M.

Способы согласно данному изобретению создают возможность применения полимеров, которое может быть осуществлено очень экономично и благоприятно окружающей среде.

Способы согласно данному изобретению уменьшают число промывок обратной струей и ХУОП циклов, требуемых для установления высокого уровня проницаемости и потока при постоянном трансмембранном давлении, то есть повышают эффективность мембраны.

Способы согласно данному изобретению уменьшают количество химикалий, требуемых в ХУОП. Таким образом, в связи с потенциальной агрессивной природой таких химикалий увеличивается время жизни таких мембран.

Способы согласно данному изобретению могут быть использованы для множества применений.

В предпочтительном варианте способы согласно данному изобретению используются в способах обработки морской воды, солоноватой воды, речной воды, поверхностной воды или питьевой воды.

В одном предпочтительном варианте данного изобретения, мембраны M в способах согласно данному изобретению представляют собой главным образом RO, FO или NF мембраны, которые используются для опреснения морской воды или солоноватой воды.

В одном варианте мембраны M в способах согласно данному изобретению представляют собой главным образом RO, FO или NF мембраны, которые используются для опреснения воды с особенно высоким содержанием соли, например, от 3 до 8 вес.%. Например, способы согласно данному изобретению пригодны для очистки и/или опреснения воды от горных разработок и добычи нефти/газа и процессов фракционирования с содержанием соли от 3 до 8 вес.%, для получения более высокого выхода при этих применениях.

В одном варианте мембраны M в способах согласно данному изобретению представляют собой главным образом RO, FO или NF мембраны, которые используются для опреснения воды с содержанием соли, например, от 0,1 до 3 вес.%. Например, способы согласно данному изобретению пригодны для очистки и/или опреснения воды от горных разработок и добычи нефти/газа и процессов фракционирования с содержанием соли от 0,1 до 3 вес.%.

В одном варианте способы согласно данному изобретению используют различные типы мембран M совместно в гибридной системе, комбинируя, например, RO и FO мембраны, RO и UF мембраны, RO и NF мембраны, RO и NF и UF мембраны, NF и UF мембраны.

В другом предпочтительном варианте способы согласно данному изобретению используют мембраны M, предпочтительно NF, UF или MF мембраны, на стадии обработки воды, предшествующей опреснению морской воды или солоноватой воды.

В другом предпочтительном варианте способы согласно данному изобретению используют мембраны M, предпочтительно NF, UF или MF мембраны, для обработки промышленных и бытовых сточных вод.

В одном варианте способы согласно данному изобретению используют мембраны M, предпочтительно RO и/или FO мембраны, и могут быть использованы при переработке пищевых продуктов и напитков, например для концентрирования, опреснения или обезвоживания жидких продуктов (таких как фруктовые соки), для получения сывороточных белковых порошков и для концентрирования молока, UF проникшие продукты от изготовления сывороточного порошка, которые содержат лактозу, могут быть сконцентрированы с помощью RO, для переработки вина, для приготовления воды для мойки машин, для приготовления кленового сиропа, во время электрохимического получения водорода для предотвращения образования минералов на поверхности электрода, для снабжения водой водохранилищ (аквариумов) на рифах.

В одном варианте способы согласно данному изобретению используют мембраны M, предпочтительно UF или MF мембраны, и могут быть использованы при медицинских применениях, подобных диализу и другим обработкам крови, при переработке пищевых продуктов и напитков, при концентрировании молока для изготовления сыра, при переработке белков, опреснении и обмене растворителя в бивках, при фракционировании белков, при осветлении фруктовых соков, при фильтровании вина и пива, для возврата биотехнологически полученных веществ, таких как вакцины и антибиотики, энзимы, дрожжи, органические кислоты, аминокислоты, витамины и каротеноиды, полисахариды и сахарные спирты,

био-этанол, биополимеры, фармацевтические промежуточные продукты, и т.д. из ферментационного бульона, для очистки воды до лабораторной степени чистоты, для дезинфекции питьевой воды (включая удаление вирусов), для удаления эндокринов и пестицидов комбинированное с предварительной обработкой суспендированным активированным углем.

В одном варианте способы согласно данному изобретению используют мембраны М, предпочтительно RO, FO, NF мембраны, и могут быть использованы для реабилитации источников, для восстановления гомогенного катализатора, для процессов реакции опреснения.

В одном варианте способы согласно данному изобретению используют мембраны М, предпочтительно NF мембраны, и могут быть использованы для отделения двухвалентных ионов или тяжелых и/или радиоактивных металлических ионов, например, в применениях для разработки недр, для восстановления гомогенного катализатора, для процессов реакции опреснения.

В одном варианте способы согласно данному изобретению могут быть использованы при переработке молока или молочных продуктов. В одном варианте способы согласно данному изобретению включают обработку поверхности машин, используемых для переработки молока и молочных продуктов. В другом варианте способы согласно данному изобретению включают обработку фильтровального оборудования, подобного мембранам, используемого для переработки молока и молочных продуктов.

Примеры

Использованные сокращенные обозначения:

PEGMA	сложный эфир полиэтиленгликоля с метакриловой кислотой
PEGMA2000	сложный эфир полиэтиленгликоля с метакриловой кислотой со средней молекулярной массой Mn, равной 2000 г/моль
PEGMA1000	сложный эфир полиэтиленгликоля с метакриловой кислотой со средней молекулярной массой Mn, равной 1000 г/моль
PEGMA550	сложный эфир полиэтиленгликоля с метакриловой кислотой со средней молекулярной массой Mn равной 550 г/моль
Стир	стирол
ЭПЭГА	сложный эфир полиэтиленгликоля с акриловой кислотой
РППА	радикальная полимеризация с переносом атома
Mn	среднечисленный молекулярный вес
ХИПР	хроматография с исключением по размеру
МВКК	микробаланс кварцевого кристалла
ПЭС	простой полиэфирсульфон
ПВДФ	поливинилидендифторид
ПА	полиамид
ПС	полистирол
ГЭПЭС	4-(2-гидроксиэтил)-1-пиперазинэтансульфоновая кислота
UF	ультрафильтрация
ПЧВ	проницаемость для чистой воды
ВП _{покрыв.}	восстановление потока после покрывания
ВП _{загрязн.}	восстановление потока после загрязнения
ч	час (ов)
с	секунда (ы)
OMB	отсечка молекулярного веса

Среднечисленные молекулярные веса Mn определяли с помощью гелепроникающей хроматографии (хроматография с исключением по размеру) следующим образом:

*Хроматография с исключением по размеру проводилась с использованием колонки со смешанным проверочным ложем для растворимых в воде линейных полимеров, TSK гель GMPWxl от фирмы Tosoh Bioscience LLC, при температуре 35°C. Используемый элюент представлял собой 0,01 М фосфатный буфер с pH 7,4, содержащий 0,01 М азида натрия.

Был использован полимер в виде 1,5 мг/мл концентрированного раствора в элюенте. Перед инъек-

цией в 100 мкл инъекционную петлю, все образцы были профильтрованы через фильтр Millipore IC Millex -LG (0,2 мкм).

Калибровку проводили образцом натриевой соли узкой полиакриловой кислоты фирмы PSS Polymer Standards Service, имеющей молекулярные веса между 900 и 1 100000 г/моль, также используя образцы полиакриловой кислоты фирмы American Polymer Standards Corporation с молекулярными весами 1770 и 900 г/моль.

Значения вне этого интервала были экстраполированы. Для расчетов M_n 3800 г/моль было зафиксировано как самый низкий предел.

Если не приводятся никакие другие растворители в экспериментальной процедуре, то такие эксперименты выполняются в воде.

Пример 1. Получение сополимера X1 (Стир:PEGMA2000=1:4, числа в заголовке дают приблизительное молярное отношение использованных компонентов)

400,4 вес.ч. 1-пропанола, 200 вес.ч. PEGMA2000 50 вес. процентного раствора в воде и 0,025 вес.ч. 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрила) (Wako V 59, фирмы Wako Chemicals GmbH, Германия) смешивают в атмосфере азота и нагревают до температуры 75°C. Потом добавляют 0,375 вес.ч. 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрила) (Wako V 59, фирмы Wako Chemicals GmbH, Германия), растворенного в 9,6 вес.ч. 1-пропанола, в реактор при температуре 70°C в течение одного часа. Дополнительно 1,3 вес.ч. стирола в 180,7 вес.ч. 1-пропанола и 2 вес.ч. Wako V 59 в 100 вес.ч. 1-пропанола последовательно добавляют в течение следующих 2 ч. После этого 100 вес.ч. 1-пропанола и 2 вес.ч. Wako V 59 добавляют в течение 6 ч. Всю реакционную смесь выдерживают при температуре 70°C в течение дальнейших 2 ч, перед тем как подвергают очистке путем дистилляции с водяным паром. M_n , определенный с помощью ХИПР, составляет 10900 г/моль. Получают прозрачный раствор. После сушки получают белый порошок.

Пример 2. Получение сополимера X2 (Стир:PEGMA2000=1:1)

400,4 вес.ч. 1-пропанола, 200 вес.ч. PEGMA2000 50 вес. процентного раствора в воде и 0,025 вес.ч. 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрила) (Wako V 59, фирмы Wako Chemicals GmbH, Германия) смешивают в атмосфере азота и нагревают до температуры 75°C. Потом добавляют 0,375 вес.ч. 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрила) (Wako V 59, фирмы Wako Chemicals GmbH, Германия), растворенного в 9,6 вес.ч. 1-пропанола, в реактор при температуре 70°C в течение одного часа. Дополнительно 5,2 вес.ч. стирола в 180,7 вес.ч. 1-пропанола и 2 вес.ч. Wako V 59 в 100 вес.ч. 1-пропанола последовательно добавляют в течение следующих двух часов. После этого 100 вес.ч. 1-пропанола и 2 вес.ч. Wako V 59 добавляют в течение 6 ч. Всю реакционную смесь выдерживают при температуре 70°C в течение дальнейших 2 ч, перед тем как подвергают очистке путем дистилляции с водяным паром. M_n , определенный с помощью ХИПР, составляет 11200 г/моль. Получают прозрачный раствор. После сушки получают белый порошок.

Пример 3. Получение сополимера X3 (Стир:PEGMA2000=4:1)

400,4 вес.ч. 1-пропанола, 200 вес.ч. PEGMA2000 50 вес. процентного раствора в воде и 0,025 вес.ч. 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрила) (Wako V 59, фирмы Wako Chemicals GmbH, Германия) смешивают в атмосфере азота и нагревают до температуры 75°C. Потом добавляют 0,375 вес.ч. 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрила) (Wako V 59, фирмы Wako Chemicals GmbH, Германия), растворенного в 9,6 вес.ч. 1-пропанола, в реактор при температуре 70°C в течение одного часа. Дополнительно 20,8 вес.ч. стирола в 180,7 вес.ч. 1-пропанола и 2 вес.ч. Wako V 59 в 100 вес.ч. 1-пропанола последовательно добавляют в течение следующих двух часов. После этого 100 вес.ч. 1-пропанола и 2 вес.ч. Wako V 59 добавляют в течение 6 ч. Всю реакционную смесь выдерживают при температуре 70°C в течение дальнейших 2 ч, перед тем как подвергают очистке путем дистилляции с водяным паром. M_n , определенный с помощью ХИПР, составляет 25900 г/моль. Получают полупрозрачный раствор. После сушки получают белый порошок.

Пример 4. Получение сополимера X4 (Стир:PEGMA2000=10:1)

400,4 вес.ч. 1-пропанола, 208 вес.ч. PEGMA2000 50 вес. процентного раствора в воде и 0,025 вес.ч. 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрила) (Wako V 59, фирмы Wako Chemicals GmbH, Германия) смешивают в атмосфере азота и нагревают до температуры 75°C. Потом добавляют 0,375 вес.ч. 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрила) (Wako V 59, фирмы Wako Chemicals GmbH, Германия), растворенного в 9,6 вес.ч. 1-пропанола, в реактор при температуре 70°C в течение одного часа. Дополнительно 52 вес.ч. стирола в 180,7 вес.ч. 1-пропанола и 2 вес.ч. Wako V 59 в 100 вес.ч. 1-пропанола последовательно добавляют в течение следующих 2 ч. После этого 100 вес.ч. 1-пропанола и 2 вес.ч. Wako V 59 добавляют в течение 6 ч. Всю реакционную смесь выдерживают при температуре 70°C в течение дальнейших 2 ч, перед тем как подвергают очистке путем дистилляции с водяным паром. M_n , определенный с помощью ХИПР, составляет 50700 г/моль. Получают мутный раствор. После сушки получают белый порошок.

Пример 5. Получение сополимера X5 (Стир : PEGMA2000=20:1)

400,4 вес.ч. 1-пропанола, 208 вес.ч. PEGMA2000 50 вес. процентного раствора в воде и 0,025 вес.ч. 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрила) (Wako V 59, фирмы Wako Chemicals GmbH, Германия) смешивают в атмосфере азота и нагревают до температуры 75°C. Потом добавляют 0,375 вес.ч. 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрила) (Wako V 59, фирмы Wako Chemicals GmbH, Германия), растворенного в 9,6 вес.ч. 1-пропанола, в реактор при температуре 70°C в течение одного часа. Дополнительно 104 вес.ч. стирола в 180,7 вес.ч. 1-пропанола и 2 вес.ч. Wako V 59 в 100 вес.ч. 1-пропанола последовательно добавляют в те-

чение следующих 2 ч. После этого 100 вес.ч. 1-пропанола и 2 вес.ч. Wako V 59 добавляют в течение 6 ч. Всю реакционную смесь выдерживают при температуре 70°C в течение дальнейших 2 ч, перед тем как подвергают очистке путем дистилляции с водяным паром. Mn, определенный с помощью ХИПР, составляет 29100 г/моль. Получают мутный раствор. После сушки получают белый порошок.

Пример 6. Получение сополимера X6 (Стир:PEGMA1000=1:1)

400,4 вес.ч. 1-пропанола, 208 вес.ч. PEGMA2000 50 вес. процентного раствора в воде и 0,025 вес.ч. 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрила) (Wako V 59, фирмы Wako Chemicals GmbH, Германия) смешивают в атмосфере азота и нагревают до температуры 75°C. Потом добавляют 0,375 вес.ч. 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрила) (Wako V 59, фирмы Wako Chemicals GmbH, Германия), растворенного в 9,6 вес.ч. 1-пропанола, в реактор при температуре 70°C в течение одного часа. Дополнительно смесь 10,4 вес.ч. стирола в 180,7 вес.ч. 1-пропанола и 2 вес.ч. Wako V 59 в 100 вес.ч. 1-пропанола последовательно добавляют в течение следующих 2 ч. После этого 100 вес.ч. 1-пропанола и 2 вес.ч. Wako V 59 добавляют в течение 6 ч. Всю реакционную смесь выдерживают при температуре 70°C в течение дальнейших 2 ч, перед тем как подвергают очистке путем дистилляции с водяным паром. Mn, определенный с помощью ХИПР, составляет 8830 г/моль. Получают прозрачный раствор. После сушки получают белый порошок.

Пример 7. Получение сополимера X7 (Стир:PEGMA550=1:1)

400,4 вес.ч. 1-пропанола, 220 вес.ч. PEGMA2000 50 вес. процентного раствора в воде и 0,025 вес.ч. 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрила) (Wako V 59, фирмы Wako Chemicals GmbH, Германия) смешивают в атмосфере азота и нагревают до температуры 75°C. Потом добавляют 0,375 вес.ч. 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрила) (Wako V 59, фирмы Wako Chemicals GmbH, Германия), растворенного в 9,6 вес.ч. 1-пропанола, в реактор при температуре 70°C в течение одного часа. Дополнительно смесь 20,8 вес.ч. стирола в 180,7 вес.ч. 1-пропанола и 2 вес.ч. Wako V 59 в 100 вес.ч. 1-пропанола последовательно добавляют в течение следующих 2 ч. После этого 100 вес.ч. 1-пропанола и 2 вес.ч. Wako V 59 добавляют в течение 6 ч. Всю реакционную смесь выдерживают при температуре 70°C в течение дальнейших 2 ч, перед тем как подвергают очистке путем дистилляции с водяным паром. Mn, определенный с помощью ХИПР, составляет 39100 г/моль. Получают прозрачный раствор. После сушки получают прозрачную вязкую жидкость.

Пример 8. Получение сополимера X8 (Стир:PEGMA1000=1:4)

400,4 вес.ч. 1-пропанола, 200 вес.ч. PEGMA2000 50 вес. процентного раствора в воде и 0,025 вес.ч. 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрила) (Wako V 59, фирмы Wako Chemicals GmbH, Германия) смешивают в атмосфере азота и нагревают до температуры 75°C. Потом добавляют 0,375 вес.ч. 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрила) (Wako V 59, фирмы Wako Chemicals GmbH, Германия), растворенного в 9,6 вес.ч. 1-пропанола, в реактор при температуре 70°C в течение одного часа. Дополнительно смесь 2,6 вес.ч. стирола в 180,7 вес.ч. 1-пропанола и 2 вес.ч. Wako V 59 в 100 вес.ч. 1-пропанола последовательно добавляют в течение следующих 2 ч. После этого 100 вес.ч. 1-пропанола и 2 вес.ч. Wako V 59 добавляют в течение 6 ч. Всю реакционную смесь выдерживают при температуре 70°C в течение дальнейших 2 ч, перед тем как подвергают очистке путем дистилляции с водяным паром. Получают прозрачный раствор. После сушки получают белый порошок.

Пример 9. Получение сополимера X9 (Стир:PEGMA550=1:15)

400,4 вес.ч. 1-пропанола, 200 вес.ч. PEGMA2000 50 вес. процентного раствора в воде и 0,025 вес.ч. 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрила) (Wako V 59, фирмы Wako Chemicals GmbH, Германия) смешивают в атмосфере азота и нагревают до температуры 75°C. Потом добавляют 0,375 вес.ч. 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрила) (Wako V 59, фирмы Wako Chemicals GmbH, Германия), растворенного в 9,6 вес.ч. 1-пропанола, в реактор при температуре 70°C в течение одного часа. Дополнительно смесь 1,3 вес.ч. стирола в 180,7 вес. частях 1-пропанола и 2 вес. частей Wako V 59 в 100 вес.ч. 1-пропанола последовательно добавляют в течение следующих 2 ч. После этого 100 вес.ч. 1-пропанола и 2 вес.ч. Wako V 59 добавляют в течение 6 ч. Всю реакционную смесь выдерживают при температуре 70°C в течение дальнейших 2 ч, перед тем как подвергают очистке путем дистилляции с водяным паром. Получают прозрачный раствор. После сушки получают просвечивающую вязкую жидкость.

Пример 10. Получение сополимера X10 (Стир:PEGMA2000=1:1) путем эмульсионной полимеризации

Раствор 0,7 вес.ч. стирола, 28 вес.ч. PEGMA2000 и 1,14 вес.ч. универсально применяемого, не ионного эмульгатора для получения масло-водяных эмульсий на основе простых полиоксипропиленовых эфиров, получаемых при конденсации линейных жирных спиртов, полученных из растительных источников, с этиленоксидом (эмульгин В2 РН), в 440 вес.ч. воды нагревают до температуры 65°C. При температуре 65°C 0,5 вес.ч. персульфата натрия, растворенного в 14 вес.ч. воды добавляют в реакционную смесь, повышая в то же самое время температуру до 80°C. Через 10 мин 6,3 вес.ч. стирола, 25,2 вес.ч. PEGMA2000 и 1,8 вес.ч. эмульгина В2 РН в 180 вес.ч. воды добавляют в течение 2,5 ч. В то же самое время 1 вес.ч. персульфата натрия, растворенного в 80 вес.ч. воды добавляют в течение 2,5 ч. Реакционную смесь выдерживают при температуре 80°C в течение 5 ч. Затем реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры. Получают молочнообразную эмульсию.

Пример 11. Получение сополимера X11: (Стир:PEGMA2000=1:1) путем эмульсионной полимеризации без эмульгатора

Эксперимент проводили, следуя модифицированной литературной процедуре, описанной A. Brindley S. S. Davis, M. C. Davies, J. F. Watts в Journal of Colloid and Interface Science 1995, 171, 150-161. В реакторе 5,2 вес.ч. стирола перемешивают (300 об/мин) в 880 вес.ч. деионизованной воды при температуре 70°C в атмосфере азота. 216 вес.ч. PEGMA2000 50 вес. процентного водного раствора и 0,5 вес.ч. персульфата натрия одновременно добавляют при температуре 70°C, после этого реакционную среду далее перемешивают в течение 24 ч при температуре 70°C, перед тем как подвергают очистке путем дистилляции с водяным паром. Мп, определенный с помощью ХИПР, равен 43100 г/моль.

Пример 11А. Получение сополимера X11А: (Стир:PEGMA2000=1:1) путем полимеризации в растворе в толуоле

300 вес.ч. толуола, 126 вес.ч. лиофилизованного (высушенного вымораживанием) PEGMA2000 и 6,3 вес.ч. стирола перемешивают в атмосфере азота и при нагревании при температуре 80°C. Позже 2,65 вес.ч. 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрила) (Wako V 59, фирмы Wako Chemicals GmbH, Германия), растворенные в 15 вес.ч. толуола, добавляют в реактор при температуре 75°C. Реакционную среду выдерживают при температуре 80°C в течение 24 ч. Получают прозрачный раствор. После охлаждения до комнатной температуры полимер подвергают очистке путем осаждения в 2-метокси-2-метилпропане (1500 мл МТБЭ (метил-трет-бутиловый эфир)). После высушивания в вакуумной печи при температуре 40°C в течение ночи получают белый порошок.

Пример 12. Получение сополимера X12 в изопропанол (Стир:PEGMA2000=1:1)

400,4 вес.ч. изопропанола, 200 вес.ч. PEGMA2000 50 вес. процентного раствора в воде и 0,025 вес.ч. 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрила) (Wako V 59, фирмы Wako Chemicals GmbH, Германия) перемешивают в атмосфере азота и при нагревании при температуре 75°C. Позже 0,375 вес.ч. 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрила) (Wako V 59, фирмы Wako Chemicals GmbH, Германия), растворенного в 9,6 вес.ч. изопропанола, добавляют в реактор при температуре 70°C в течение одного часа. Дополнительно 5,2 вес.ч. стирола в 180,7 вес.ч. изопропанола и 2 вес.ч. Wako V 59 в 100 вес.ч. изопропанола последовательно добавляют в течение следующих 2 ч. После этого 100 вес.ч. изопропанола и 2 вес.ч. Wako V 59 добавляют в течение 6 ч. Всю реакционную смесь выдерживают при температуре 70°C в течение дальнейших 2 ч, перед тем как подвергают очистке путем дистилляции с водяным паром. Мп, определенный с помощью ХИПР, равен 11300 г/моль. После высушивания получают белый порошок.

Пример 13. Получение сополимера X13 в этаноле (Стир:PEGMA2000=1:1)

400,4 вес.ч. этанола, 200 вес.ч. PEGMA2000 50 вес. процентного раствора в воде и 0,025 вес.ч. 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрила) (Wako V 59, фирмы Wako Chemicals GmbH, Германия) перемешивают в атмосфере азота и при нагревании при температуре 75°C. Позже 0,375 вес.ч. 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрила) (Wako V 59, фирмы Wako Chemicals GmbH, Германия), растворенного в 9,6 вес.ч. этанола, добавляют в реактор при температуре 70°C в течение одного часа. Дополнительно 5,2 вес.ч. стирола в 180,7 вес.ч. этанола и 2 вес.ч. Wako V 59 в 100 вес.ч. этанола последовательно добавляют в течение следующих 2 ч. После этого 100 вес.ч. этанола и 2 вес.ч. Wako V 59 добавляют в течение 6 ч. Всю реакционную смесь выдерживают при температуре 70°C в течение дальнейших 2 ч, перед тем как подвергают очистке путем дистилляции с водяным паром. Мп, определенный с помощью ХИПР, равен 10500 г/моль. После высушивания получают белый порошок.

Пример 14. Получение сополимера X14 в изопропанол (Стир:PEGMA2000=1:1)

300,4 вес.ч. изопропанола, 400 вес.ч. PEGMA2000 50 вес. процентного раствора в воде и 0,025 вес.ч. 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрила) (Wako V 59, фирмы Wako Chemicals GmbH, Германия) перемешивают в атмосфере азота и при нагревании при температуре 75°C. Позже 0,375 вес.ч. 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрила) (Wako V 59, фирмы Wako Chemicals GmbH, Германия), растворенного в 9,6 вес.ч. изопропанола, добавляют в реактор при температуре 70°C в течение одного часа. Дополнительно 5,2 вес.ч. стирола в 80 вес.ч. изопропанола и 2 вес.ч. Wako V 59 в 100 вес.ч. изопропанола последовательно добавляют в течение следующих 2 ч. После этого 100 вес.ч. изопропанола и 2 вес.ч. Wako V 59 добавляют в течение 6 ч. Всю реакционную смесь выдерживают при температуре 70°C в течение дальнейших 2 ч, перед тем как подвергают очистке путем дистилляции с водяным паром. Мп, определенный с помощью ХИПР, равен 18500 г/моль. После высушивания получают белый порошок.

Пример 15. Покрывание модельных поверхностей и оценка загрязнения с помощью МБКК-Р

Кварц-кристаллов микробаланс с мониторингом рассеяния (МБКК-Р) измеряет частоту свободно колеблющихся кварцевых кристаллов после возбуждения, которая находится в обратной зависимости от изменения массы на поверхности сенсора. Операционная система Q KK-Sense E4 (фирмы Biolin Scientific Holding AB) имеет массовую чувствительность около 2 нг/см². МБКК измерения проводили, используя стандартные способы пересечения потока со скоростью потока 250 мл/мин при температуре 23°C. Типичный эксперимент включает следующие стадии: 1) 10 ммоль/л ГЭПЭС буфера pH 7 ("буфер") после того как достигнута стабильная базовая линия; 2) 2 ч 0,1 вес. процентного полимерного раствора в буфере; 3) 2 ч буфер; 4) 0,5 ч 0,1 вес. процентный молочный порошок в буфере; 5) 0,5 ч буфер.

Модельные полимерные слои создаются на поверхности МБКК сенсора покрыванием путем погру-

жения (для ПЭС и ПВДФ), покрывания путем верчения (для ПС) или влажной химической реакции (для 1-октадекантиола). Для покрывания путем погружения сенсор ненадолго погружают в 1 вес. процентный раствор соответствующего полимера в N-метилпирролидоне и потом сушат при температуре 200°C, используя сушильный пистолет. Для покрывания путем верчения каплю размером 4 0 мкл 1 процентного полимерного раствора в тетрагидрофуране помещают в центре кварцевого кристалла и разносят по всей поверхности верчением с 4000 об/мин в течение 30 с. ПА поверхности получают путем покрывания верхней поверхности ПЭС слоя через химическую модификацию: первое, каплю 1,5 вес. процентного м-фенилендиамина применяют на ПЭС слой, за которым следует добавление около 1 мл 0,05 вес. процентного 1,3,5-бензолтрикарбонилтрихлорида; в завершение поверхность промывают н-гексаном. 1-октадекантиольные слои получают путем экспозиции кварцев, покрытых золотом, в 1 моль/л растворе тиола в этаноле в течение 2 ч, за которым следует промывание этанолом (3×5 мл) и последующая сушка в потоке азота.

Адсорбция полимера на модельных поверхностях выполнена путем уравнивания поверхности модифицированного кварцевого сенсора с 0,1 вес. процентным полимерным раствором в ГЭПЭС буфере, пока не образуется монослой (стадия 2) выше). После этого поверхность сенсора промывают буфером до тех пор, пока не будет наблюдаться считывание стабильной массы (стадия 3) выше).

Был проведен мониторинг загрязнения молоком во время экспозиции образца с 0,1 вес. процентным раствором молочного порошка в ГЭПЭС буфере в течение 0,5 ч. Окончательное изменение массы было записано после другой 0,5 ч промывки буфером (стадии 4) и 5) выше). Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1. МБКК измерения загрязнения, вызванного молоком

Пример №.	Модельная поверхность	Полимер адсорбированный на покрытом кварце	Количество адсорбированного сополимера [нг/см ²]	Количество адсорбированного молока ([нг/см ²])	Загрязнение (вес. процентов)
15.1	ПЭС	/	/	458 ± 10	100%
15.2	ПВДФ			424 ± 25	
15.3	ПА			404 ± 30	
15.4	ПС			399 ± 59	
15.5	Октадекантиол			375 ± 59	
15.6	ПЭС	X1	193 ± 50	131 ± 10	28,6%
15.7	ПВДФ		168 ± 70	172 ± 30	40,6%
15.8	ПА	X2	241 ± 50	214 ± 25	53,0%
15.9	ПЭС		302 ± 30	0 ± 2	0,0%
15.10	ПВДФ	/	400 ± 70	19 ± 30	4,5%
15.11	ПА		309 ± 50	38 ± 20	9,4%
15.12	ПС		781 ± 186	30 ± 15	7,5%
15.13	Октадекантиол		445 ± 33	42 ± 12	11,2%
15.14	ПЭС	X3	311 ± 40	16 ± 10	3,5%
15.15	ПВДФ		390 ± 100	55 ± 15	13,0%
15.16	ПА		330 ± 10	69 ± 10	17,1%
15.17	ПЭС	X4	348 ± 60	36 ± 10	7,9%
15.18	ПВДФ		397 ± 50	44 ± 10	10,4%
15.19	ПА		431 ± 20	74 ± 20	18,3%
15.20	ПЭС	X5	454 ± 100	36 ± 15	7,9%
15.21	ПВДФ		377 ± 50	43 ± 15	10,1%
15.22	ПА		608 ± 40	43 ± 5	10,6%
15.23	ПЭС	X6	266 ± 30	17 ± 10	3,7%
15.24	ПВДФ		199 ± 10	42 ± 9	9,9%
15.25	ПА		218 ± 31	126 ± 35	31,2%
15.26	ПЭС	X7	315 ± 80	21 ± 30	4,6%
15.27	ПВДФ		306 ± 41	23 ± 9	5,4%
15.28	ПА		332 ± 98	119 ± 18	29,5%
15.29	ПЭС	X8	226 ± 8	51 ± 13	11,1%
15.30	ПВДФ		251 ± 9	97 ± 12	22,9%
15.31	ПА		180 ± 44	145 ± 63	35,9%
15.32	Октадекантиол		226 ± 8	51 ± 13	13,6%
15.33	ПЭС	X9	304 ± 72	53 ± 17	11,6%
15.34	ПВДФ		383 ± 23	88 ± 4	20,8%
15.35	ПА		426 ± 87	110 ± 43	27,6%
15.36	Октадекантиол		304 ± 72	53 ± 17	14,1%
15.37	ПЭС	X10	253 ± 39	147 ± 44	39,2%
15.38	ПЭС	X11	275 ± 60	156 ± 40	34,1%
15.39	ПЭС	X12	421 ± 7	0	0%
15.40	ПЭС	X13	408 ± 25	0	0%
15.41	ПЭС	X14	343 ± 5	0	0%
15.42	ПЭС	X11A	335 ± 67	69 ± 24	15,1%

Пример 16. Покрытие полых волоконных мембран и оценка загрязнения путем мониторинга проницаемости чистой воды (ПЧВ)

Простые многоканальные ультрафильтровальные мембраны на основе простого полиэфирсульфона, включающие семь каналов на мембрану (Inge, мультиборе® 0.9, диаметр мембраны 4 мм, диаметр канала 0,9 мм) были покрыты полимерным монослоем путем окунания в течение нескольких часов (как минимум, 2 ч) в 0,1 вес. процентный раствор полимера в воде, после чего следовало интенсивное промывание водой для удаления избытка полимера.

Загрязнение молочными белками (полученными из порошка из снятого молока, фирмы Merck) было оценено после окунания чистых и покрытых полимером единичных волокон в 0,1 вес. процентный водный раствор снятого молока в течение, как минимум, одного часа, после чего следовало интенсивное промывание водой.

Проницаемость чистой воды (ПЧВ) через единичное длиной 60 см полое волокно Мультиборе® определяют на чистых мембранах (ПЧВ_(чистой мембраны)), на покрытых полимером мембранах (ПЧВ_(покрытой мембраны)) и на обоих типах мембран после загрязнения молоком, используя 0,3-0,4 бара приложенного трансмембранного давления при комнатной температуре. Восстановление потока (ВП) было рассчитано: а) после покрытия полимером (ВП_{покрыв.}) и б) после загрязнения молочными белками (ВП_{загрязн.}) с использованием следующих уравнений:

а)

$$ВП_{\text{покрыв.}} = \frac{ПЧВ_{\text{(покрытой мембраны)}}}{ПЧВ_{\text{(чистой мембраны)}}}$$

б)

$$ВП_{\text{загрязн.}} = \frac{ПЧВ_{\text{(после адсорбционного загрязнения)}}}{ПЧВ_{\text{(перед загрязнением)}}$$

Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2. Восстановление потока на непокрытых многоканальных мембранах и на многоканальных мембранах, покрытых полимерами X1-X5

Пример	Покровный полимер на полых волоконных Мультиборе® мембранах	ВП _{покрыв.}	ВП _{загрязн.}
16.1	Чистая (непокрытая мембрана)	/	59% ± 1%
16.2	X1	41% ± 5%	90% ± 6%
16.3	X2	28% ± 1%	104% ± 1%
16.4	X3	37% ± 1%	93% ± 2%
16.5	X4	51% ± 3%	79% ± 0%
16.6	X5	57% ± 1%	73% ± 0%

Пример 17. Покрытие плоских пластинчатых коммерческих мембран и оценка загрязнения путем мониторинга проницаемости для чистой воды (ПЧВ)

Коммерческие плоские пластинчатые ультрафильтровальные мембраны на основе простого полиэфирсульфона (Надир® UP150, UP050 и UP020) были покрыты монослоем полимера путем окунания при погружении в течение двух часов в 0,1 вес. процентный раствор полимера в воде, за которым следовало интенсивное промывание водой для удаления избытка полимера.

Загрязнение белками проводилось путем окунания непокрытых и покрытых полимером мембран в 0,02 вес. процентный водный раствор белка в течение одного часа, за которым следовало интенсивное промывание водой.

ПЧВ тесты плоских пластинчатых ПЭС Надир® UP150, UP050, UP020 мембран проводились в тупиковой ячейке при комнатной температуре с использованием коммерческих мембран с диаметром 10 см, при 1 баре фиксированного давления и с 300-600 мл чистой воды.

Восстановление потока было рассчитано: после покрытия мембран полимером (уравнение а), пример 16) и после загрязнения молочными белками (уравнение б), пример 16):

Таблица 3. Восстановление потока в непокрытых плоских пластинчатых мембранах и в плоских пластинчатых мембранах, покрытых полимерами X1-X5

Пример	Покровный полимер на плоской пластине Надир® UP150	ВП _{покрыв.}	ВП _{загрязн.}
17.1	Чистая (непокрытая мембрана)	/	25,7%
17.2	X1	37,5%	58,91%
17.3	X2	32,2%	67,6%
17.4	X3	42,4%	58,7%
17.5	X4	52,7%	42,6%
17.6	X5	58,1%	43,7%

Пример 18. Покрывание модуля и противозагрязнительная эффективность небольших модулей в тесте сходимости в средней шкале

Фильтровальные модули были приготовлены, используя три многоканальные ультрафильтровальные мембраны на основе простых полиэфирсульфонов длиной 20 см, содержащие семь каналов на мембрану (Inge, Multibore® 0.9, мембрана диаметром 4 мм, канал диаметром 0,9 мм), собранная в трубке. Multibore® полые волокна были закрыты на конце внутри трубки путем заклеивания эпоксидной смолой.

Процедура покрывания разбавленным 0,1 вес. процентным раствором X2 полимера с использованием перистальтического насоса ISMATEC тип ISM444B включает следующие стадии: 1) промывание модуля водой при аксиальном потоке 60 мл/мин; 2) закрывание одного конца модуля и пропускание чистой воды в течение 10 мин через поры мембраны при измеренном аксиальном потоке 50 мл/мин; 3) освобождение модуля от воды и заполнение его 0,1 вес. процентным раствором X2 полимера в воде, который протекает 90 мин через каналы при аксиальном потоке 70 мл/мин; 4) закрывание одного конца модуля и пропускание полимерного раствора в течение 10 мин через поры мембраны при аксиальном потоке 50 мл/мин; 5) открывание обоих концов модуля и промывание их снова 0,1 вес. процентным раствором X2 полимера в течение 30 мин; 6) закрывание модуля, содержащего полимерный раствор (оба конца модуля запечатывают), в течение ночи.

Чистый и покрытый модули были подвергнуты 40 часовому тесту по определению загрязнения в Convergence Inspector - Model Dialysis / UFR системе (фирмы Convergence Industry B.V).

Convergence система работала с 0,01 вес. процентным раствором белка (например, с порошком, полученным от снятого молока, фирмы Merck) при постоянном питании 3 кг/ч при тупиковых условиях. Обратную промывку чистой водой применяли каждые 20 с, за которой следовала химически усиленная обратная промывка (ХУОП), использующая раствор гидроксида натрия с концентрацией 30 ммоль/л продолжавшуюся до достижения трансмембранного давления (ТМД) максимального значения 0,8 бар. Вариации ТМД были записаны по отношению ко времени для обоих покрытых и непокрытых модулей. Общее число требуемых ХУОП и общее количество произведенной воды были рассчитаны для модуля, содержащего чистую мембрану (пример 18.1), и для покрытого полимером модуля (пример 18.2) и приведены в табл. 4.

Таблица 4. Общее число требуемых ХУОП и общее количество произведенной воды для модулей с покрытой и непокрытой мембраной

Пример.	Тип модуля	Общее число требуемых ХУОП	Общее количество произведенной воды (кг)
18.1	Чистый модуль	40	63
18.2	Покрытый модуль	10	106

Общее количество произведенной воды было на 68% больше в покрытом модуле.

Пример 19: Влияние размера пор - покрывание плоских пластинчатых мембран с уменьшением размеров пор и оценка загрязнений путем мониторинга проницаемости для чистой воды (ПЧВ)

Ультрафильтровальные плоские пластинчатые коммерческие ПЭС Надир® UP150, UP050 и UP020 мембраны с разными размерами пор, приведенные в табл. 5 были покрыты полимером X2, следуя процедуре, подробно описанной в примере 17.3.

Загрязнение молочными белками (полученными из порошка из снятого молока, фирма Merck) было оценено после погружения чистого и покрытого полимером единичного волокна в 0,1 вес. процентный водный раствор снятого молока в воде в течение, как минимум, одного часа, после которого следовала интенсивная промывка водой. Восстановление потока было рассчитано: после покрытия мембраны полимером (уравнение а), пример 16) и после загрязнения молочными белками (уравнение б) пример 16). Результаты приведены в табл. 5.

Таблица 5. Восстановление потока в плоских пластинчатых мембранах с разными размерами пор, покрытых полимерами X2

Надир® тип мембраны	(ОМВ) (кДа)	ВП _{покрыв.}	ВП _{загрязн.}
UP150	150	44% ± 16%	41% ± 12%
UP050	50	31% ± 1%	33% ± 1%
UP020	20	45% ± 4%	44% ± 4%

Пример 20. Образование монослоя и анализ промониторенный с помощью атомной силовой микроскопии (АСМ)

Полуконтактный режим

АСМ кантилевер приводится в действие внешним силовым приводом с частотой, которая близка к частоте его первого изгиба резонанса и сканируют поверхность в растровом процессе. Когда кантилевер близко подносят к поверхности, то возникают силы взаимодействия в нанометровой области шкалы, которые уменьшают амплитуду колебаний кантилевера. Во время измерений высота кантилевера подгоняется с помощью контроля с обратной связью для поддержания постоянной амплитуды колебаний. Это обеспечивает получение топографической картины поверхности.

Силы взаимодействия между кончиком кантилевера и образцом, как механические, так и физико-химические по природе, напрямую влияют на сдвиг фазы между внешним возбуждающим сигналом внешнего силового привода и ответом кантилевера. Фазовая картина таким образом прямо относится к свойствам материала и обеспечивает информацию о смешивании коэффициента эластичности, вязко-эластичности и адгезионных свойств и предлагает качественный материальный контраст.

Для всех измерений были использованы стандартные АСМ силикон-кончики OMCL-AC160TS фирмы Olympus ($k=42$ Н/м, $f_0=300$ кГц). Все картинки были получены, используя полуконтактный режим с постоянной амплитудой затухания. Для каждого образца топография и фаза картины были получены при скорости сканирования 0,8 Гц и были записаны с размерами сканирования 1×1 мкм² и стандартное разрешение составляло 512×512 пикселей.

На фигуре показана в полуконтактном режиме АСМ, контрастная картина материала идентичной точки на Надир UP150 мембране перед (А) и после (В) адсорбционного покрывания полимером X3. Процедура покрывания проводилась на плоских пластинках ПЭС Надир® UP150, аналогичных примеру 17.4.

Картинки топографии и фазового сдвига, показанные на фигуре были измерены с использованием MFP-3D Атомного силового микроскопа (АСМ). Картинки ясно показывают, что тонкий слой полимера адсорбировался на пористой поверхности мембраны. Слой кажется гомогенным, еще тонким, поскольку индивидуальные поры мембраны еще можно различать.

АСМ коллоидной пробы

Измерения силы с помощью АСМ проводили посредством техники коллоидной пробы, при которой острый кончик был заменен на коллоидную сферу микрометрического размера, для того чтобы улучшить силовую чувствительность при наномеханических измерениях и создать возможность для количественного анализа силы взаимодействия, как описано в Butt и др., Surface Science Reports, 2005, 59, 1-152. Путем подбора подходящей химической модификации коллоидной пробы могут быть измерены специфические силы взаимодействия.

Измерения с коллоидной пробой были проведены с программным обеспечением MFP-3D AFM software version IGOR 6.11. Для измерения были использованы коллоидные пробы, сделанные из 1) полистирола, радиус 3,3 мкм (Полибеад® микросферы), 2) двуокиси кремния, радиус 3,2 мкм (кремниевые микросферы), 3) аминофункционализованные, радиус 3,1 мкм (Полибеад® Амино микросферы). Пробы приклеивали к кантилеверам без кончика (HQ:CSC38 тип А от фирмы MikroMasch, $k=0,09$ Н/м), используя 2К эпокси от фирмы UHU (UHU плюс 300). Пробы сушат и отверждают в течение 24 ч при комнатной температуре. Кривые сила-расстояние были получены при наклонных скоростях в 1 Гц в относительной запускающей моде (макс. нагрузка 5 нН) и временем нахождения 0 с. Образцы Надир UP150 мембран погружают на два часа в соответствующие водные растворы перед проведением измерений коллоидных проб. В случае покрытых мембран, образцы держали в 0,1 вес. процентном растворе X3 полимера в воде в течение двух часов. Образцы тщательно промывают водой для удаления избытка полимера, до того, как проводят измерение коллоидной пробы.

Кривые сила-расстояние у -ОН функционализованной, -NH₂ функционализованной и полистирольной коллоидных проб (с диаметром 3,2 мкм, 3,1 мкм и 3,3 мкм, соответственно) были записаны в 1 mM NaCl растворе при pH 7,3 в приближении относительно чистой Надир UP150 мембраны и Надир UP150 мембраны, покрытой полимером X3. Частично отрицательно заряженная поверхность ПЭС мембраны притягивает амино-функционализованную пробу в этом приближении, как было доказано наблюдавшимся потрескиванием (отрицательная или притягательная сила взаимодействия) на расстоянии нескольких нанометров от поверхности. С другой стороны, никакого притягательного взаимодействия не наблюдается в случае -ОН терминированных проб, так же как и полистирольных проб. После покрывания

X3 полимером добавляется стерическое препятствие и все пробы, независимо от их химического характера или частичной заряженности поверхности, проявляют отталкивательные силы при этом подходе, которые более проявляются для гидрофильных проб, чем для гидрофобных проб.

Кроме введения стерического отталкивания в этом приближении, Стир:PEGMA покрытие также уменьшает способность к слипанию.

Функция совокупного распределения для слипания (адгезии) $-NH_2$ функционализированных и полистирольных коллоидальных проб была записана в 1 mM NaCl растворе при pH 7,3 относительно чистой Надири UP150 мембраны и Надири UP150 мембраны, покрытой полимером X3.

Функция совокупного распределения для слипания (адгезии) $-NH_2$ функционализированной коллоидальной пробы, представляющая гидрофильную половину, на чистой Надири UP150 мембране является очень широкой, простираясь от нескольких нН/м до $\sim 4,5$ мН/м, с переменным наклоном. $d_{10} \sim 0,1$ мН/м, $d_{50} \sim 0,6$ мН/м и $d_{90} \sim 3$ мН/м. Эта кривая сильно сдвигается в сторону меньшего слипания, достигая 100% уже при $\sim 0,1$ мН/м, когда применено Стир:PEGMA покрытие.

Это означает, что как мода взаимодействия, которая является показательной для однообразной функционализации Надири UP150 мембраны, так и величина взаимодействия или сцепления, значительно уменьшились. Полистирольная проба, которая представляет в качестве примера гидрофобную половину, прилипает менее сильно к естественной Надири UP150 мембране, а только слабо (100% достигается при 0,5 мН/м). Кроме того, после покрытия Надири UP150 мембраны полимером X3 прилипание гидрофобной половины полистирольной пробы сильно уменьшается (100% достигается при $< 0,1$ мН/м).

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ уменьшения загрязнения поверхности O, включающий получение водного раствора S, как минимум, одного полимера P, образованного из стирола и сложного эфира метакриловой кислоты и полиэтиленгликоля, имеющего среднюю молярную массу M_n от 550 до 2000 г/моль, путем полимеризации в растворе в воде, этаноле, 1-пропаноле, 2-пропаноле или их комбинации, причем указанный водный раствор S содержит, как минимум, 50 вес.% воды, и нанесение указанного водного раствора S на указанную поверхность O, и где реакцию полимеризации осуществляют при молярном соотношении стирола к сложному эфиру метакриловой кислоты и полиэтиленгликоля от 1:1 до 4:1.

2. Способ согласно п.1, в котором указанная поверхность O представляет собой мембрану M.

3. Способ согласно любому из пп.1-2, в котором указанный полимер P имеет среднюю молярную массу M_n от 5000 до 100000 г/моль.

4. Способ согласно любому из пп.1-3, в котором указанный полимер P представляет собой статистический сополимер.

5. Способ согласно любому из пп.1-4, в котором указанный водный раствор S содержит от 0,001 до 1 вес.% полимера P.

6. Способ согласно любому из пп.1-5, в котором указанный полимер P наносят на указанную поверхность O с интервалом от 1 дня до 24 месяцев.

7. Способ согласно любому из пп.2-6, в котором указанная мембрана M представляет собой RO, FO, NF, UF или MF мембрану.

8. Применение способа согласно любому из пп.1-7 для обработки промышленных или бытовых сточных вод, морской воды, солоноватой воды, речной воды, поверхностной воды или питьевой воды, при опреснении морской или солоноватой воды, при диализе, плазмолизе или переработке пищевых продуктов и напитков.

9. Полимер для уменьшения биозагрязнения мембраны, где указанный полимер содержит стирол и сложный эфир метакриловой кислоты и полиэтиленгликоля в молярном отношении от 1:1 до 4:1, в котором указанный сложный эфир метакриловой кислоты и полиэтиленгликоля имеет среднюю молярную массу M_n от 550 до 2000 г/моль.

10. Полимер согласно п.9, причем указанный полимер содержит указанный стирол и указанный сложный эфир метакриловой кислоты и полиэтиленгликоля в молярном отношении от 1:1 до 2:1.

11. Полимер согласно любому из пп.9 и 10, причем указанный полимер P имеет среднюю молярную массу M_n от 5000 до 100000 г/моль.

12. Полимер согласно любому из пп.9-11, причем указанный полимер P получен путем полимеризации в растворе указанного стирола и сложного эфира метакриловой кислоты и полиэтиленгликоля.

13. Полимер для уменьшения биозагрязнения мембраны, где указанный полимер содержит стирол и сложный эфир метакриловой кислоты и полиэтиленгликоля в молярном отношении от 1:1 до 4:1, причем указанный сложный эфир метакриловой кислоты и полиэтиленгликоля имеет среднюю молярную массу M_n от 550 до 2000 г/моль и причем указанный полимер P получен путем полимеризации в растворе.

14. Полимер согласно п.13, причем указанный полимер получен путем полимеризации в растворе в растворителе, содержащем, как минимум, 50 вес.%, в пересчете на растворитель, как минимум, одного спирта.

15. Мембрана, содержащая на поверхности слой, как минимум, одного полимера P, содержащего

стирол и сложный эфир метакриловой кислоты и полиэтиленгликоля в молярном отношении от 1:1 до 4:1, причем указанный сложный эфир метакриловой кислоты и полиэтиленгликоля имеет среднюю молярную массу M_n от 550 до 2000 г/моль.

16. Мембрана согласно п.15, в которой указанный слой, как минимум, одного полимера Р представляет собой самосформировавшийся монослой.

