

РЕПУБЛИКА СРБИЈА
ЗАВОД ЗА ИНТЕЛЕКТУАЛНУ СВОЈИНУ

990 број 2014/8675-П-2013/0157

Датум: 18.11.2014 године
Београд, Кнегиње Љубице 5

2-2/6

ИНСТИТУТ ЗА ХЕМИЈУ, ТЕХНОЛОГИЈУ
И МЕТАЛУРГИЈУ
Његошева 12, 11000 Београд

ПРЕДМЕТ: ОБАВЕШТЕЊЕ о објави
пријаве број П-2013/0157

У управном поступку по предметној пријави утврђено је да се иста, сходно члану 102. Закона о патентима („Службени гласник РС”, бр. 99/11), може објавити.

У „Гласнику интелектуалне својине” број од биће објављени следећи подаци о пријави патента:

1 / 2 0 1 5 . 2 7 F E B 2 0 1 5

(51) МКП: В 01 D 67/00 (2006.01)
В 01 D 69/00 (2006.01)
С 08 G 59/00 (2006.01)

(11) Број документа: П-
2013/0157

(13) А2

(21) Број пријаве: П-2013/0157

(22) Датум подношења:
25.4.2013

(61) Број основне пријаве: П-
или патента:

(62) Број првобитне пријаве: П-

(30) Подаци о праву
првенства:

(86) Број и датум подношења ПЦТ/
међународне пријаве

(87) Број и датум међународне ВО
објаве пријаве

(23) Датум излагања на међународној изложби:

(54) Назив проналаска:

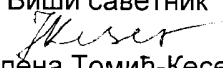
(РС) АСИМЕТРИЧНА ПОРОЗНА МЕМБРАНА СА ЕПОКСИДНИМ ПРСТЕНОВИМА

(ЕН)

- (71) Подносилац пријаве: ИНСТИТУТ ЗА ХЕМИЈУ, ТЕХНОЛОГИЈУ И МЕТАЛУРГИЈУ, Нjegoшева 12, 11000 Београд, РС; ИНСТИТУТ ЗА НУКЛЕАРНЕ НАУКЕ "ВИНЧА", Мике Петровића -Аласа 12-14, Београд, РС; ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРШКИ ФАКУЛТЕТ, Карнегијева 4, 11000 Београд, РС
- (72) Проналазач-и: РАДОВАНОВИЋ, Филип, Студентска 1, 11070 Београд, РС; НАСТАСОВИЋ, Александра, Драгослава Срејовића 68, 11000 Београд, РС; НЕШИЋ, Александра, Иве Лоле Рибара 90, 11250 Београд, РС; ВЕЛИЧКОВИЋ, Сава, Косанчићев Венац 26, 11000 Београд, РС
- (74) Пуномоћник: , , РС

Обавештење доставити:

- документацији
- издаваштву
- у спис

Виши саветник

Јелена Томић-Кесер

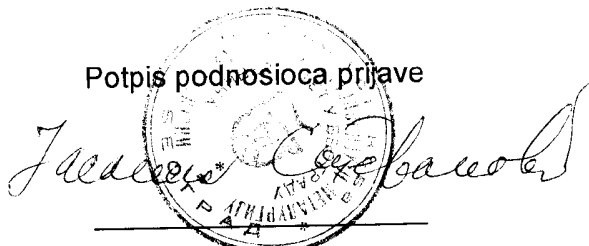
Телефон: 011/20-25-913

APSTRAKT

Pronalazak se odnosi na asimetričnu poroznu membranu sa epoksidnim prstenovima. Ovakva membrana se može dobiti pojednostavljenim postupkom koji izbegava mnoge dodatne operacije u cilju funkcionalizacije postojećih asimetričnih membrana. Po tom postupku homogeni rastvor za polimerizaciju koji obuhvata reaktivnu komponentu sa epoksidnim prstenovima, umreživač, staklasti polimer i rastvarač, oblikuje se u određenu formu, izloži izvoru zračenja u cilju polimerizacije i umrežavanja reaktivnih komponenata i potopi u koagulaciono kupatilo u kome se pomenuta membrana konačno formira. Epoksidni prstenovi se jednostavnim hemijskim reakcijama mogu konvertovati u željene funkcionalne grupe i takve membrane se mogu koristiti za čitav niz separacionih procesa, kao što su ultrafiltracija, membranska adsorpcija za hemijske ili biohemijske primene, ili u sklopu senzora zasnovanih na membranama i tankim filmovima.

Slika 1

Potpis podnosioca prijave



The image shows a handwritten signature in cursive script, which appears to be 'Jovan Cvečanović'. The signature is written over a circular stamp. The stamp contains text in Cyrillic, including 'SRBIJA' at the top, 'KUPATILNO' on the right, and 'P. APSTRAKT' at the bottom. The signature is written in black ink on a white background.

ASIMETRIČNA POROZNA MEMBRANA SA EPOKSIDNIM PRSTENOVIMA

OBLAST TEHNIKE

Prikazani pronalazak se odnosi na asimetričnu poroznu membranu sa epoksidnim prstenovima. U drugom aspektu, pronalazak se odnosi na postupke dobijanja takvih membrana. Prema međunarodnoj klasifikaciji патената predmetni pronalazak se klasifikuje u B01D 39/00, B01D 67/00 i B01D 69/00.

TEHNIČKI PROBLEM

Uvodjenje funkcionalnih grupa u porozne membrane se obično izvodi u sklopu dodatnih operacija koje obuhvataju više koraka modifikacije površine polazeći od membrana koje su napravljene posebnim postupkom. Postupak dobijanja asimetričnih poroznih membrana sa epoksidnim prstenovima prikazan predmetnim pronalaskom značajno umanjuje složenost dodatnih operacija i rezultira u membranama sa visokom koncentracijom grupa koje se mogu lako prevesti u željene funkcionalne grupe. U zavisnosti od funkcionalnih grupa koje su uvedene u takve membrane, one se mogu koristiti za čitav niz separacionih procesa, koji uključuje, ali nije ograničen na, ultrafiltraciju, membransku adsorpciju za hemijske ili biohemijske primene, ili u sklopu senzora zasnovanih na membranama i tankim filmovima.

STANJE TEHNIKE

Asimetrične porozne membrane imaju jedinstvenu morfologiju koja se sastoji od tankog selektivnog sloja sa malim porama koji prekriva integralni mikroporozni nosač sa porama većim bar za jedan red veličine. One se vrlo često koriste za membranske separacije zasnovane na pritisku kao pogonskoj sili, kao što su ultrafiltracija ili mikrofiltracija, pošto takva asimetrična struktura omogućuje visok stepen zadržavanja čestica koje se filtriraju uz minimalan pad pritiska. Korišćenje asimetričnih membrana napravljenih od staklastih polimera kao što su polisulfon ili polietarsulfon obuhvata niz primena vezanih za prečišćavanje vode u raznim industrijama (vodoprivreda, elektronska ili prehrambena industrija, farmacija itd).

Da bi se poboljšale separacione karakteristike (npr. smanjenje prljanja membrane) ili da bi se dodao novi separacioni mehanizam (npr. afinitetne membrane) asimetrične membrane napravljene od staklastih polimera se često modifikuju u cilju uvođenja funkcionalnih grupa. Epoksidni prstenovi su naročito pogodni jer lako reaguju sa amonijakom, aminima, kiselinama, alkoholima i drugim reaktantima da bi se dobile željene funkcionalne grupe. Epoksidne grupe uvode se u asimetrične membrane mešanjem polimera ili modifikacijom površina.

Patent U.S. 5,277,812 opisuje hidrofилnu interpenetrirajuću strukturu u obliku mikroporozne membrane sa modifikovanim katjonskim naelektrisanjem koja je dobijena oblikovanjem polimernog rastvora koji sadrži polietarsulfon, poli(vinilpirolidon), polifunkcionalni glicidil etar i polietarimin, što je praćeno taloženjem u koagulacionom kupatilu. Patent U.S. 5,885,456 opisuje poroznu membranu koja se formira od smeše sulfonskog polimera i kopolimera koji se sastoji od sulfonskih segmenata i segmenata nastalih radikalnom polimerizacijom, a koji u svom sastavu mogu da imaju epoksidne grupe. Zbog slabe mešljivosti polimera, postupci koji se zasnivaju na mešanju polimera u cilju dobijanja mikroporoznih membrana sa epoksidnim grupama rezultiraju u nehomogenoj morfologiji koja je vezana za loše mehaničke i/ili separacione karakteristike.

Patent U.S. 6,852,769 opisuje kalemljenje monomera na membranama od polisulfona i polietarsulfona uz pomoć ultraljubičastog (UV) zračenja pri čemu neki od kalemljenih monomera imaju epoksidne prstenove. Uvođenjem dodatnog procesnog koraka povećava se složenost proizvodnje dok je maksimalna koncentracija nakalemljenih epoksidnih prstenova prilično ograničena relativnom inertnošću polisulfona i polietarsulfona pod UV zračenjem.

Postupak ozračenja izlivenog filma koji sadrži rastvor reaktivnih monomera i polimera je već korišćen za proizvodnju membrana sa poboljšanim karakteristikama. Patenti U.S. 5,079,272 i U.S. 5,158,721 opisuju porozne membrane od interpenetrirajuće polimerne strukture hidrofobnog polimera koji sadrži fluor ili hidrofobnog kristaliničnog polimera i umreženih hidrofилnih segmenata koji nastaju polimerizacijom reaktivnih monomera. Rastvor polimera i reaktivnih monomera je izliven u obliku filma, podvrgnut UV zračenju, koagulisan, osušen i termički tretiran u cilju dobijanja željene

hidrofilnosti. Mogućnost korišćenja staklastog polimera ili monomera sa epoksidnim prstenovima nije pomenuta u tim patentima.

Austrijska patentna prijava A824/2011 opisuje postupak proizvodnje asimetričnih membrana pripremanjem homogenog rastvora monomera ili oligomera i nereaktivnog polimera u zajedničkom rastvaraču, praćeno dovođenjem filma izlivenog od tog rastvora u kontakt sa nerastvaračem i izlaganjem izlivenog filma izvoru zračenja u cilju formiranja interpenetrirajuće polimerne strukture. U svim primerima je korišćena 2-akrilamido-2-metilpropan sulfonska kiselina što je rezultiralo stvaranjem neporoznih membrana ispunjenim gelom koje su pokazivale protonsku provodljivost. Upotreba monomera sa epoksidnim prstenovima u cilju formiranja poroznih membrana sa drugačijim funkcionalnim grupama nije pomenuta u ovoj patentnoj prijavi.

SUŠTINA PRONALASKA

Prikazani pronalazak se odnosi na asimetričnu poroznu membranu sa epoksidnim prstenovima. Ovakve membrane se mogu dobiti pojednostavljenim postupkom koji izbegava mnoge dodatne operacije u cilju funkcionalizacije postojećih asimetričnih membrana. U skladu sa tim, u jednom aspektu, prikazani pronalazak se odnosi na postupak dobijanja asimetričnih poroznih membrana sa epoksidnim prstenovima, naznačen time, što obuhvata sledeće korake po redosledu:

- (a) priprema homogenog rastvora za polimerizaciju koji obuhvata reaktivni monomer ili oligomer sa epoksidnim prstenovima, najmanje jedan reaktivni višefunkcionalni monomer ili oligomer koji ima funkciju umreživača, staklasti polimer koji ne sadrži fluor i zajednički rastvarač za sve komponente u tom rastvoru,
- (b) oblikovanje pomenutog rastvora u određenu formu,
- (c) izlaganje oblikovane forme izvoru zračenja u cilju polimerizacije i umrežavanja reaktivnih komponenti i formiranja gelirane oblikovane forme, i
- (d) potapanje gelirane oblikovane forme u koagulaciono kupatilo u cilju formiranja i očvršćavanja pomenute membrane.

U drugom aspektu, prikazani pronalazak se odnosi na asimetričnu poroznu membranu sa epoksidnim prstenovima, naznačenu time, što obuhvata interpenetrirajuću strukturu od umreženog kopolimera sa epoksidnim prstenovima i

staklastog polimera koji ne sadrži fluor, pri čemu pomenuta interpenetrirajuća struktura nastaje ozračenjem homogenog rastvora za polimerizaciju koji obuhvata glicidil metakrilat, najmanje jedan višefunkcionalni monomer ili oligomer koji ima funkciju umreživača, staklasti polimer koji ne sadrži fluor i zajednički rastvarač za sve komponente u rastvoru za polimerizaciju, nakon čega se potapa u koagulaciono kupatilo.

Reaktivni monomeri ili oligomeri sa epoksidnim prstenovima pogodni za ovaj pronalazak imaju grupe koje se mogu polimerizovati mehanizmom slobodnih radikala da bi formirale umreženi kopolimer nakon izlaganja izvoru zračenja. Umreženi kopolimer sadrži epoksidne prstenove koji mogu dalje da reaguju sa amonijakom, aminima, kiselinama, alkoholima i drugim reaktantima u cilju stvaranja željenih funkcionalnih grupa. Primeri tih materijala su glicidil metakrilat, glicidil akrilat, glicidil cinamat, glicidil krotonat, glicidil itakonati, alil glicidil etar itd. Naročito pogodan reaktivan monomer sa epoksidnim prstenovima je glicidil metakrilat.

Višefunkcionalni monomeri ili oligomeri pogodni kao umreživači u prikazanom pronalasku imaju najmanje dve grupe po molekulu koje se mogu polimerizovati mehanizmom slobodnih radikala. Primeri tih materijala su *N,N'*-metilenbisakrilamid, dietilenglikol diakrilat, tetraetilenglikol diakrilat, polietilenglikol diakrilat, trimetilolpropan triakrilat, 1,4-butandiol dimetakrilat, etilenglikol dimetakrilat, tetraetilenglikol dimetakrilat, trimetilolpropan trimetakrilat itd. Monomeri naročito pogodni kao umreživači su etilenglikol dimetakrilat i trimetilolpropan trimetakrilat. Ovi umreživači se mogu koristiti pojedinačno ili u kombinaciji u cilju poboljšanja osobina i radnih karakteristika membrane.

Staklasti polimeri koji ne sadrže fluor pogodni za prikazani pronalazak imaju tačku ostakljivanja znatno iznad sobne temperature. Ovi polimeri se često koriste kao materijali za proizvodnju asimetričnih ultrafiltracionih ili mikrofiltracionih membrana mokrim postupkom fazne inverzije, što je poznato stručnjacima iz te oblasti. U jednoj uprošćenoj verziji ovog procesa staklasti polimer je rastvoren u pogodnom rastvaraču, izliven u obliku filma i potopljen u koagulaciono kupatilo u kome se formira asimetrična porozna membrana. Primeri ovih materijala su poliakrilonitril,

polisulfon, polietarsulfon, polietarimid, polifenilenoksid itd. Naročito pogodni polimeri su polietarsulfon i polisulfon.

Rastvarači pogodni za prikazani pronalazak su polarni aprotični rastvarači koji se često koriste za rastvaranje staklastih polimera u sklopu proizvodnje asimetričnih membrana mokrim postupkom fazne inverzije. Primeri ovih rastvarača su dihlorometan, tetrahidrofuran, dimetilacetamid, dimetilformamid, *N*-metil-2-pirolidon, dimetilsulfoksid itd. Pored staklastog polimera ovi rastvarači moraju takođe da rastvore i ostale komponente koje se dodaju u rastvor za polimerizaciju koji se pravi u skladu sa prikazanim pronalaskom; tj. reaktivne monomere ili oligomere sa epoksidnim prstenovima i reaktivne višefunkcionalne monomere ili oligomere koji se koriste kao umreživači. Rastvori za polimerizaciju pripremljeni sa ovim rastvaračima su homogeni i bistri. Naročito pogodan rastvarač je *N*-metil-2-pirolidon. Pored rastvarača mogu se dodati i druge komponente koje smanjuju rastvorljivost staklastog polimera i mogu pomoći stvaranju i povezanosti pora u membrani nakon fazne separacije. Primeri takvih komponenti su propionska kiselina, 2-metoksi etanol, tercijarni amil alkohol, ili dodecanol što je dobro poznato stručnjacima iz ove oblasti.

Rastvor za polimerizaciju u skladu sa prikazanim pronalaskom oblikuje se u određenu formu koja se kroz preostale procesne korake konvertuje u asimetričnu poroznu membranu. Ova oblikovana forma uključuje, ali nije ograničena na, filmove, šuplja vlakna ili kapilare. Ove oblikovane forme mogu biti samostojeće ili povezane sa nekim drugim materijalom koji im obezbeđuje mehaničko ojačanje. Postupci proizvodnje takvih oblikovanih formi (npr. izlivanje filmova ili izvlačenje šupljih vlakana) su dobro poznati stručnjacima u ovoj oblasti.

Oblikovana forma se zatim izlaže izvoru zračenja u cilju polimerizacije i umrežavanja reaktivnih komponenata. Kao izvor zračenja u prikazanom pronalasku mogu se koristiti elektronski snopovi, rendgenski ili gama zraci, UV lampe ili vidljiva svetlost. Zbog jednostavnosti opreme i procesa UV lampe su najpogodniji izvor zračenja. Kada se UV lampe koriste kao izvor zračenja poželjno je dodati fotoinicijator u rastvor za polimerizaciju da bi se polimerizacija i umrežavanje ubrzali. Mnogi fotoinicijatori se mogu koristiti pri čemu je bis(2,4,6-trimetilbenzoi)-fenilfosfinoksid (Irgacure 819) naročito pogodan. Poželjno je da je intenzitet UV zračenja između 5 i 100 mW/cm², a

dužina ekspozicije od 2 do 10 minuta. UV zračenje izaziva polimerizaciju i umrežavanje reaktivnih komponenti. U zavisnosti od sastava rastvora za polimerizaciju i intenziteta UV zračenja polimerizacija i umrežavanje mogu ili ne moraju dovesti do fazne separacije između umreženog kopolimera i staklastog polimera koji ne sadrži fluor. Prema tome, ozračena oblikovana forma može ostati bistra ili se može zamutiti kao znak fazne separacije. Ozračena oblikovana forma ima konzistenciju gela pre nego što se potopi u koagulaciono kupatilo. U toku UV zračenja poželjno je smanjiti inhibiranje polimerizacionih reakcija zbog prisustva kiseonika. Ovo se može postići tako što se oblikovana forma tokom UV zračenja stavi u atmosferu azota ili se izaberu fotoinicijatori i aditivi koji smanjuju inhibiciju kiseonikom.

Završni korak postupka prikazanog u predmetnom pronalasku je potapanje gelirane oblikovane forme u koagulaciono kupatilo. Koagulaciono kupatilo sadrži nerastvarač ili smešu nerastvarača koji formiraju i očvršćavaju asimetričnu poroznu membranu. Nerastvarači koji se mogu koristiti u prikazanom pronalasku su tečnosti male molekulske mase koje pokazuju nisku rastvorljivost za staklasti polimer koji ne sadrži fluor. Naročito pogodan nerastvarač je voda. Tokom potapanja u koagulaciono kupatilo voda se brzo razmenjuje kroz kontaktnu površinu sa rastvaračem i neproreagovalim reaktantima u geliranoj oblikovanoj formi. Velike početne pogonske sile za transport mase su odgovorne za stvaranje kanala ispod kontaktne površine, dok voda kao jak nerastvarač za staklasti polimer brzo očvršćava zidove pora u unutrašnjosti membrane. Zidovi pora imaju strukturu koja se sastoji od umreženog kopolimera i staklastog polimera koji ne sadrži fluor. Gornja površina ovih asimetričnih membrana sadrži pore u nanometarskom opsegu koje se kroz membranu šire u obliku kanala prosečne širine u mikrometarskom opsegu.

Rastvori za polimerizaciju pogodni za prikazani pronalazak obuhvataju opseg koncentracija koji zavisi od samih komponenti koje se koriste u formulacijama. Na primer, pogodni rastvori za polimerizaciju mogu da sadrže po težini od 5 do 20% glicidil metakrilata, od 2 do 8% etilenglikol dimetakrilata i od 9 do 13% polietarsulfona u *N*-metil-2-pirolidonu. Ovaj opseg koncentracija obuhvata od 1 do 3 mmol epoksidnih prstenova po gramu suve membrane. Ako su koncentracije reaktivnih komponenti niže od odgovarajućih donjih granica, struktura nastala polimerizacijom i

umrežavanjem nije kontinualna i veliki udeo reakcionih proizvoda se ekstrahuje tokom potapanja u koagulaciono kupatilo. Ako su koncentracije reaktivnih komponenti veće od odgovarajućih gornjih granica, struktura koja nastaje polimerizacijom i umrežavanjem je suviše gusta i pore u membrane nisu tako dobro povezane, tako da membrana ima manju propustljivost, a epoksidni prstenovi su manje dostupni za funkcionalizaciju. Ako je koncentracija polietarsulfona niža od donje granice, membrana nema dovoljno dobre mehaničke karakteristike. Ako je koncentracija polietarsulfona veća od gornje granice, struktura koja nastaje polimerizacijom i umrežavanjem je suviše gusta i pore u membrani nisu tako dobro povezane, pa membrana ima manju propustljivost, a epoksidni prstenovi su manje dostupni u cilju funkcionalizacije.

Rastvori za polimerizaciju prikazani u predmetnom pronalasku mogu dalje da sadrže još jedan reaktivni monofunkcionalni monomer koji nema epoksidne prstenove u cilju uvođenja novih funkcionalnih grupa i optimizacije radnih karakteristika membrane za određene primene. Na primer, 2-hidroksietil metakrilat se može dodati u rastvor za polimerizaciju u cilju povećanja hidrofilitnosti i smanjenja prljanja membrane, kao i u cilju povećanja dostupnosti epoksidnih grupa putem stvaranja umrežene gel strukture koja je propustljivija za difuziju reaktanata za funkcionalizaciju. Monomeri, kao što su akrilna i metakrilna kiselina ili 2-akrilamido-2-metilpropan sulfonska kiselina, mogu se dodati u cilju uvođenja naelektrisanja za određene primene, kao što su separacije proteina ultrafiltracijom ili membranska adsorpcija.

Rastvori za polimerizaciju prikazani u predmetnom pronalasku mogu dalje da sadrže malu količinu hidrofilnog polimera koji može da prođe kroz faznu separaciju od staklastog polimera koji ne sadrži fluor prilikom potapanja u koagulaciono kupatilo. Primeri takvih polimera su poli(vinilpirolidon) i poli(etilen glikol). Upotreba takvih polimera u proizvodnji asimetričnih membrane od polisulfona ili polietarsulfona je dobro poznata stručnjacima u ovoj oblasti. Njihova osnovna uloga je da kontrolišu poroznost gornje površine membrane i poboljšaju povezanost pora u unutrašnjosti membrane, što povećava propustljivost membrane. Takvi hidrofilni polimeri su rastvorljivi u nerastvaraču i većim delom bivaju ekstrahovani u koagulacionom kupatilu.

OPIS SLIKA NACRTA

Slika 1 prikazuje rezultate skenirajuće elektronske mikroskopije asimetrične porozne membrane sa epoksidnim prstenovima, a koja je napravljena u skladu sa predmetnim pronalaskom (Primer 1): poprečni presek pod uvećanjem 900 X (gore) i selektivni sloj pri vrhu membrane poduvećanjem 20000 X (dole).

Slika 2 poredi FTIR-ATR spektar donje površine asimetrične porozne membrane sa epoksidnim prstenovima, snimljen za membranu napravljenu u skladu sa predmetnim pronalaskom (Primer 1) i membranu napravljenu bez komponenti koje mogu da polimerizuju (Uporedni primer 1).

Slika 3 poredi FTIR-ATR spektar donje površine asimetrične porozne membrane sa epoksidnim prstenovima, snimljen za membranu napravljenu u skladu sa predmetnim pronalaskom (Primer 1) i odgovarajuću membranu funkcionalizovanu sa dietilen triaminom (Primer 2).

Slika 4 prikazuje porast koncentracije boje u filtratu (c , mg/L) kao funkcije filtracione zapremine (V , ml) za membrane napravljene u Primerima 15-17. Vodeni rastvor sa 100 mg/L Basic Yellow 28 je korišćen kao napojni rastvor, a razlika pritisaka je bila 0,25 bara.

Slika 5 prikazuje porast koncentracije boje u filtratu (c , mg/L) kao funkcije filtracione zapremine (V , ml) za membranu napravljenu u Primeru 19. Vodeni rastvor sa 50 mg/L Acid Orange 10 je korišćen kao napojni rastvor, a razlika pritisaka je bila 0,5 bara.

DETALJAN OPIS PRONALASKA

Materijali

Polietarsulfon (Ultrason E 7020P, srednja molarna masa po masenoj zastupljenosti, \bar{M}_w 92000 g/mol, indeks polidisperznosti 3) je dobijen od kompanije BASF. Polisulfon (srednja molarna masa po masenoj zastupljenosti, \bar{M}_w 35000 g/mol, a indeks

polidisperznosti 2,2), poli(vinilpirolidon) (srednja molarna masa po masenoj zastupljenosti, \bar{M}_w , 25000g/mol), glicidil metakrilat, etilenglikol dimetakrilat, trimetilolpropan trimetakrilat, 2-akrilamido-2-metilpropansulfonska kiselina, N-metil-2-pirolidon, dietilen triamin i dibutil amin su dobijeni od Sigma-Aldrich. Fotoinicijator bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfinoksid (Irgacure 819) je dobijen od Ciba SC. Sve hemikalije su bile p.a. kvaliteta i upotrebljene su bez dodatnog prečišćavanja. U svim eksperimentima voda iz vodovoda je korišćena u koagulacionom kupatilu za pripremu membrana.

Karakterizacija membrana

Propustljivost za čistu vodu je merena u Millipore ćeliji, Model 8050 (13,4 cm² efektivna površina membrane) koristeći dejonizovanu vodu uz razliku pritiska od 1 bar.

FTIR-ATR analiza je obavljena korišćenjem Thermo Scientific Nicolet 6700 instrumenta sa Smart ATR Diamond dodatkom.

Koncentracija proreagovalih epoksidnih grupa tokom funkcionalizacije sa dietilen triaminom određena je metodom titracije. Mali uzorak membrane (30-50 mg) je potopljen 2h u 10 cm³ 0,1 M rastvora HCl. Nakon toga 1 cm³ rastvora je razblažen do 10 cm³ destilovanom vodom. Višak kiseline je zatim titrisan 0,01 M rastvorom NaOH u prisustvu par kapi rastvora fenolftaleina do pojave ljubičaste nijanse. Rastvor fenolftaleina je napravljen rastvaranjem 0,5g fenolftaleina u 50 ml etanola koji je zatim razblažen sa 50 ml destilovane vode.

Koncentracija proreagovalih epoksidnih grupa određena je prema sledećoj jednačini:

$$\text{Koncentracija epoksidnih grupa (mmol/g)} = (C_1V_1 - 10C_2V_2)/3W \quad (1)$$

gde je C_1 početna koncentracija rastvora HCl (0,1 M), V_1 je početna zapremina rastvora HCl (10 cm³), C_2 je koncentracija rastvora NaOH (0,01M), V_2 je zapremina rastvora NaOH utrošenog za titraciju, a W je težina uzorka suve membrane.

Separacione karakteristike membrana funkcionalizovanih sa dietilen triaminom su određene filtracijom 50 mg/L vodenog rastvora Acid Orange 10 boje koristeći Millipore ćeliju, Model 8050 pri razlici pritisaka od 0,5 bar. pH rastvora boje je dodatkom HCl podešen na 3 u cilju protonovanja svih amino grupa prisutnih u membrani. Uzorci membrana su postavljeni u ćeliju tako što je donja strana membrana uvek bila u kontaktu sa napojnim rastvorom. Koncentracija boje u filtratu je merena pomoću UV-Vis spektroskopije.

Separacione karakteristike membrana koje su sadržale sulfonske grupe su određene filtracijom 100 mg/L vodenog rastvora Basic Yellow 28 boje koristeći Millipore ćeliju, Model 8050 pri razlici pritisaka od 0,25 bar. Uzorci membrana su postavljeni u ćeliju tako što je donja strana membrana uvek bila u kontaktu sa napojnim rastvorom. Koncentracija boje u filtratu je merena pomoću UV-Vis spektroskopije.

Primer 1

Rastvor polietarsulfona masene koncentracije 25% u *N*-metil-2-pirolidonu i rastvor poli(vinilpirolidona) masene koncentracije 25% u *N*-metil-2-pirolidonu su odvojeno napravljeni mešanjem uz zagrevanje na temperaturi od 80°C. Rastvori komponenti za polimerizaciju su napravljeni mešanjem 1,35 g glicidil metakrilata, 0,56 g etilenglikol dimetakrilata i 0,02 g Irgacure 819 u 3,77 g *N*-metil-2-pirolidona u tamnoj bočici hlađenoj ledom i zaštićenoj od ambijentne svetlosti. Rastvor za pravljenje membrana je napravljen mešanjem 5 g rastvora polietarsulfona i 0,91 g rastvora poli(vinilpirolidona) sa rastvorom komponenti za polimerizaciju. Ovaj rastvor je bio bistar što je bilo potvrda potpune mešljivosti svih komponenti. Masena koncentracija polietarsulfona u rastvoru za izlivanje je bila 11% isključujući dodatak poli(vinilpirolidona). Masena koncentracija poli(vinilpirolidona) u rastvoru za izlivanje je bila 2%. Koncentracija glicidil metakrilata u rastvoru za izlivanje bila je 3 mmola po g suve membrane pri teorijskom stepenu konverzije od 100%. Molarna koncentracija etilenglikol dimetakrilata u rastvoru za izlivanje bila je 30% u odnosu na glicidil metakrilat.

Pripremljeni rastvor je izliven na staklenu ploču koristeći aplikator širine 7,62 cm i zazora 200 μm (BYK-Gardner), zatim je postavljen u komoru ispunjenu azotom i 10

minuta izložen UV zračenju kroz stakleni prozor na vrhu komore. Doza UV zračenja, pretežno u UV-A oblasti, bila je $4,5 \text{ J/cm}^2$, mereno YK-35UV instrumentom. UV zračenje je prouzrokovalo polimerizaciju i umrežavanje glicidil metakrilata koji su doveli do stvaranja gela u izlivenom filmu. Nakon UV zračenja, još uvek providan film je izliven na staklenu ploču, potopljen je u koagulaciono vodeno kupatilo nakon čega je odmah postao замуćen kao rezultat fazne separacije. Koagulaciono kupatilo po završetku formiranja membrane je bilo prilično bistro ukazujući da je minimalna količina reakcionih proizvoda bila ekstrahovana tokom koagulacije. Nakon 10 minuta membrana je dalje ekstrahovana preko noći u destilovanoj vodi da bi se uklonile neproreagovale komponente. Propustljivost membrane za čistu vodu je iznosila $1418 \text{ L/(m}^2\text{hbar)}$.

Rezultati skenirajuće elektronske mikroskopije su prikazani na Slici 1. Ove fotografije pokazuju asimetričnu poroznu strukturu sa porama koje se šire od nanometarskog opsega u selektivnom sloju pri vrhu membrane (Slika 1, gore) do kanala prosečne širine u mikrometarskom opsegu ispod selektivnog sloja (Slika 1, dole).

Primer 2

Asimetrična membrana sa epoksidnim prstenovima je napravljena kao što je opisano u Primeru 1 i zatim potopljena u rastvor od 5 g dietilen triamina u 100 g vode na 85°C uz konstantno mešanje 8h. Ova procedura je rezultovala otvaranjem dostupnih epoksidnih prstenova i vezivanjem amino grupa. Propustljivost membrane za čistu vodu je iznosila $820 \text{ L/(m}^2\text{hbar)}$. Koncentracija epoksidnih grupa konvertovanih u amino grupe određena titracijom je bila $0,65 \text{ mmol/g}$ suve membrane.

Uporedni primer 1

Rastvor za izlivanje membrane je pripremljen mešanjem 5 g rastvora polietarsulfona masene koncentracije 25% i 0,91 g rastvora poli(vinilpirolidona) masene koncentracije 25%, kao što je opisano u Primeru 1, sa 5,68 g *N*-metil-2-pirolidona. Masena koncentracija polietarsulfona u rastvoru za izlivanje je bila 11% isključujući dodatak poli(vinilpirolidona), dok je masena koncentracija poli(vinilpirolidona) bila 2%. Pripremljeni rastvor je izliven na staklenu ploču koristeći aplikator širine 7,62 cm i

zazora 200 μm (BYK-Gardner). Izliven film je zatim potopljen u koagulaciono vodeno kupatilo nakon čega je odmah postao zamućen kao rezultat fazne separacije. Nakon 10 minuta, membrana je dalje ekstrahovana preko noći u destilovanoj vodi. Propustljivost membrane za čistu vodu je iznosila 1320 $\text{L}/(\text{m}^2\text{hbar})$.

Poređenje FTIR-ATR spektara na Slici 2 pokazuje prisustvo jakih karbonilnih (1723 cm^{-1}) i epoksi pikova (907 cm^{-1}) u slučaju membrane napravljene u Primeru 1, dok ti pikovi nisu prisutni kod membrane napravljene u Uporednom primeru 1. Ovi rezultati pokazuju da membrana napravljena u Primeru 1 ima epoksidne prstenove kao deo umrežene strukture nastale polimerizacijom glicidil metakrilata i etilenglikol dimetakrilata, koji doprinose karbonilnim pikovima u spektru. Prisustvo pikova koji potiču od aromatičnih veza u polietarsulfonu (1485 and 1578 cm^{-1}) kod oba spektra ukazuju na prisustvo polietarsulfona.

Poređenje FTIR-ATR spektara na Slici 3 pokazuje prisustvo epoksidnih prstenova (907 cm^{-1}) u membrani napravljenoj u Primeru 1, dok taj pik nije više prisutan u membrani napravljenoj u Primeru 2. Ovi rezultati potvrđuju da je do funkcionalizacije membrane opisane u Primeru 2 došlo otvaranjem epoksidnih prstenova u prisustvu dietilen triamina.

Primer 3

Ovaj primer ilustruje uticaj početne koncentracije monofunkcionalnog monomera sa epoksidnim prstenovima na karakteristike membrane.

Asimetrična membrana sa epoksidnim prstenovima je napravljena slično kao što je opisano u Primeru 1 osim što su pojedinačne komponente pomešane u odnosu koji je odgovarao koncentracijama od 11% polietarsulfona, 2% poli(vinilpirolidona), 2 mmola glicidil metakrilata po g suve membrane i 30% etilenglikol dimetakrilata po molu glicidil metakrilata. Koagulaciono kupatilo je nakon formiranja membrane bilo prilično zamućeno što je ukazivalo da je značajan deo reakcionih proizvoda bio ekstrahovan tokom koagulacije. Propustljivost membrane za čistu vodu je iznosila 1074 $\text{L}/(\text{m}^2\text{hbar})$.

Primer 4

Ovaj primer ilustruje uticaj početne koncentracije monofunkcionalnog monomera sa epoksidnim prstenovima na karakteristike membrane.

Asimetrična membrana sa epoksidnim prstenovima je napravljena slično kao što je opisano u Primeru 1 osim što su pojedinačne komponente pomešane u odnosu koji je odgovarao koncentracijama od 11% polietarsulfona, 2% poli(vinilpirolidona), 2,5 mmola glicidil metakrilata po g suve membrane i 30% etilenglikol dimetakrilata po molu glicidil metakrilata. Koagulaciono kupatilo je nakon formiranja membrane bilo pomalo zamućeno što je ukazivalo da je određeni deo reakcionih proizvoda bio ekstrahovan tokom koagulacije. Propustljivost membrane za čistu vodu je iznosila 1645 L/(m²hbar).

Primer 5

Ovaj primer ilustruje uticaj početne koncentracije monofunkcionalnog monomera sa epoksidnim prstenovima na karakteristike membrane.

Asimetrična membrana sa epoksidnim prstenovima je napravljena slično kao što je opisano u Primeru 1 osim što su pojedinačne komponente pomešane u odnosu koji je odgovarao koncentracijama od 11% polietarsulfona, 2% poli(vinilpirolidona), 3,5 mmola glicidil metakrilata po g suve membrane i 30% etilenglikol dimetakrilata po molu glicidil metakrilata. Koagulaciono kupatilo je nakon formiranja membrane bilo bistro što je ukazivalo da je minimalna količina reakcionih proizvoda bila ekstrahovana tokom koagulacije. Propustljivost membrane za čistu vodu je iznosila 313 L/(m²hbar).

Primer 6

Asimetrične membrane sa epoksidnim prstenovima su napravljene kao što je opisano u Primerima 3, 4 i 5 i zatim potopljene u rastvor od 5 g dietilen triamina u 100 g vode na 85°C uz konstantno mešanje 8h. Ova procedura je rezultovala otvaranjem

dostupnih epoksidnih prstenova i vezivanjem amino grupa. Koncentracije epoksidnih grupa konvertovanih u amino grupe određene titracijom prikazane su u Tabeli 1.

Tabela 1

Polazna membrana	Početna koncentracija epoksidnih prstenova, mmol/g	Koncentracija otvorenih epoksidnih prstenova, mmol/g	Stepen konverzije, %
Primer 3	2,0	0,94	47
Primer 4	2,5	1,3	52
Primer 5	3,5	0,57	16

Rezultati pokazuju da visoka koncentracija monomera može dovesti do smanjene propustljivosti za čistu vodu i dostupnosti epoksidnih prstenova.

Primer 7

Ovaj primer ilustruje uticaj početne koncentracije umreživača na karakteristike membrane.

Asimetrična membrana sa epoksidnim prstenovima je napravljena slično kao što je opisano u Primeru 1 osim što su pojedinačne komponente pomešane u odnosu koji je odgovarao koncentracijama od 11% polietarsulfona, 2% poli(vinilpirolidona), 3 mmola glicidil metakrilata po g suve membrane i 20% etilenglikol dimetakrilata po molu glicidil metakrilata. Koagulaciono kupatilo je nakon formiranja membrane bilo pomalo zamućeno što je ukazivalo da je određeni deo reakcionih proizvoda bio ekstrahovan tokom koagulacije. Propustljivost membrane za čistu vodu je iznosila 1500 L/(m²hbar).

Primer 8

Asimetrična membrana sa epoksidnim prstenovima je napravljena kao što je opisano u Primeru 7 i zatim potopljena u rastvor od 5 g dietilen triamina u 100 g vode na 85°C uz konstantno mešanje 8h. Ova procedura je rezultovala otvaranjem dostupnih

epoksidnih prstenova i vezivanjem amino grupa. Koncentracija epoksidnih grupa konvertovanih u amino grupe određena titracijom je bila 0,58 mmol/g suve membrane.

Primer 9

Ovaj primer ilustruje uticaj početne koncentracije umreživača na karakteristike membrane.

Asimetrična membrana sa epoksidnim prstenovima je napravljena slično kao što je opisano u Primeru 1 osim što su pojedinačne komponente pomešane u odnosu koji je odgovarao koncentracijama od 11% polietarsulfona, 2% poli(vinilpirolidona), 3 mmola glicidil metakrilata po g suve membrane i 40% etilenglikol dimetakrilata po molu glicidil metakrilata. Koagulaciono kupatilo je nakon formiranja membrane bilo bistro što je ukazivalo da je minimalna količina reakcionih proizvoda bila ekstrahovana tokom koagulacije. Propustljivost membrane za čistu vodu je iznosila 1074 L/(m²hbar). FTIR-ATR spektrar je pokazao prisustvo jakih karbonilnih (1723 cm⁻¹) i epoksidnih pikova (907 cm⁻¹) na obe površine membrane.

Primer 10

Ovaj primer ilustruje uticaj prisustva kiseonika tokom UV zračenja na karakteristike membrane.

Asimetrična membrana sa epoksidnim prstenovima je napravljena slično kao što je opisano u Primeru 1 osim što su pojedinačne komponente pomešane u odnosu koji je odgovarao koncentracijama od 11% polietarsulfona, 3 mmola glicidil metakrilata po g suve membrane i 30% etilenglikol dimetakrilata po molu glicidil metakrilata, 15% *N*-metil-2-pirolidona je bilo zamenjeno tercijarnim amil alkoholom, aplikator širine 7,62 cm i zazora 250 μm je upotrebljen za izlivanje filma na staklenu ploču, dok je za vreme UV zračenja komora u kojoj se nalazio izliven film bila ispunjena vazduhom. Koagulaciono kupatilo je nakon formiranja membrane bilo pomalo zamućeno što je ukazivalo da je određeni deo reakcionih proizvoda bio ekstrahovan tokom koagulacije. Propustljivost membrane za čistu vodu je iznosila 880 L/(m²hbar). FTIR-

ATR spektrar je pokazao prisustvo jakih karbonilnih (1723 cm^{-1}) i epoksidnih pikova (907 cm^{-1}) na obe površine membrane.

Primer 11

Ovaj primer ilustruje uticaj početne koncentracije polietarsulfona na karakteristike membrane.

Asimetrična membrana sa epoksidnim prstenovima je napravljena slično kao što je opisano u Primeru 1 osim što su pojedinačne komponente pomešane u odnosu koji je odgovarao koncentracijama od 9% polietarsulfona, 2% poli(vinilpirolidona), 3 mmola glicidil metakrilata po g suve membrane i 30% etilenglikol dimetakrilata po molu glicidil metakrilata. Propustljivost membrane za čistu vodu je iznosila $2686\text{ L}/(\text{m}^2\text{hbar})$.

Primer 12

Ovaj primer ilustruje uticaj početne koncentracije polietarsulfona na karakteristike membrane.

Asimetrična membrana sa epoksidnim prstenovima je napravljena slično kao što je opisano u Primeru 1 osim što su pojedinačne komponente pomešane u odnosu koji je odgovarao koncentracijama od 13% polietarsulfona, 2% poli(vinilpirolidona), 3 mmola glicidil metakrilata po g suve membrane i 30% etilenglikol dimetakrilata po molu glicidilmetakrilata. Propustljivost membrane za čistu vodu je iznosila $268\text{ L}/(\text{m}^2\text{hbar})$.

Primer 13

Ovaj primer ilustruje uticaj prisustva trofunkcionalnog umreživača na karakteristike membrane.

Asimetrična membrana sa epoksidnim prstenovima je napravljena slično kao što je opisano u Primeru 1 osim što su pojedinačne komponente pomešane u odnosu koji

je odgovarao koncentracijama od 11% polietarsulfona, 2% poli(vinilpirolidona), 3 mmola glicidil metakrilata po g suve membrane i 10% trimetilolpropan trimetakrilata po molu glicidil metakrilata. Koagulaciono kupatilo je nakon formiranja membrane bilo pomalo zamućeno što je ukazivalo da je određeni deo reakcionih proizvoda bio ekstrahovan tokom koagulacije. Propustljivost membrane za čistu vodu je iznosila 1231 L/(m²hbar).

Primer 14

Asimetrična membrana sa epoksidnim prstenovima je napravljena kao što je opisano u Primeru 13 i zatim potopljena u rastvor od 5 g dietilen triamina u 100 g vode na 85°C uz konstantno mešanje 8h. Ova procedura je rezultovala otvaranjem dostupnih epoksidnih prstenova i vezivanjem amino grupa. Propustljivost membrane za čistu vodu je iznosila 1120 L/(m²hbar). Koncentracija epoksidnih grupa konvertovanih u amino grupe određena titracijom je bila 0,52 mmol/g suve membrane.

Primeri 15-17

Ovi primeri ilustruju uticaj dodavanja monofunkcionalnog monomera sa negativnim naelektrisanjem u rastvor za izlivanje na karakteristike membrana.

Asimetrične membrana sa epoksidnim prstenovima su napravljene slično kao što je to opisano u Primeru 1 osim što je glicidil metakrilat delimično bio zamenjen ekvivalentnim količinama 2-akrilamido-2-metilpropan sulfonskom kiselinom po formulacijama datim u Tabeli 2, a poli(vinilpirolidon) nije bio prisutan u rastvorima za izlivanje. Koncentracija etilenglikol dimetakrilata je bila 30% po molu kombinovanih glicidilmetakrilata i 2-akrilamido-2-metilpropan sulfonske kiseline. Stehiometrijske količine dibutil amina su takođe dodate u rastvore za izlivanje u cilju neutralizacije sulfonskih grupa što je sprečilo otvaranje epoksidnih prstenova pre i tokom polimerizacije. Nakon UV zračenja i formiranja membrana u koagulacionom kupatilu, membrane su potopljene 2 h u 0,1 M rastvor HCl da bi se sulfonske grupe ponovo protonovale uz uklanjanje dibutil amina, a zatim su držane u destilovanoj vodi do testiranja. Propustljivost za čistu vodu ovih membrana je takođe prikazana u Tabeli 2.

Tabela 2

Primer	Početna koncentracija glicidil metakrilata, mmola/g	Početna koncentracija 2-akrilamido-2-metilpropan sulfonske kiseline, mmola/g	Propustljivost za čistu vodu, L/(m ² hbar)
15	2,5	0,5	1836
16	2,0	1,0	1657
17	1,5	1,5	1052

Separacione karakteristike ovih membrana merene filtracijom rastvora boje Basic Yellow 28 pri razlici pritisaka od 0,25 bar su prikazane na Slici 4. Ovi rezultati ukazuju na mogućnost primene ovakvih membrana za membransku adsorpciju. Rezultati takođe pokazuju značajno poboljšanje adsorpcionog kapaciteta sa povećanjem početne koncentracije sulfonskih grupa.

Primer 18

Asimetrična membrana sa epoksidnim prstenovima je napravljena slično kao što je opisano u Primeru 1 osim što su pojedinačne komponente pomešane u odnosu koji je odgovarao koncentracijama od 13% polisulfona, 2% poli(vinilpirolidona), 3 mmola glicidil metakrilata po g suve membrane i 30% etilenglikol dimetakrilata po molu glicidil metakrilata. Propustljivost za čistu vodu ove membrane je iznosila 1578 L/(m²hbar). FTIR-ATR spektar je pokazao prisustvo jakih karbonilnih (1723 cm⁻¹) i epoksidnih pikova (907 cm⁻¹) na obe površine membrane.

Primer 19

Asimetrična membrana sa epoksidnim prstenovima je napravljena slično kao što je opisano u Primeru 1 osim što su pojedinačne komponente pomešane u odnosu koji je odgovarao koncentracijama od 11% polietarsulfona, 2% poli(vinilpirolidona), 3 mmola glicidil metakrilata po g suve membrane i 15% trimetilolpropan trimetakrilata po molu glicidil metakrilata. Koagulaciono kupatilo je nakon formiranja membrane bilo bistro što je ukazivalo da je minimalna količina reakcionih proizvoda bila ekstrahovana tokom koagulacije. Dobijena membrana je zatim potopljena u rastvor

od 5 g dietilen triamina u 100 g vode na 85°C uz konstantno mešanje 8h. Ova procedura je rezultovala otvaranjem dostupnih epoksidnih prstenova i vezivanjem amino grupa. Separacione karakteristike ovih membrana merene filtracijom rastvora boje Acid Orange 10 pri razlici pritisaka od 0,5 bar su prikazane na Slici 5. Ovi rezultati pokazuju potencijalnu mogućnost upotrebe ovakvih membrana za membransku adsorpciju.

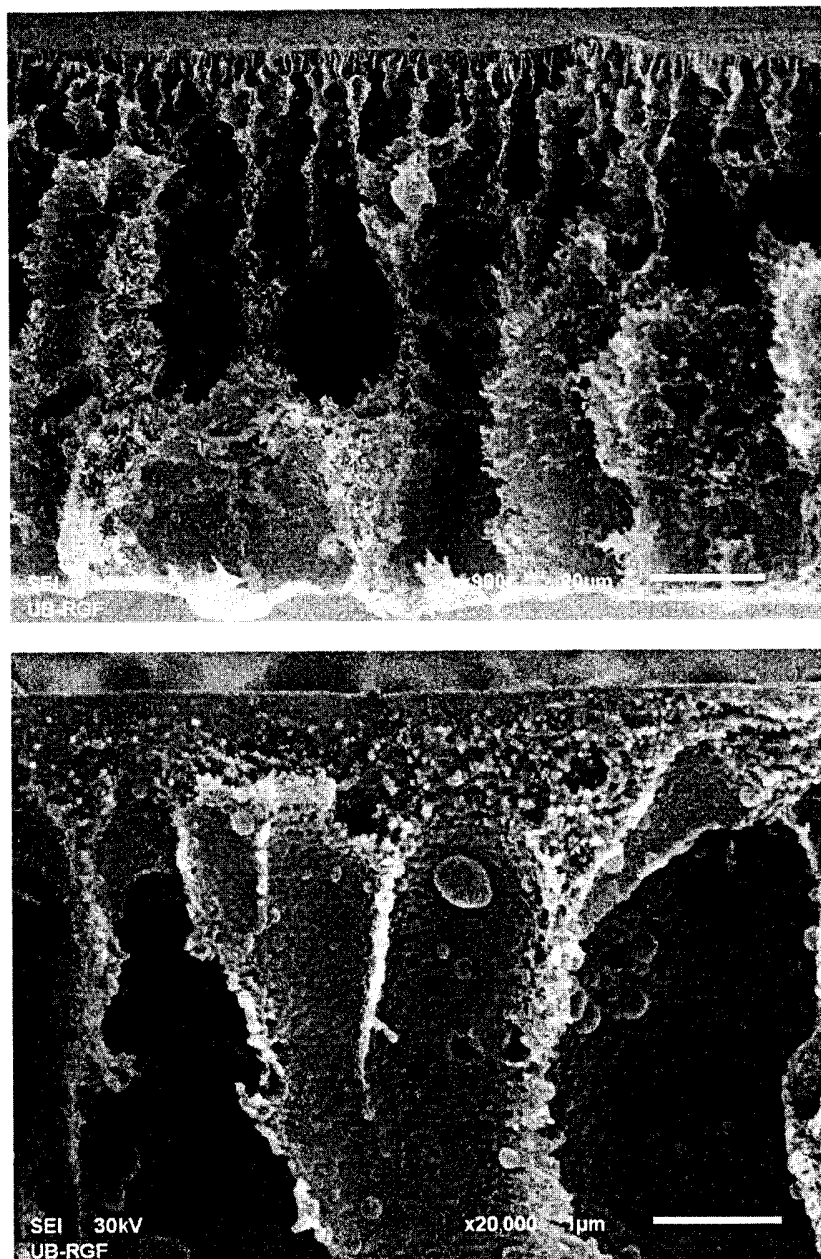
PATENTNI ZAHTEVI

1. Postupak dobijanja asimetrične porozne membrane sa epoksidnim prstenovima, naznačen time, što obuhvata sledeće korake po redosledu:
 - a) priprema homogenog rastvora za polimerizaciju koji obuhvata reaktivni monomer ili oligomer sa epoksidnim prstenovima, najmanje jedan reaktivni višefunkcionalni monomer ili oligomer koji ima funkciju umreživača, staklasti polimer koji ne sadrži fluor i zajednički rastvarač za sve komponente u tom rastvoru,
 - b) oblikovanje pomenutog rastvora u određenu formu,
 - c) izlaganje oblikovane forme izvoru zračenja u cilju polimerizacije i umrežavanja reaktivnih komponenata i formiranja gelirane oblikovane forme, i
 - d) potapanje gelirane oblikovane forme u koagulaciono kupatilo u cilju formiranja i očvršćavanja pomenute membrane.
2. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što je staklasti polimer koji ne sadrži fluor polietarsulfon ili polisulfon.
3. Postupak prema zahtevima 1 ili 2, naznačen time, što je reaktivni monomer ili oligomer sa epoksidnim prstenovima glicidil metakrilat.
4. Postupak prema bilo kom od zahteva 1 do 3, naznačen time, što pomenuti homogeni rastvor za polimerizaciju još obuhvata i jedan reaktivni monofunkcionalni monomer ili oligomer bez epoksidnih prstenova.
5. Postupak prema bilo kom od zahteva 1 do 3, naznačen time, što pomenuti homogeni rastvor za polimerizaciju još obuhvata i hidrofilni polimer koji pri potapanju u koagulaciono kupatilo može da prođe kroz faznu separaciju od pomenutog staklastog polimera koji ne sadrži fluor.
6. Asimetrična porozna membrana sa epoksidnim prstenovima, naznačena time, što obuhvata interpenetrirajuću strukturu od umreženog kopolimera sa epoksidnim prstenovima i staklastog polimera koji ne sadrži fluor, pri čemu pomenuta interpenetrirajuća struktura nastaje zračenjem homogenog rastvora za polimerizaciju koji obuhvata glicidil metakrilat, najmanje jedan višefunkcionalni monomer ili oligomer koji ima funkciju umreživača, staklasti polimer koji ne sadrži fluor i zajednički rastvarač za sve komponente u rastvoru za polimerizaciju, praćeno potapanjem u koagulaciono kupatilo.
7. Asimetrična porozna membrana prema zahtevu 6, naznačena time, što je staklasti polimer koji ne sadrži fluor polietarsulfon ili polisulfon.
8. Asimetrična porozna membrana prema zahtevu 6 ili 7, naznačena time, što pomenuti rastvor za polimerizaciju još obuhvata i jedan monofunkcionalni monomer ili oligomer bez epoksidnih prstenova, kojim se uključuju dodatne funkcionalne grupe u strukturu pomenute membrane.

Potpis podnosioca prijave

Jasna Čukarica

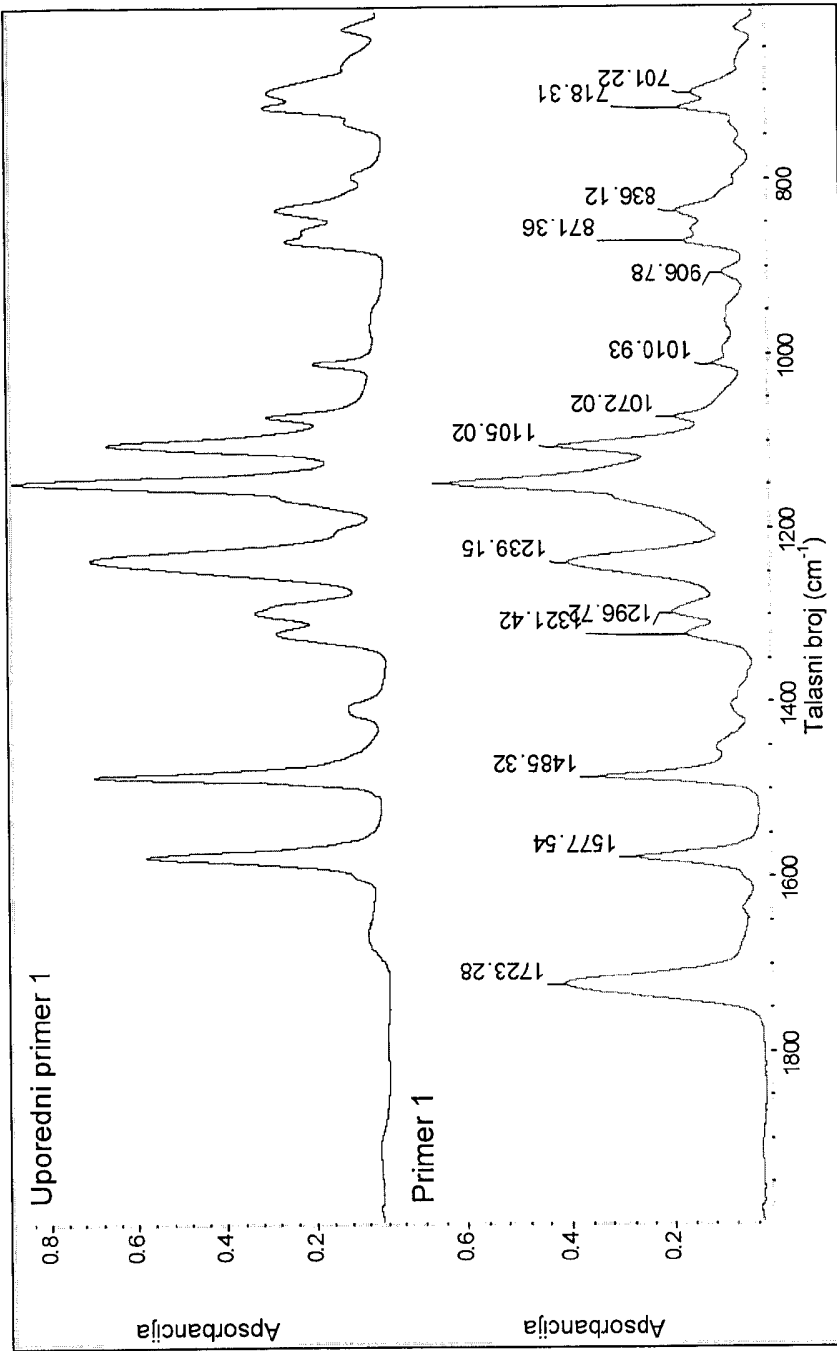
A circular official stamp of the City of Zagreb. The text "GRAD ZAGREB" is written around the perimeter. In the center, there is a coat of arms and the text "OPĆINA ZAŠTITA OKOLIŠA".



Slika 1

Potpis podnosioca prijave
Jacovica Cvetojević

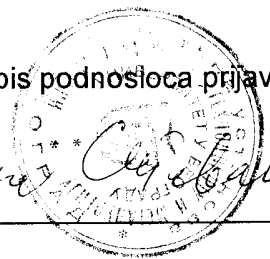
The text is accompanied by a circular official stamp from the Faculty of Mechanical Engineering, University of Zagreb. The stamp contains the text "FACULTET MEHANIČARSTVA" and "UNIVERZITET U ZAGREBU". A handwritten signature, "Jacovica Cvetojević", is written across the stamp.

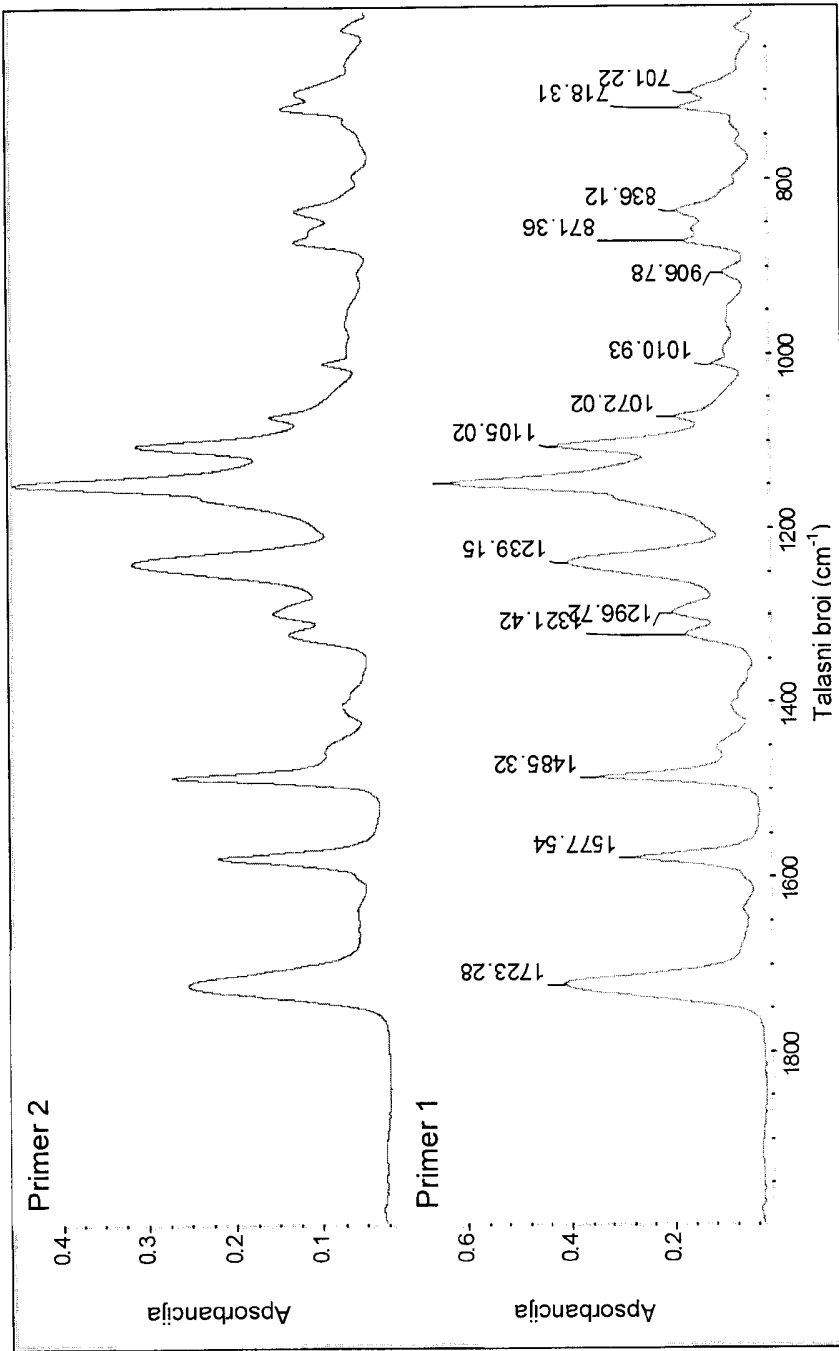


Slika 2

Potpis podnosioca prijave

Jasmina Čerkezović

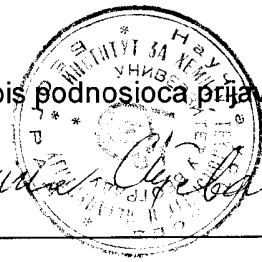


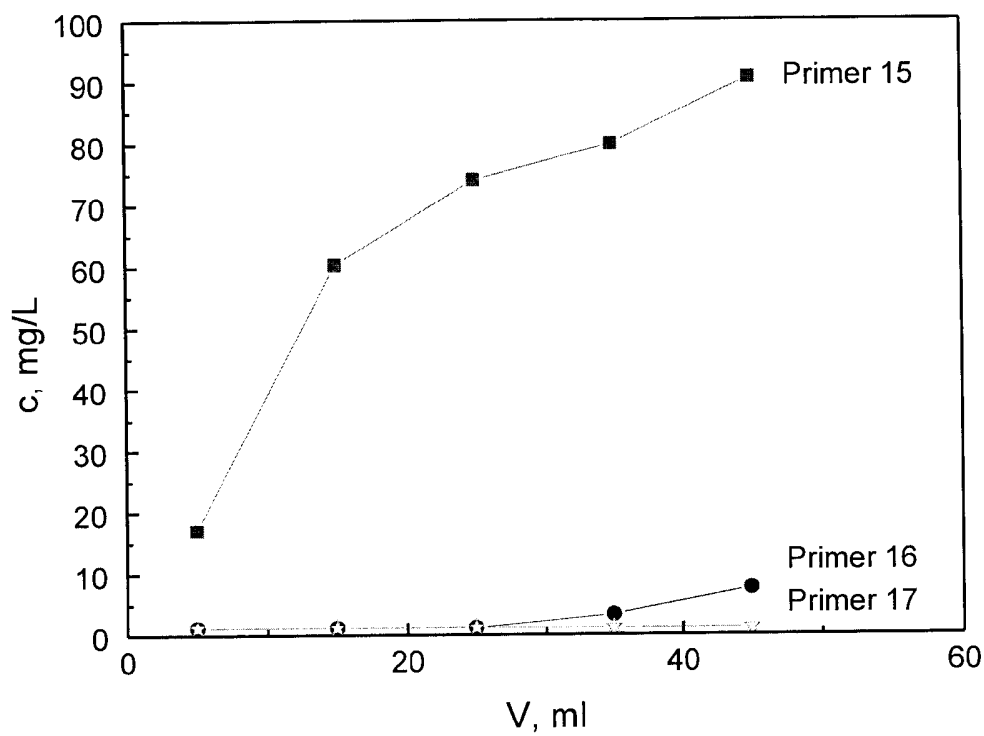


Slika 3

Potpis podnosioca prijave


Jasna Čučurović

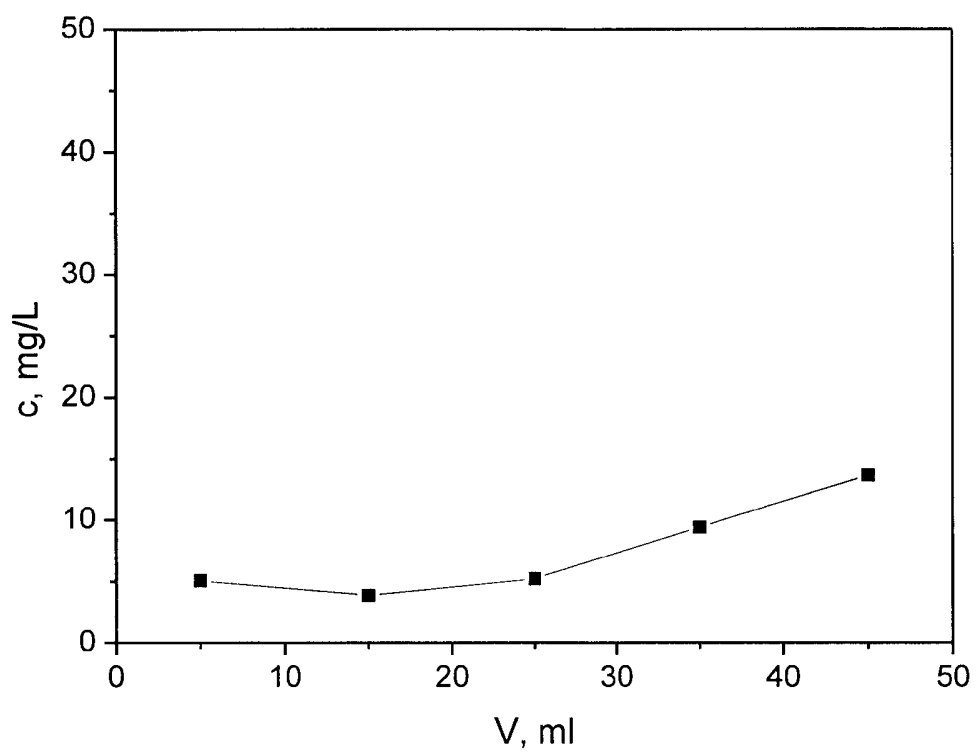




Slika 4

Potpis podnosioca prijave
Jacuna Čekurović





Slika 5

Potpis podnosioca prijave

Jacques G. G. G.

