

# Możliwości wykorzystania plazmowych technik inżynierii powierzchni do modyfikacji membran polimerowych

Joanna Kacprzyńska-Gołacka<sup>1),\*)</sup>, Anna Kowalik-Klimczak<sup>1)</sup>, Jarosław Skowroński<sup>1)</sup>, Paulina Rajewska<sup>1)</sup>, Piotr Wieciński<sup>1)</sup>, Jerzy Smolik<sup>1)</sup>

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2018.5.4](https://dx.doi.org/10.14314/polimery.2018.5.4)

**Streszczenie:** Oceniano możliwości wykorzystania plazmy niskotemperaturowej do aktywowania warstwy wierzchniej membran polimerowych oraz deponowania na nich ultracienkich warstw metalicznych. Stwierdzono, że za pomocą takich technik inżynierii powierzchni możliwa jest skuteczna modyfikacja właściwości funkcjonalnych membran polimerowych, istotnych w zastosowaniach do wysokoefektywnego oczyszczania wód i ścieków.

**Słowa kluczowe:** membrany polimerowe, plazma niskotemperaturowa, właściwości funkcjonalne.

## Possibilities of using plasma techniques of surface engineering for modification of polymer membranes

**Abstract:** The paper discusses the possibilities of using low temperature plasma in activating the surface layer of polymer membranes and depositing ultra-thin metallic layers on their surface. It has been found that the above surface engineering techniques enable effective modification of functional properties of polymer membranes, which are important in high-efficiency water and wastewater treatment.

**Keywords:** polymer membranes, low temperature plasma, functional properties.

Filtracja membranowa, a przede wszystkim filtracja z wykorzystaniem membran polimerowych, odgrywa istotną rolę w procesach realizowanych w różnych gałęziach przemysłu spożywczego [1, 2], chemicznego i farmaceutycznego [3, 4], a także w medycynie [5] oraz inżynierii środowiska [6, 7]. Ze względu na swoje niekwestionowane zalety, takie jak: prostota, elastyczność aplikacyjna, wydajność i ekonomiczność, techniki te znajdują coraz szersze zastosowanie w różnych procesach technologicznych. Wpływ na ich dynamiczny rozwój ma także postęp, jaki dokonał się w dziedzinie inżynierii chemicznej oraz inżynierii materiałowej. W procesach wytwarzania membran wykorzystuje się wiele materiałów polimerowych [8] charakteryzujących się bardzo dobrymi właściwościami fizykochemicznymi, biernością chemiczną i łatwością przetwarzania [9], a także możliwością wytwarzania subtelných struktur porowatych. Głównymi surowcami do produkcji filtracyjnych membran polimerowych są polipropylen, poliamid i polisulfon [10–13].

Istotnym ograniczeniem w stosowaniu filtracji membranowej w wielu obszarach przemysłu są koszty zwią-

zane z procesem eksploatacyjnym membran. Obecnie większość procesów filtracji dotyczy złożonych mieszanin zawierających substancje o różnym charakterze i aktywności, które mogą się osadzać zarówno na powierzchni, jak i w porach membrany, pogarszając jej wydajność filtracyjną [14]. Zjawisko to powoduje konieczność oczyszczania membran lub częstszej ich wymiany, co z kolei prowadzi do zmniejszenia efektywności oraz wzrostu kosztów filtracji. Dlatego też membrany stosowane w przemyśle powinny wykazywać właściwości antybakteryjne, katalityczne lub samooczyszczające.

Właściwości membrany można kształtować albo na etapie komponowania polimeru, albo na drodze modyfikacji powierzchniowej gotowego materiału [15]. Modyfikacja materiału polimerowego na etapie jego otrzymywania wymaga wprowadzenia istotnych zmian w procesie produkcyjnym oraz w istniejących już systemach filtracyjnych, co jest zwykle niekorzystne ekonomicznie. Natomiast modyfikacja powierzchniowa, ze względu na możliwość nadania właściwości funkcjonalnych istniejącym już na rynku w szerokiej gamie membran polimerowym, wydaje się racjonalna i ekonomicznie uzasadniona [16]. Do tego typu modyfikacji powierzchniowej membran można wykorzystać plazmowe techniki inżynierii powierzchni, których skuteczność działania potwierdzono już w procesach kształtowania funkcjonalnych właściwości elementów stosowanych w różnych gałęziach gospodarki, takich jak: biomedycyna (materiały i narzę-

<sup>1)</sup> Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy w Radomiu, ul. Kazimierza Pułaskiego 6/10, 26-600 Radom.

\*) Autor do korespondencji:

e-mail: [joanna.kacprzynska-golacka@itee.radom.pl](mailto:joanna.kacprzynska-golacka@itee.radom.pl)

dzia medyczne), elektronika (półprzewodniki amorficzne, izolacje, cienkie folie dielektryczne, membrany separacyjne w bateriach), włókiennictwo (tkaniny niepalne lub antyelektrostatyczne, tkaniny wodoodporne), optyka (powłoki antyrefleksyjne, soczewki kontaktowe, światłowodowy). Modyfikacja właściwości filtracyjnych membran może być realizowana zarówno przy użyciu plazmy gazowej (niemetalicznej), jak i plazmy metaliczno-gazowej.

Modyfikacja polimerów z wykorzystaniem plazmy może być przeprowadzona za pomocą plazmy polimerizującej lub plazmy niepolimerizującej. W wyniku modyfikacji w gazach polimerizujących, zwanej polimerizacją plazmową, na powierzchni materiału powstają warstwy nowego polimeru o grubości od kilkadziesiąt nanometrów do kilku mikrometrów. Warstwa taka tworzy się najczęściej z monomeru wprowadzanego w postaci gazowej w obszar wyładowań niepełnych. Otrzymany w ten sposób polimer ma zazwyczaj zupełnie inną budowę niż polimery uzyskane metodami konwencjonalnymi. Obecnie coraz częściej wykorzystywaną techniką jest modyfikacja plazmowa w gazach niepolimerizujących [16]. Celem takiego procesu jest obróbka wierzchniej warstwy polimeru w środowisku gazu, głównie inertnego, np. argonu, ale także tlenu, chloru, azotu itp. Powierzchnia materiału jest oczyszczana, trawiona i sieciowana. W taki sposób mogą być modyfikowane wszystkie znane polimery, a zachodzące zmiany obejmują jedynie powierzchnię i nie wpływają na strukturę polimeru w masie. Działanie plazmy nie wywołuje skutków ubocznych, typowych dla obróbki chemicznej, takich jak retencja rozpuszczalników i pęcznienie substratu [17]. Bardzo często modyfikacja plazmą stanowi etap wstępny w różnych technologiach. W wyniku właściwego doboru gazów lub zastosowania odpowiednich ich mieszanek możliwe jest nadanie modyfikowanym materiałom pożądanych cech powierzchniowych, takich jak: wytrzymałość, biokompatybilność, hydrofilowość, smarność, adhezynność, chropowatość [18]. Analiza doniesień literaturowych [16, 19] wykazała, że działanie plazmy niskotemperaturowej w materiałach polimerowych może inicjować wiele różnych procesów, spośród których należy wymienić oczyszczanie powierzchni materiału głównie ze związków małocząsteczkowych stanowiących pozostałości procesu produkcyjnego, składników dodatkowych tworzywa migrujących do warstwy wierzchniej polimeru oraz mikrozanieczyszczeń pochodzących z otoczenia. Pod wpływem działania plazmy mogą następować zmiany składu chemicznego warstwy wierzchniej materiału polimerowego, przede wszystkim na skutek utlenienia tej warstwy (powstają wówczas grupy polarne, np.: OH, COOH, COO, C=O) oraz zmiany struktury geometrycznej, przyczyniające się do poprawy właściwości adhezyjnych oraz zwilżalności powierzchni. Modyfikowanie plazmą ułatwia również szczerpienie na powierzchni materiału różnych prekursorów umożliwiających nanoszenie innych substancji. Innowacyjną metodą obróbki jest zastosowanie

środowiska plazmy metaliczno-gazowej i wytwarzanie na powierzchni, np. polimerowych membran filtracyjnych, powłok metalicznych, które następnie, w postaci wyjściowej lub chemicznie zmodyfikowanej, mogą być wzbogacane o nowe właściwości aplikacyjne. Szerokie możliwości plazmowych technologii inżynierii powierzchni w zakresie kształtowania składu chemicznego powłok, ich mikrostruktury i grubości, a także duża różnorodność metod ich osadzania, pozwalają na wytwarzanie powłok o zróżnicowanych właściwościach funkcjonalnych. W literaturze opisano liczne tak otrzymane powłoki, charakteryzujące się różnymi właściwościami funkcjonalnymi, w tym m.in.: bakterioobójczymi [20], antyrefleksyjnymi [21], superhydrofobowymi [22], przeciwwżyciowymi [23, 24]. Plazmowe technologie osadzania cienkich powłok są więc obiecującą metodą kształtowania właściwości funkcjonalnych także polimerowych membran filtracyjnych.

Celem pracy było zbadanie możliwości wykorzystania plazmowych technik inżynierii powierzchni do modyfikowania właściwości funkcjonalnych membran polimerowych, stosowanych w procesach oczyszczania wód i ścieków.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

Przedmiotem badań były mikrofiltracyjne membrany poliamidowe i polipropylenowe oraz kompozytowe membrany nanofiltracyjne zbudowane z poliamidowej warstwy naskórkowej i polisulfonowej warstwy wzmacniającej. Charakterystykę badanych membran polimerowych przedstawia tabela 1.

### Techniki modyfikacji

Właściwości membran modyfikowano z wykorzystaniem niskotemperaturowej plazmy metalicznej (metaliczno-gazowej) oraz plazmy niemetalicznej (gazowej), wytworzonych za pomocą trzech różnych technik obróbki powierzchniowej z grupy metod PVD (ang. *physical vapor deposition*). Plazmę gazową otrzymano techniką niskociśnieniowego wyładowania jarzeniowego, natomiast plazmę metaliczno-gazową – techniką reaktywnego odparowania łukiem elektrycznym oraz techniką rozpylania magnetronowego. Procesy aktywacji z wykorzystaniem wyładowania jarzeniowego w gazie obojętnym, jak również procesy odparowania łukowego oraz rozpylania magnetronowego przeprowadzono na stanowisku Standard 3, zaprojektowanym i wyprodukowanym w Instytucie Technologii Eksploatacji – PIB w Radomiu (ITeE-PIB) [25].

W toku badań zrealizowano serię procesów aktywacji powierzchni w plazmie gazowej z zastosowaniem różnej atmosfery roboczej: argon (100 %) oraz argon + tlen (90 % Ar + 10 % O<sub>2</sub>, 80 % Ar + 20 % O<sub>2</sub>, 60 % Ar + 40 % O<sub>2</sub>).

T a b e l a 1. Właściwości badanych membran polimerowych

T a b l e 1. Properties of the membranes used in experiments

Materiał	Typ	Struktura	Producent	Wymiar porów, $\mu\text{m}$ lub GMM, g/mol	Kształt i wymiar próbki
Poliamid (PA)	MF	Symetryczna	GVC	0,22 $\mu\text{m}$	Dysk, $\phi$ 47 mm
Polipropylen (PP)	MF	Symetryczna	Membrana GmbH	0,20 $\mu\text{m}$	Kapilara, dł. 120 mm, $\phi_{\text{zewn}}$ : 2,6 mm, $\phi_{\text{wewn}}$ : 1,8 mm
Poliamid/polisulfon (PA/PSU)	NF	Kompozytowa	TriSep	~ 150 g/mol	Arkusz, 140 × 190 mm

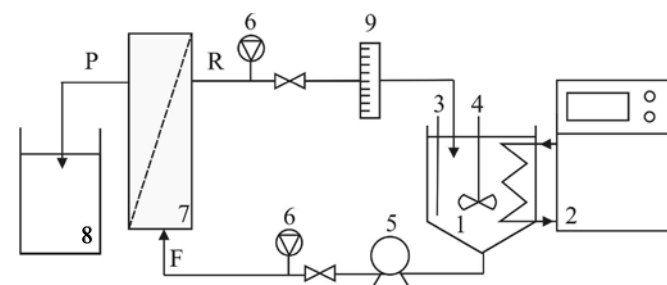
MF – mikrofiltracja, NF – nanofiltracja, GMM – graniczna masa molowa.

MF – microfiltration, NF – nanofiltration, GMM – molar mass cut-off.

Czas modyfikacji membran w plazmie niemetalicznej mieścił się w przedziale 0,5–2,0 min. Procesy modyfikacji za pomocą plazmy metaliczno-gazowej obejmowały wytworzenie na powierzchni membran dwóch różnych powłok metalicznych na bazie chromu i tytanu oraz powłok na bazie azotków tych metali przy użyciu różnych metod osadzania: odparowania łukiem elektrycznym (Arc-PVD) i rozpylania magnetronowego (MS-PVD). Procesy wytwarzania powłok metalicznych prowadzono w gazie obojętnym (argon), a procesy wytwarzania powłok azotków – w gazie reaktywnym (azot). Czas modyfikacji mieścił się w zakresie 1–5 min. Podczas modyfikacji plazmą metaliczno-gazową nie polaryzowano podłoża membran, aby uniknąć nagłego wzrostu temperatury, który mógłby się przyczynić do uszkodzenia polimeru.

## Metody badań

Po zakończeniu procesów modyfikacji plazmą właściwości membran porównano z właściwościami materiałów niemodyfikowanych (natywnych). Ocenie poddano strumień permeatu, zwilżalność rozpuszczalnikiem polarnym oraz konduktywność.



Rys. 1. Schemat laboratoryjnej instalacji membranowej: 1 – zbiornik nadawy/retentatu, 2 – termostat, 3 – termometr, 4 – mieszańdo, 5 – pompa, 6 – manometr, 7 – moduł membranowy, 8 – zbiornik permeatu, 9 – rotametr, P – permeat, F – nadawa, R – retentat

Fig. 1. Schematic of membrane laboratory plant: 1 – feed/retentate tank, 2 – thermostat, 3 – thermometer, 4 – mixer, 5 – pump, 6 – manometer, 7 – membrane module, 8 – permeate tank, 9 – rotameter, P – permeate, F – feed, R – retentate

– Strumień permeatu wyznaczano metodą pomiaru czasu potrzebnego do przefiltrowania wody demineralizowanej (100 cm<sup>3</sup>) przez czynną powierzchnię membran: mikrofiltracyjnej (8 cm<sup>2</sup>) i nanofiltracyjnej (140 cm<sup>2</sup>), z zastosowaniem ciśnienia transmembranowego wynoszącego, odpowiednio, 50 i 1400 kPa. Badania membran mikrofiltracyjnych prowadzono w laboratoryjnym zestawie do wstępnego oczyszczania roztworów wodnych, składającym się z pompy oraz filtra umieszczonego w obudowie. Z kolei membrany nanofiltracyjne badano z zastosowaniem laboratoryjnej instalacji membranowej (rys. 1).

– Konduktywność membran wyznaczano metodą dwupunktowego pomiaru rezystancji stałego odcinka materiału filtracyjnego (40 mm) za pomocą cyfrowego multimetru laboratoryjnego FLUKE 233.

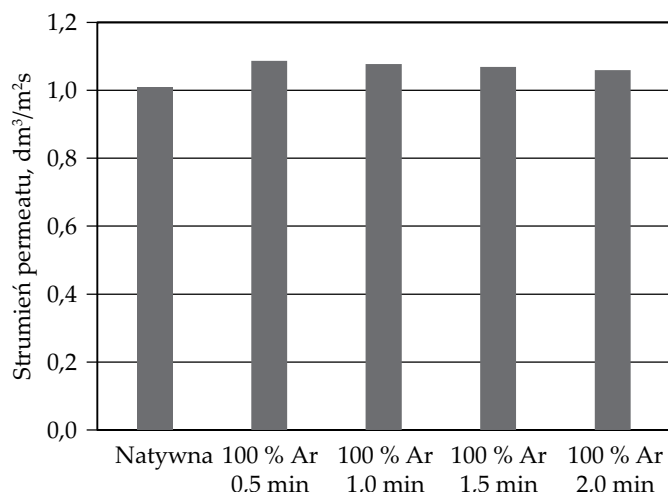
– Zwilżalność materiału rozpuszczalnikiem polarnym oceniano na podstawie wartości mierzonego kąta zwilżania, wyznaczonego w zależności od postaci próbki, metodą leżącej kropli (membrany płaskie, objętość kropli 2  $\mu\text{l}$ , tensjometr konstrukcji ITeE-PIB) lub metodą Wilhelmy'ego (membrany kapilarne, tensjometr Kruss K121).

– Do analizy powierzchni membran wykorzystano skaningowy mikroskop elektronowy Hitachi TM 3000 typu *table-top* z serii TM, wyposażony w detektor elektronów wstecznie rozproszonych BSE. Przed analizą mikroskopową powierzchnię próbek nieprzewodzących napyłono warstwą złota o grubości ok. 20 nm.

## WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

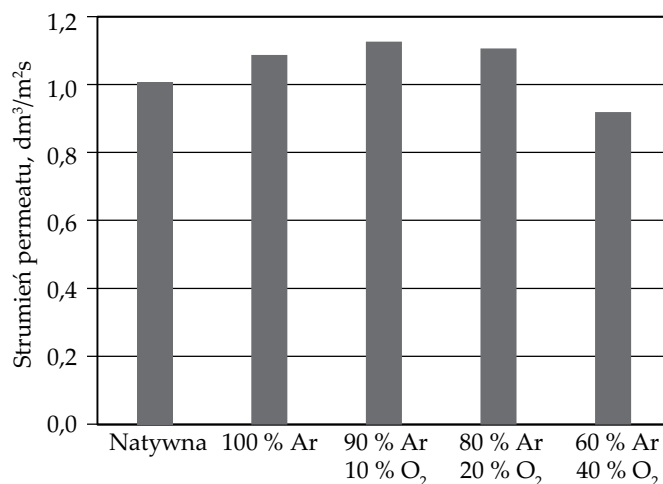
### Kształtowanie właściwości funkcjonalnych polimerowych membran filtracyjnych z wykorzystaniem plazmy gazowej

W wyniku modyfikacji badanych materiałów polimerowych w środowisku plazmy gazowej, w tym plazmy argonowej (rys. 2) lub plazmy argonowo-tlenowej (rys. 3) stwierdzono zmiany właściwości filtracyjnych membran. Wykazano, że już po 0,5 min plazmowej obróbce w atmosferze argonu zwiększa się strumień permeatu (ok. 8 %) uzyskany w procesie mikrofiltracji wody demineralizowanej (rys. 2). W wypadku membrany poddanej plazmowej obróbce w atmosferze mieszaniny składającej



Rys. 2. Wpływ czasu obróbki membran poliamidowych w atmosferze argonu na strumień permeatu uzyskany podczas mikrofiltracji wody demineralizowanej

Fig. 2. Effect of time of argon plasma activation of polyamide membranes on the permeate flux obtained during microfiltration of demineralized water



Rys. 3. Wpływ zawartości tlenu w atmosferze procesowej plazmowej obróbki membran poliamidowych prowadzonej przez 0,5 min na strumień permeatu uzyskany podczas mikrofiltracji wody demineralizowanej

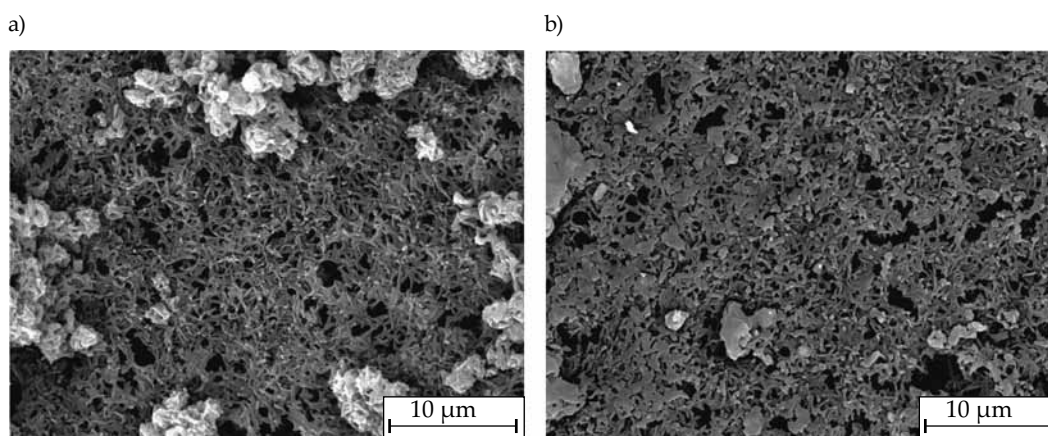
Fig. 3. Effect of oxygen content in process atmosphere of plasma activation of polyamide membranes carried out for 0.5 min on the permeate flux obtained during microfiltration of demineralized water

się w 90 % z Ar i 10 % z O<sub>2</sub> (rys. 3) strumień permeatu był większy o ok. 12 % od strumienia permeatu uzyskanego podczas mikrofiltracji wody demineralizowanej przy użyciu membrany natywnej.

Zaobserwowane zmiany mogą być spowodowane modyfikacją struktury powierzchni polimeru pod wpływem oddziaływania plazmy gazowej. Jednak w wypadku badanych membran poliamidowych zmiany te są nieznaczne. Obserwowane, subtelne różnice w obrazach mikroskopowych (rys. 4 i 5) są najprawdopodobniej efektem działania na powierzchnię polimeru wysokoenergetycznych składników plazmy, takich jak wolne rodniki, jony i cząstki subatomowe. Zmniejszenie liczebności pasm materiału polimerowego, a jednocześnie ich

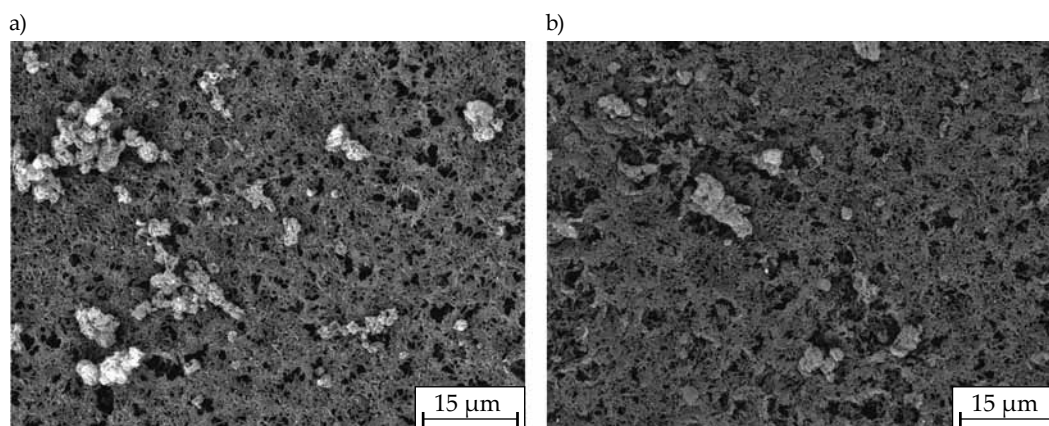
poszerzenie, może być skutkiem zarówno sieciowania łańcuchów polimeru na powierzchni membrany, jak i lokalnego wzrostu temperatury w zakresie bliskim temperaturze mięknienia polimeru. Na podstawie analizy powierzchni próbek nie stwierdzono jednak negatywnego zjawiska zamykania porów membrany, co w połączeniu z faktem, że modyfikacja ma charakter powierzchniowy, tłumaczy jej niewielki wpływ na funkcjonalność membrany i podstawowe parametry filtracyjne.

Oddziaływanie plazmą niemetaliczną w atmosferze argonu lub jego mieszaniny z tlenem (10, 20 i 40 % domieszki tlenu) zastosowano do zmodyfikowania powierzchni kapilarnych membran mikrofiltracyjnych wykonanych z polipropylenu (PP). Celem było wprowadzenie



Rys. 4. Powierzchnia membrany poliamidowej: a) przed, b) po plazmowej obróbce w atmosferze argonu w ciągu 2 min

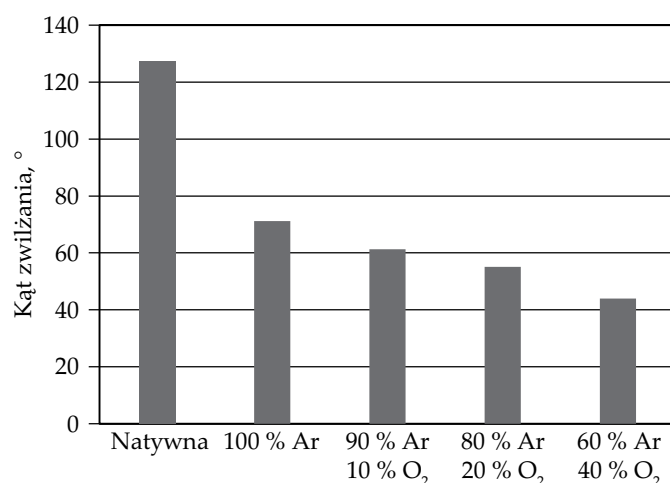
Fig. 4. Surface of polyamide membrane before (a) and after argon plasma activation for 2 minutes (b)



Rys. 5. Powierzchnia membrany poliamidowej: a) przed, b) po plazmowej obróbce w atmosferze składającej się z 60 % Ar i 40 % O<sub>2</sub>  
 Fig. 5. Surface of polyamide membrane before (a) and after plasma activation with atmosphere consisting of the mixture of 60 % Ar and 40 % O<sub>2</sub> (b)

nie na powierzchnię polimeru tlenowych organicznych grup funkcyjnych, których obecność powodowała zmianę energii powierzchniowej materiału, a w konsekwencji zmniejszenie kąta zwilżania rozpuszczalnikiem polarnym (wodą). W wyniku przeprowadzonej modyfikacji otrzymano materiały cechujące się zróżnicowanym poziomem zwilżalności powierzchni (rys. 6).

Zaobserwowano, że działanie plazmy w atmosferze zawierającej tlen jest skuteczniejsze niż w atmosferze beztlenowej, a zachodzące zmiany są proporcjonalne do procentowego udziału tlenu. W wyniku modyfikacji w obecności 40 % tlenu otrzymany materiał wykazywał mniejszy kąt zwilżania wodą (blisko trzykrotnie) niż materiał niemodyfikowany (membrana natywna), a także niż materiał modyfikowany plazmą argonową (rys. 6).



Rys. 6. Wpływ zawartości tlenu w atmosferze procesowej plazmowej obróbki prowadzonej przez 0,5 min na zwilżalność powierzchni membrany polipropylenowej

Fig. 6. Effect of oxygen content in process atmosphere of plasma activation for 0.5 minute on the surface wettability of polypropylene membrane

Warto podkreślić, że wbrew doniesieniom o agresywnym charakterze plazmy tlenowej [16], nie zaobserwowano w mikro- i makroskopowej morfologii badanych próbek materiału niekorzystnych skutków modyfikacji. Natomiast zarejestrowane korzystne zmiany świadczą o dużym potencjalnie aplikacyjnym takiej metody obróbki powierzchni.

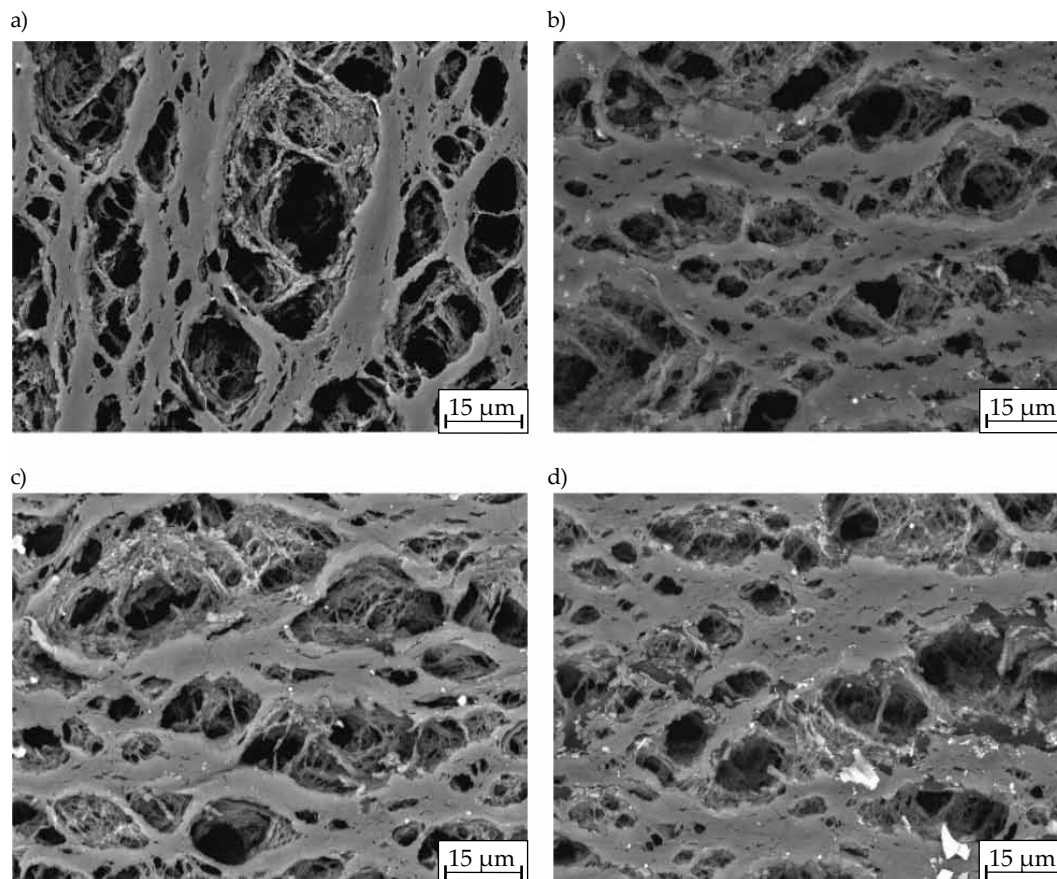
#### Kształtowanie właściwości funkcjonalnych polimerowych membran filtracyjnych z wykorzystaniem plazmy metalicznej

Wyniki badań potwierdziły możliwość wytworzenia na powierzchni polipropylenowej membrany mikrofiltracyjnej ultracienkiej powłoki metalicznej, niezaburzającej właściwości filtracyjnych. Membrany modyfikowano, osadzając na ich powierzchni cienkie powłoki chromu lub tytanu, z wykorzystaniem techniki odparowania łukiem elektrycznym. Na podstawie obserwacji mikroskopowych modyfikowanych membran (rys. 7) nie stwierdzono istotnych zmian w strukturze polimeru, a także w wymiarach i rozmieszczeniu porów.

Badania szybkości przepływu wody przez membrany modyfikowane za pomocą plazmy metalicznej wykazały nieznaczne zmniejszenie strumienia permeatu w odniesieniu do wartości odpowiadającej membranie natywnej (rys. 8), co świadczy o tym, że właściwości filtracyjne tych membran się nie pogorszyły.

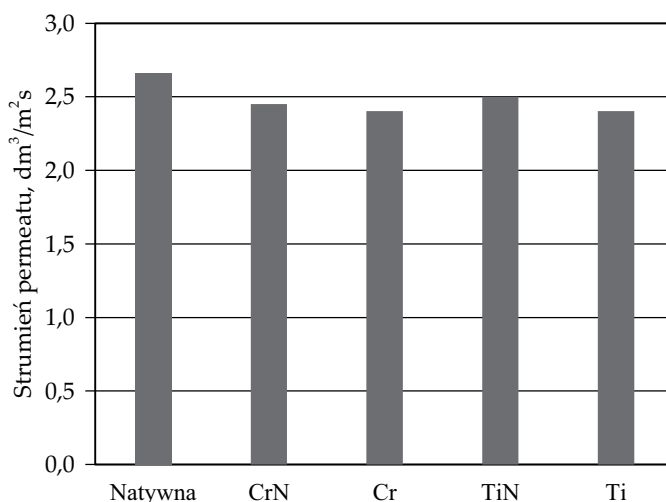
Wykazano, że odpowiedni dobór sposobu modyfikacji i warunków jej prowadzenia pozwala na zmianę właściwości powierzchniowych, nie tylko polimerowych membran mikrofiltracyjnych, ale także kompozytowych membran nanofiltracyjnych (rys. 9). Modyfikacja poliamidowej powierzchni nanofiltracyjnej membrany kompozytowej w wyniku osadzenia cienkiej powłoki Ti, wytworzonej z zastosowaniem różnych technik plazmowych, zmienia jej kąt zwilżania wodą (rys. 9). Różnice wartości kąta zwilżania wodą membrany polimerowej,





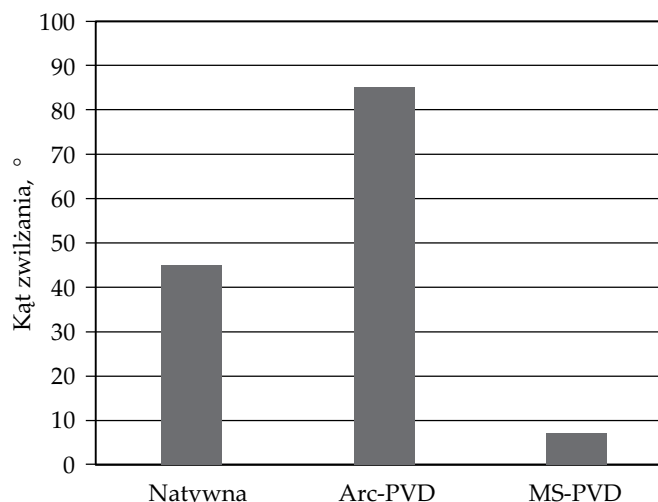
Rys. 7. Struktura membrany polipropylenowej: a) przed, b, c, d) po obróbce w plazmie metalicznej prowadzonej przez 5 min: b) Cr, c) Ti, d) TiN

Fig. 7. Structure of polypropylene membrane before (a) and after processing in metallic plasma carried out for 5 min: b) Cr, c) Ti, d) TiN



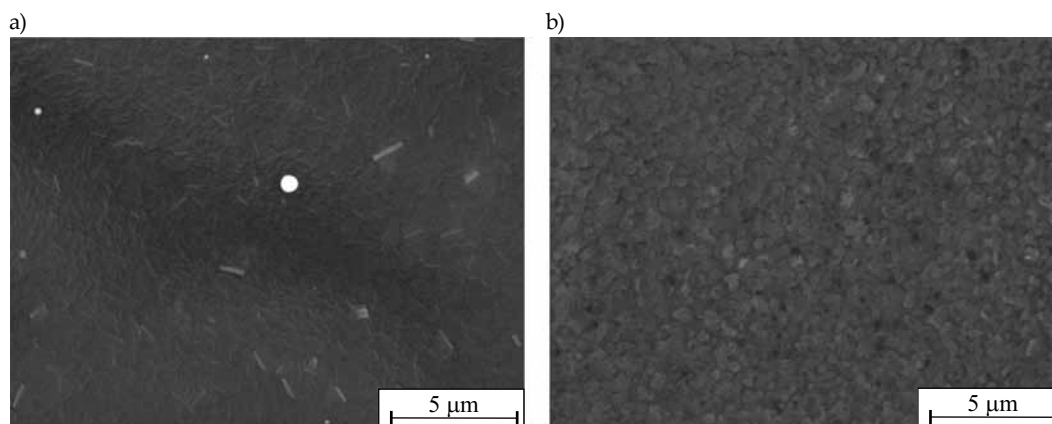
Rys. 8. Strumienie permeatu uzyskane podczas filtracji wody za pomocą membran polipropylenowych modyfikowanych plazmą metaliczną przez 5 min metodą odparowania łukiem elektrycznym (Arc-PVD)

Fig. 8. Permeate fluxes obtained during the filtration of water with polypropylene membranes modified by metallic plasma using arc evaporation technique (Arc-PVD) for 5 minutes



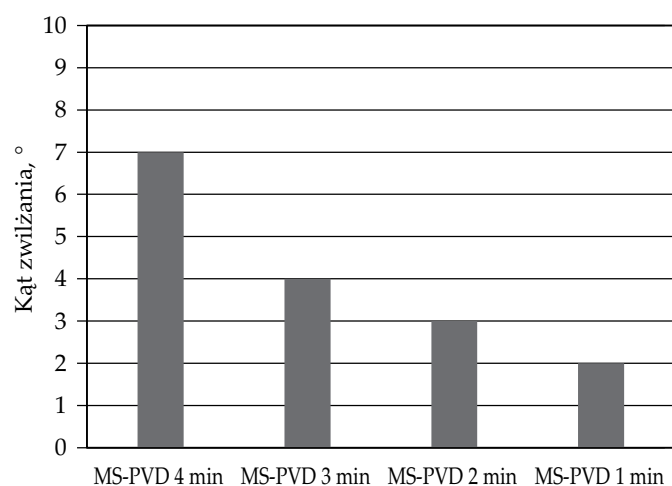
Rys. 9. Wartości kąta zwilżania wodą powierzchni membrany kompozytowej przed i po obróbce w plazmie metalicznej metodą odparowania łukiem elektrycznym (Arc-PVD) oraz metodą magnetronowego rozpylania (MS-PVD)

Fig. 9. Water contact angles of composite membrane surface before and after metallic plasma treatment using arc evaporation (Arc-PVD) and magnetron sputtering (MS-PVD) techniques



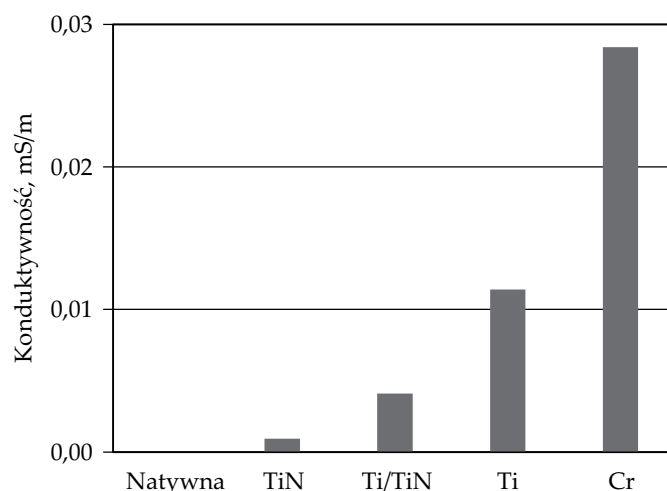
Rys. 10. Powierzchnia membrany kompozytowej po obróbce plazmą metaliczną metodą: a) odparowania łukiem elektrycznym (Arc-PVD), b) magnetonowego rozpylania (MS-PVD)

Fig. 10. Surface of composite membrane after: a) metallic plasma treatment using arc evaporation (Arc-PVD), b) magnetron sputtering (MS-PVD) techniques



Rys. 11. Wpływ czasu modyfikacji plazmą metaliczną metodą magnetonowego rozpylania (MS-PVD) na zwilżalność powierzchni membran kompozytowych

Fig. 11. Effect of metallic plasma modification time by magnetron sputtering method (MS-PVD) on the wettability of composite membrane surface



Rys. 12. Konduktywność membrany niemodyfikowanej (natywnej) oraz membran modyfikowanych plazmą metaliczną techniką odparowania łukiem elektrycznym (Arc-PVD) w ciągu 5 min

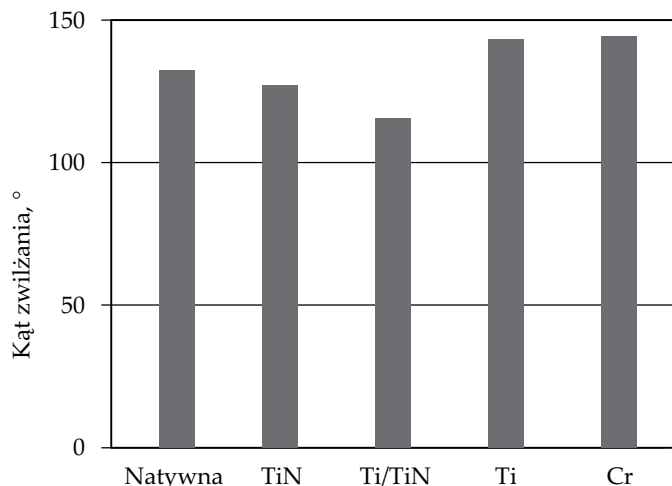
Fig. 12. Conductivity of native polypropylene membrane and membranes modified using plasma treatment by arc evaporation technique (Arc-PVD) carried out for 5 minutes

aktywowanej z wykorzystaniem dwóch różnych technik (Arc-PVD lub MS-PVD), mogą być związane ze zmianami w mikrostrukturze wytworzonych powłok [26–28]. Powłoki otrzymane techniką odparowania łukiem elektrycznym charakteryzują się niejednorodną strukturą o dużym udziale fazy mikrokropelkowej oraz rozbudowaną topografią powierzchni (rys. 10a). Natomiast techniką rozpylania magnetonowego uzyskuje się powłoki metaliczne o bardzo jednorodnej strukturze (rys. 10b).

Wykazano również istotny wpływ czasu modyfikacji membrany kompozytowej metodą rozpylania magnetonowego na poprawę hydrofilowości jej powierzchni (rys. 11).

Zastosowanie technik inżynierii powierzchni do modyfikacji polimerowych membran filtracyjnych pozwala nie tylko na kształtowanie ich właściwości powierzchniowych, ale także na nadawanie im nowych właściwości funkcjonalnych. Zaobserwowano wyraźne różnice konduktywności (rys. 12) oraz wartości kątów zwilżania wodą (rys. 13) membrany natywnej i membran polipropylenowych pokrytych ultracienkimi powłokami metali lub azotków tych metali.

Przykładowe zdjęcie przekroju poprzecznego polipropylenowej membrany pokrytej warstwą tytanu przedstawia rys. 14.



Rys. 13. Wartości kąta zwilżania wodą powierzchni membrany polipropylenowej przed obróbką plazmą metaliczną metodą odparowania łukiem elektrycznym (Arc-PVD) i po niej

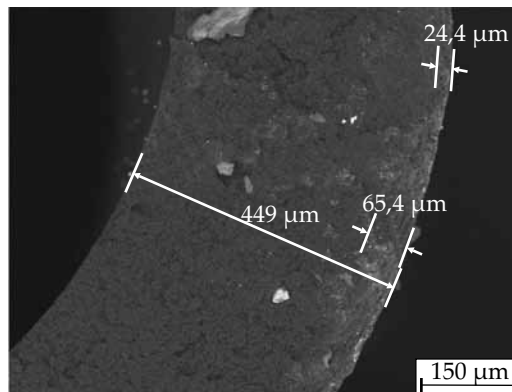
Fig. 13. Water contact angle of polypropylene membrane surface before and after metallic plasma treatment by arc evaporation technique (Arc-PVD)

## PODSUMOWANIE

Uzyskane wyniki badań wskazują na potencjał aplikacyjny plazmowych technik inżynierii powierzchni w zakresie kształtowania właściwości polimerów syntetycznych, w tym również materiałów filtracyjnych. Oddziaływanie na powierzchnię materiału membrany plazmy gazowej wpłynęło na zwiększenie jej zwilżalności, jak również chemicznej reaktywności, a tym samym podatności na dalszą modyfikację. Natomiast wytwarzane w procesie obróbki plazmą metaliczną na powierzchni polimeru warstwy metaliczne korzystnie wpłynęły na zwilżalność materiałów, co poszerza obszar ich możliwych zastosowań. Przewodność elektryczna nadana membranom zmodyfikowanym powłoką metaliczną stanowi także ich nową, unikatową cechę.

Otrzymane membrany polimerowe o zmodyfikowanych właściwościach powierzchniowych wykazują wysoki potencjał do chemicznej modyfikacji, prowadzonej w celu nadania powierzchni cech materiałów katalitycznych i przeciwbakteryjnych. Szczególnie ważne jest to, że wykorzystane techniki umożliwiają modyfikowanie materiału wyjściowego w postaci dostępnych na rynku produktów komercyjnych, bez konieczności wprowadzania istotnych zmian w dotychczas używanych instalacjach.

Niniejszą pracę sfinansowano ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju w Polsce w ramach realizacji projektu LIDER VII „Multifunkcyjne membrany polimerowe modyfikowane z wykorzystaniem hybrydowych technologii inżynierii powierzchni”, nr projektu LIDER/31/0092/L-7/15/NCBR/2016.



Rys. 14. Przekrój poprzeczny pokrytej warstwą tytanu membrany polipropylenowej poddanej obróbce plazmowej prowadzonej przez 5 min techniką odparowania łukiem elektrycznym (Arc-PVD)

Fig. 14. Cross-section of polypropylene membrane coated with a titanium layer subjected to plasma treatment by arc evaporation technique (Arc-PVD) carried out for 5 minutes

## LITERATURA

- [1] Smithers G.F.: *International Dairy Journal* **2015**, 48, 2. <http://dx.doi.org/10.1016/j.idairyj.2015.01.011>
- [2] Malik A., Kour H., Bhat A. i in.: *International Journal of Processing and Post Harvest Technology* **2014**, 5, 92.
- [3] Gutmann B., Cantillo D., Kappe C.O.: *Angewandte Chemie* **2015**, 54, 6688. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201409318>
- [4] Cheng X.Q., Liu Y., Guo Z., Shao L.: *Journal of Membrane Science* **2015**, 493, 156. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2015.06.048>
- [5] Nicolson G.L.: *International Journal of Clinical Medicine* **2016**, 7, 133. <http://dx.doi.org/10.4236/ijcm.2016.72015>
- [6] Brunetti A., Macedonio F., Barbieri G., Drioli E.: *Environmental Engineering Research* **2015**, 20, 307. <http://dx.doi.org/10.4491/eer.2015.074>
- [7] Secondes M.F.N., Naddeo V., Belgiorno V., Ballesteros Jr F.: *Journal of Hazardous Materials* **2014**, 264, 342. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.11.039>
- [8] Zinadini S., Zinatizadeh A.A., Rahimi M. i in.: *Journal of Membrane Science* **2014**, 453, 292. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2013.10.070>
- [9] Wang L.K., Chen J.P., Hung Y.T., Shammass N.K.: "Handbook of Environmental Engineering", 2013, str. 13.
- [10] Lee K.P., Arnot T.C., Mattia D.: *Journal of Membrane Science* **2011**, 370, 1. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2010.12.036>
- [11] Ghosh A.K., Hoek E.M.V.: *Journal of Membrane Science* **2009**, 336, 140. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2009.03.024>



- [12] Gahleitner M., Kretzschmar B., Pospiech D. i in.: *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 100, 283.  
<http://dx.doi.org/10.1002/app.23102>
- [13] Kowalik-Klimczak A., Bednarska A., Grądkowski M., Gierycz P.: *Polimery* **2016**, 61, 339.  
<http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.339>
- [14] Hausmann A., Sanciolo P., Vasiljevic T. i in.: *Journal of Membrane Science* **2013**, 442, 149.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.03.057>
- [15] Slepickova Kasalkova N., Slepicka P., Kolska Z., Svorcik V.: "Wetting and Wettability" (red. Aliofkhazraei M.), Chapter 12, 2015.  
<http://dx.doi.org/10.5772/60824>
- [16] Bryjak M., Gancarz I., Smolińska K.: *Advances in Colloid and Interface Science* **2010**, 161, 2.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2010.09.004>
- [17] Chan C.M., Ko T.M., Hiraoka H.: *Surface Science Reports* **1996**, 24, 1.  
[http://dx.doi.org/10.1016/0167-5729\(96\)80003-3](http://dx.doi.org/10.1016/0167-5729(96)80003-3)
- [18] Wavhal D.S., Fisher E.R.: *Langmuir* **2003**, 19, 79.  
<http://dx.doi.org/10.1021/la020653o>
- [19] Żenkiewicz M., Rytlewski P., Malinowski R.: *Polimery* **2011**, 56, 185.
- [20] Wang R., He X., Gao Y. i in.: *Materials Science and Engineering C* **2017**, 75, 7.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2017.02.036>
- [21] Višniakov J., Janulevičius A., Maneikis A. i in.: *Thin Solid Films* **2017**, 628, 190.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2017.03.041>
- [22] Sharifi N., Pugh M., Moreau C., Dalatabadi A.: *Surface and Coatings Technology* **2016**, 289, 29.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.01.029>
- [23] Maurer C., Schulz U.: *Wear* **2014**, 317, 246.  
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2014.05.016>
- [24] Maurer C., Schulz U.: *Wear* **2013**, 302, 937.  
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2013.01.045>
- [25] Mazurkiewicz A., Smolik J.: „Zaawansowane technologie inżynierii powierzchni wspomagające procesy eksploatacji i wytwarzania”, Wydawnictwo Naukowe Instytutu Technologii Eksploatacji PIB, 2015.
- [26] Rydzewski M., Kacprzyńska-Gołacka J., Słomka Z. i in.: *Maintenance Problems* **2016**, 4, 53.
- [27] Kacprzyńska-Gołacka J., Mazurkiewicz A., Smolik J.: *Inżynieria Materiałowa* **2014**, 3, 1.
- [28] Kacprzyńska-Gołacka J., Słomka Z., Czajka P. i in.: *Maintenance Problems* **2016**, 4, 31.

Otrzymano 31 VIII 2017 r.