

# Analiza polimerowych membran nanofiltracyjnych za pomocą nowoczesnych technik badawczych

Anna Kowalik-Klimczak<sup>1), \*)</sup>, Anita Bednarska<sup>2)</sup>, Marian Grądkowski<sup>2)</sup>, Paweł Gierycz<sup>1)</sup>

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.339](https://doi.org/10.14314/polimery.2016.339)

**Streszczenie:** Za pomocą nowoczesnych technik analizy powierzchni, takich jak: pomiary potencjału zeta, skaningowa mikroskopia elektronowa, mikroskopia sił atomowych oraz rentgenowska spektroskopia fotoelektronów, zbadano dwa rodzaje membran polimerowych przeznaczonych do nanofiltracji. Stwierdzono, że ww. techniki analityczne umożliwiają komplementarne określenie właściwości fizykochemicznych powierzchni polimerowych membran nanofiltracyjnych, a tym samym ułatwiają dobór membrany do określonego zastosowania

**Słowa kluczowe:** polimerowe membrany nanofiltracyjne, analiza powierzchni, potencjał zeta, skaningowa mikroskopia elektronowa, mikroskopia sił atomowych, rentgenowska spektroskopia fotoelektronów.

## Analysis of polymeric nanofiltration membranes by modern techniques

**Abstract:** In the paper, two types of nanofiltration polymeric membranes are examined using modern techniques including zeta potential measurement, scanning electron microscopy, atomic force microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. The authors argue that the presented techniques are suitable for the complementary determination of physicochemical properties of polymeric nanofiltration membranes and consequently give information necessary for the proper selection of a membrane for a particular application.

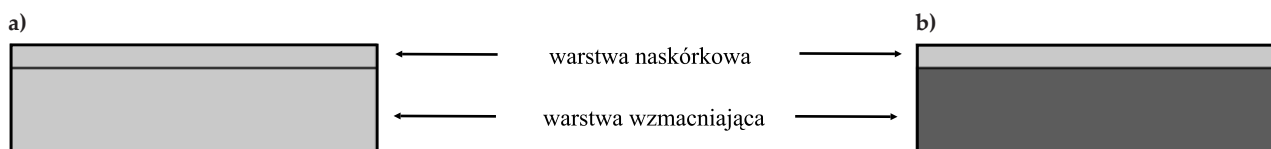
**Keywords:** nanofiltration polymeric membranes, surface modern research techniques, zeta potential, scanning electron microscopy, atomic force microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy.

Nanofiltrację (NF) zalicza się do grupy najnowszych ciśnieniowych technik membranowych. Pozwala ona na zatrzymywanie cząsteczek o masach molowych przekraczających 200 g/mol, którym odpowiadają wymiary rzędu 10 Å [1, 2]. W procesie nanofiltracji wykorzystuje się przede wszystkim polimerowe membrany asymetryczne [2–4]. Pod względem ich struktury oraz morfologii wyróżnia się integralnie asymetryczne – czyli zbudowane z jednego polimeru (rys. 1a) – lub złożone asymetryczne – tzn. wytworzone z różnych polimerów – nazywane są wówczas membranami asymetrycznymi kompozytowymi (rys. 1b).

Obecnie w procesie nanofiltracji najczęściej stosuje się asymetryczne membrany kompozytowe. O ich właściwo-

ściach separacyjnych decyduje warstwa naskórkowa. Jej niewielka grubość umożliwia uzyskanie dużej przepuszczalności hydraulicznej, zwartość natomiast decyduje o selektywności [5, 6].

Nanofiltracja z powodzeniem jest wykorzystywana w uzdatnianiu wód powierzchniowych i podziemnych, przede wszystkim do ich zmiękczenia [2, 7], zmniejszania stężenia soli i usuwania małowymiarowych związków organicznych [8, 9], a także w oczyszczaniu ścieków przemysłowych, obejmującym wydzielanie jonów metali [10, 11], oddzielanie jonów wielo- od jednowartościowych [12] oraz usuwanie barwników [13, 14]. Zastosowanie procesu nanofiltracji do separacji wybranych składników układów ciekłych jest uwarunkowane przede wszystkim



Rys. 1. Budowa polimerowej membrany nanofiltracyjnej asymetrycznej: a) integralna, b) kompozytowa

Fig. 1. Construction of polymeric asymmetric nanofiltration membrane: a) integral, b) composite

<sup>1)</sup> Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, ul. Ludwika Waryńskiego 1, 00-645 Warszawa.

<sup>2)</sup> Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy w Radomiu, ul. Kazimierza Pułaskiego 6/10, 26-600 Radom.

\*) Autor do korespondencji; e-mail: [a.kowalik@ichip.pw.edu.pl](mailto:a.kowalik@ichip.pw.edu.pl)

doborem membrany charakteryzującej się odpowiednimi właściwościami fizykochemicznymi.

Celem pracy było zbadanie morfologii warstwy naskórkowej nanofiltrycyjnych kompozytowych membran polimerowych za pomocą nowoczesnych technik analizy właściwości powierzchni, takich jak: pomiary elektrokinetyczne, skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), mikroskopia sił atomowych (AFM) i rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS).

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

Badaniom poddano dwa rodzaje płaskich, nanofiltrycyjnych, kompozytowych membran cienkowarstwowych serii DL i HL firmy GE Osmonics o podobnym przeznaczeniu. Membrany te wytypowano ze względu na ich zbliżone właściwości fizykochemiczne i filtracyjne (tabela 1), po uwzględnieniu wyników wcześniejszych badań [15]. Wspólną cechą badanych membran jest ich warstwa naskórkowa wykonana z poli(amidu piperazyny) [16, 17], dzięki czemu na jej powierzchni są obecne zarówno grupy karboksylowe, jak i aminowe. Membrany serii DL i HL zatrzymują jony dwuwartościowe, natomiast przenikalność jonów jednowartościowych jest zależna od ich stężenia i składu nadawy [5, 15]. Ponadto membrany serii HL mają zdolność zmniejszania potencjału powstawania trihalogenometanów (THM) i są używane do zmiękczenia wody. Podobne zastosowanie znajdują membrany serii DL, lecz najczęściej wykorzystuje się je do usuwania chlorku sodu z wody, usuwania barwników z roztworów wodnych lub ich zateżnienia, a także do diafiltracyjnego odzyskiwania metali. Morfologię aktywnych powierzchni tych membran charakteryzowano za pomocą SEM, AFM, XPS, określano też ich potencjał zeta.

### Metodyka badań

#### Pomiar potencjału elektrokinetycznego (potencjał zeta)

Zmiany potencjału zeta badanych membran nanofiltrycyjnych oznaczano przy użyciu elektrokinetycznego analizatora powierzchni próbek stałych. Potencjał zeta określano metodą *streaming potential* z zastosowaniem 0,001 M roztworu KCl (Chempur®). Wartość pH regulowano za pomocą kwasu solnego (cz. HCl, Lachner) oraz wodorotlenku sodu (cz. NaOH, Chempur®). Określano potencjał

przepływu, który następnie przeliczano na potencjał zeta zgodnie z równaniem Helmholtza-Smoluchowskiego:

$$\xi = \frac{\eta \nu \gamma}{\varepsilon} \quad (1)$$

gdzie:  $\xi$  – potencjał zeta (mV),  $\eta$  – lepkość dynamiczna ( $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ),  $\nu$  – potencjał przepływu ( $\text{mV} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ),  $\gamma$  – przewodność elektrolityczna ( $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ ),  $\varepsilon$  – stała dielektryczna ( $\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$ ).

#### Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

Mikrostrukturę powierzchni membran charakteryzowano na podstawie obrazów SEM zarejestrowanych za pomocą aparatu z emisją polową, z emitorem termicznym typu Schottky, model SU-70 firmy Hitachi. Obrazy struktury przełomów membran uzyskano z zastosowaniem mikroskopu HITACHI S3500N. Analizy prowadzono w próżni ( $1 \cdot 10^{-8}$  Pa) z napięciem przyspieszającym 15 kV, kątem odbioru  $30,4^\circ$  i detektorem elektronów wtórnych (SE). Próbki membran napyłano warstwą złota o grubości ok. 2 nm za pomocą napyłarki K550x Sputter Coater firmy Quorum Technologies.

#### Mikroskopia sił atomowych (AFM)

Obrazy topografii powierzchni membran wykonano w trybie kontaktowym za pomocą mikroskopu AFM typu Sollver Bio Instruments firmy NT-MDT (krzemowa igła skanująca, dźwignia polikrzemowa o stałej siłowej 4,4 N/m i promieniu krzywizny 10 nm). Przy użyciu programu Nova SPM wyznaczono chropowatość powierzchni, wyrażoną za pomocą średniego arytmetycznego [równanie (2)] i średniego kwadratowego [równanie (3)] odchylenia profilu od linii średniej, ustalonego zgodnie z równaniem (4).

$$R = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |z_i - z| \quad (2)$$

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |z_i - z|^2} \quad (3)$$

$$z = \frac{\sum_{i=1}^N z_i}{N} \quad (4)$$

gdzie:  $R$  – średnia arytmetyczna chropowatości (nm),  $RMS$  – średnia kwadratowa chropowatości (nm),  $N$  – liczb

**T a b e l a 1.** Charakterystyka membran nanofiltrycyjnych [18]

**T a b l e 1.** Characteristic of nanofiltration membranes [18]

Parametr	Membrana serii DL	Membrana serii HL
Współczynnik retencji $\text{MgSO}_4$ , %	98	98
Graniczna masa molowa (Cut-off), $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	150–300	150–300
Środowisko pracy, pH	2–11	3–9
Maksymalna temperatura pracy, $^\circ\text{C}$	90	50
Maksymalne ciśnienie pracy, $10^3$ hPa	40	40

ba punktów pomiarowych (-),  $z_i$  – rzędna poszczególnych punktów (nm),  $z$  – średnia rzędna punktów (nm).

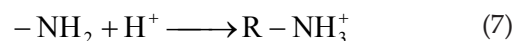
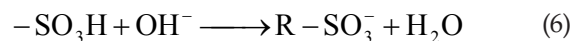
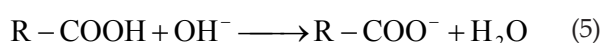
#### Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS/ESCA)

Skład chemiczny powierzchni badanych membran nanofiltrycyjnych oraz otoczenie chemiczne obecnych w niej atomów pierwiastków określano za pomocą spektroskopu XPS/ESCA firmy PREVAC, wyposażonego w hemisferyczny analizator energii elektronów VG Scienta R3000. Akwizycję danych przeprowadzono w trybie SWEPT, z energią przejścia 200 eV oraz krokiem 200 meV w wypadku widm przeglądowych i 50 meV – widm szczegółowych. Widma XPS odzwierciedlają liczbę zliczeń elektronów (rzędna) o określonej energii (odcięta), wychodzących z powierzchni badanej próbki i docierających do analizatora. W pracy używano achromatycznego źródła promieniowania rentgenowskiego, wyposażonego w podwójną anodę glinowo/magnezową, pracującego z mocą 200 W (8,4 kV, 24,0 mA). Podczas analiz wykorzystywano anodę glinową, emitującą promieniowanie linii  $K_{\alpha 1,2}$  o energii 1486,6 eV. Analizy prowadzono w warunkach ultrawysokiej próżni, pod ciśnieniem nieprzekraczającym  $3 \cdot 10^{-8}$  hPa. Względny udział ilościowy poszczególnych pierwiastków warstwie wierzchniej ustalano na podstawie analizy intensywności ich pików głównych. Rejestrowano elektronowe spektrogramy przeglądowe, a następnie spektrogramy szczegółowe, w wybranych przedziałach energii, odpowiadających energii elektronów emitowanych przez atomy pierwiastków charakterystycznych dla danej próbki. Kalibracji skali energii wiązania dokonano na podstawie położenia linii węgla C 1s, wiązań C–C oraz C–H, odpowiadającego energii 284,6 eV. W celu identyfikacji stanu chemicznego atomów kolejnych wykrytych pierwiastków, poddawano ich spektrogramy szczegółowej dekonwolucji za pomocą oprogramowania CasaXPS (kształt linii: Gaussian-Lorentzian, typ tła: Shirley).

### WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

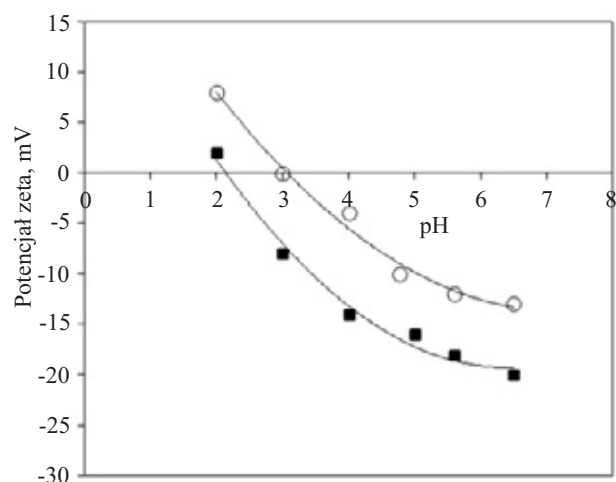
#### Potencjał elektrokinetyczny

Na polimerowej membranie nanofiltrycyjnej zanurzonej w roztworze gromadzi się ładunek elektrostatyczny, wynikający z obecności grup funkcyjnych zdolnych do dysocjacji [19]. Zgodnie z doniesieniami literaturowymi [20, 21] oraz wynikami wcześniejszych badań własnych [5, 22] wartość ładunku elektrostatycznego membrany polimerowej jest uzależniona przede wszystkim od pH roztworu. W roztworach zasadowych dysocjacji ulegają grupy karboksylowe [równanie (5)] oraz sulfonowe [równanie (6)], natomiast w roztworach kwaśnych – grupy aminowe [równanie (7)] [5, 20].



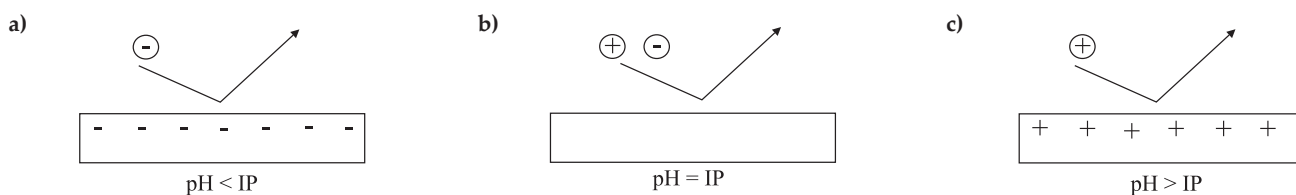
Podatność membrany nanofiltrycyjnej na polaryzację charakteryzuje się najczęściej za pomocą punktu izoelektrycznego (IP), to jest wartości pH, przy której ładunek ogólny membrany wynosi 0 [7, 23]. Wartościom pH poniżej punktu izoelektrycznego odpowiada ładunek dodatni powierzchni membrany, natomiast wartościom pH powyżej IP odpowiada ładunek ujemny (rys. 2). Grupy karboksylowe oraz aminowe poli(amidu piperazy), w zależności od pH środowiska, są nośnikami ładunków dodatnich, bądź ujemnych [5]. Z danych przedstawionych na rys. 2 wynika, że membrany serii HL charakteryzują się mniejszym potencjałem zeta niż membrany serii DL. Podobne wyniki uzyskano w pracach [5, 20]. Na tej podstawie stwierdzono, że na powierzchni membrany serii HL gęstość grup aminowych jest większa niż gęstość grup karboksylowych, a także, że ich wzajemny stosunek jest większy niż w przypadku membrany serii DL.

Zastosowane w typowych procesach uzdatniania wód lub oczyszczania ścieków komunalnych nanofiltrycyjne membrany serii HL i DL z reguły polaryzują się ujemnie [20, 23], co ogranicza permeację anionów (rys. 3a). W wypadku oczyszczania zakwaszonych ścieków membrana polaryzuje się dodatnio lub się nie polaryzuje [5, 24]. Membrana pozbawiona ładunku utrudnia permeację zarówno anionów, jak i kationów (rys. 3b), natomiast membrany spolaryzowane dodatnio hamują permeację kationów (rys. 3c). W każdym wypadku jednak jony wielowartościowe są zatrzymywane w większym stopniu niż jony jednowartościowe. Retencja jonów dwuwartościowych jest około trzy razy większa niż retencja jonów jednowartościowych [5, 12].



Rys. 2. Zależność potencjału zeta polimerowych membran nanofiltrycyjnych od wartości pH roztworu (pomiaru wykonano w 0,001 M roztworze KCl): ■ – membrana serii DL, ○ – membrana serii HL

Fig. 2. Dependence of zeta potential of polymer nanofiltration membranes on pH of the solution (measurements for 0.001 M KCl solution): ■ – DL membrane, ○ – HL membrane



Rys. 3. Wpływ pH roztworu na permeację anionów i kationów przez membranę nanofiltracyjną: a) membrana o ładunku ujemnym, b) membrana pozbawiona ładunku, c) membrana o ładunku dodatnim

Fig. 3. Effect of solution pH on the permeation of cations and anions through nanofiltration membrane: a) membrane with negative charge, b) uncharged membrane, c) membrane with positive charge

### Techniki mikroskopowe

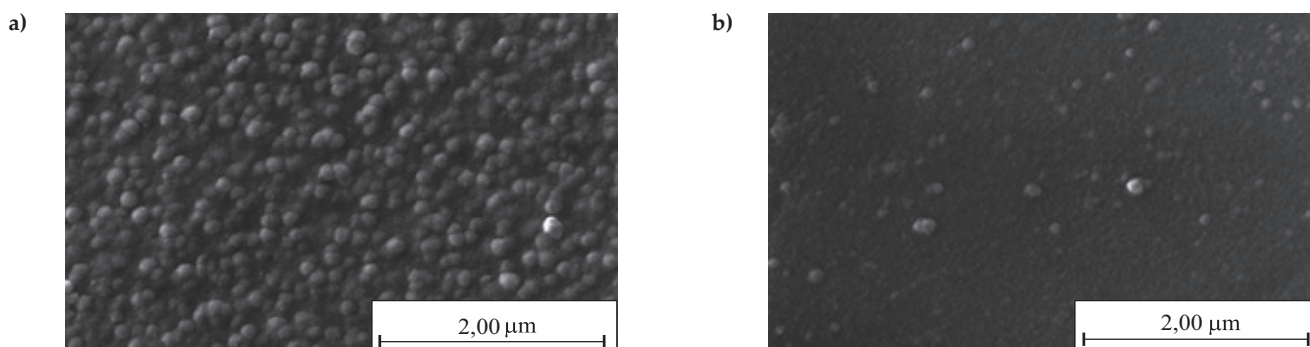
Morfologię membran oceniano na podstawie obrazów uzyskanych techniką SEM. Rysunek 4 przedstawia obraz SEM powierzchni membran serii DL i HL w powiększeniu 25 000x.

Obie membrany w istotnym stopniu różnią się strukturą powierzchni warstwy naskórkowej. Powierzchnia membrany serii HL jest bardziej jednorodna niż powierzchnia membrany serii DL. Na powierzchni membrany serii HL występują pojedyncze struktury sferyczne o rozmiarach mniejszych niż 0,2  $\mu\text{m}$ . Podobnymi, ale licznymi mikrostrukturami pokryta jest cała powierzchnia membrany serii DL. Stwierdzono ponadto, że warstwy naskórkowe obu badanych membran (w powiększeniu 25 000x) nie ujawniają nieciągłości (porowatości) naskórka. Podobne wyniki uzyskano w pracach [25–27]. Różna struktura powierzchni warstwy naskórkowej membran DL i HL sugeruje, że także struktura warstwy wzmacniającej obu membran jest różna, co wskazuje, że technologie ich wytwarzania znacznie się różnią. Przełomy warstwy naskórkowej i wzmacniającej membran serii DL i HL przedstawiono na rys. 5.

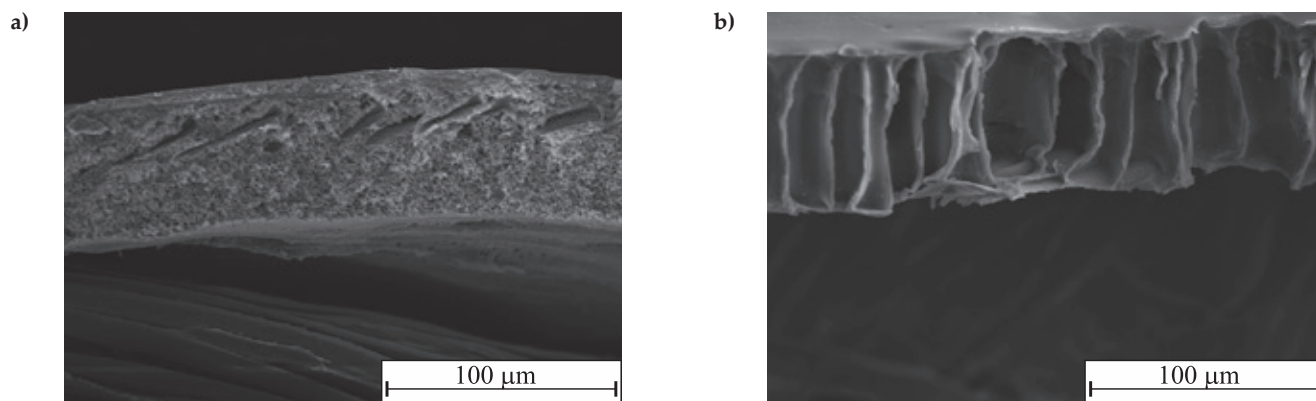
Warstwy wzmacniające obu serii membran charakteryzują się zbliżoną grubością, ale diametralnie różnią się strukturą. Warstwa wzmacniająca membrany serii DL jest porowata (rys. 5a), natomiast warstwa wzmacniająca membrany serii HL ma budowę komorową (rys. 5b). W efekcie lita warstwa naskórka membrany serii HL jest cieńsza niż membrany serii DL. Membrana serii HL charakteryzuje się większym współczynnikiem filtracji

wody demineralizowanej niż membrana serii DL [16, 20]. Według Tang i współpr. [17, 18] warstwy naskórkowe obu badanych serii membran są wykonane z poli(amiidu piperazyiny) osadzonego na polisulfonowej warstwie wzmacniającej. Różnice w strukturze membran obu serii wynikają z zastosowania różnych technologii ich wytwarzania. Pomimo tak znacznych różnic w strukturze warstwy wzmacniającej obie membrany wykazują zbliżoną selektywność [15, 18].

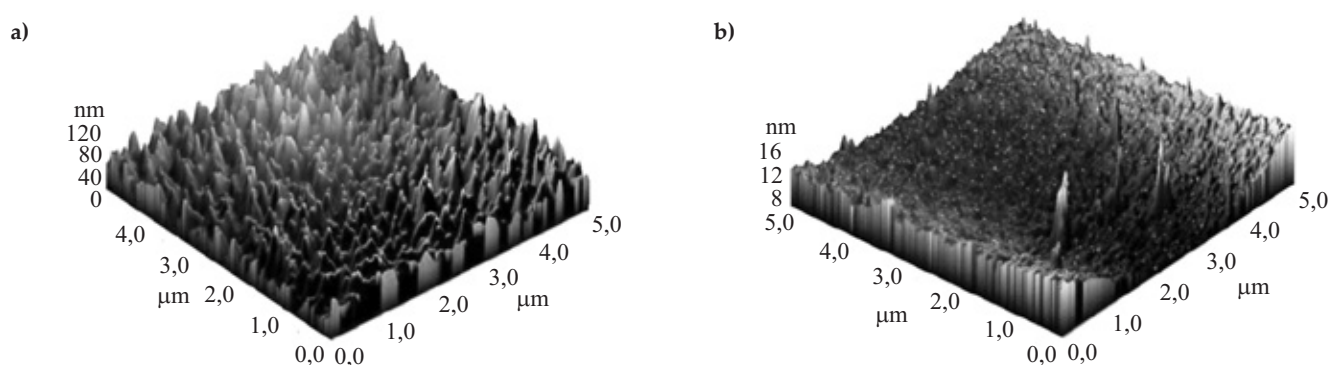
Membrany nanofiltracyjne najczęściej eksploatuje się w układzie filtracji skośnej (*cross-flow*). Ważne jest więc, aby topografia ich powierzchni wpływała na ograniczenie odkładania się na niej placka filtracyjnego. Jego formowanie zależy od wielu czynników. Z badań przedstawionych w [4, 28] wynika, że membrany o mniejszej chropowatości wykazują mniejszą tendencję do zatrzymywania na powierzchni organicznego lub nieorganicznego osadu (*foulingu* oraz *scalingu*). Chropowatość powierzchni powoduje lokalne zaburzenia prędkości przepływu, sprzyjające kontaktowi cząstek obecnych w nadawie z powierzchnią membrany i powstawaniu oddziaływań międzycząsteczkowych, a w konsekwencji także wiązań chemicznych, z grupami obecnymi na powierzchni membrany. Powierzchnia membrany nie powinna być więc nadmiernie chropowata. Na podstawie obrazów SEM (rys. 4) nie jest możliwe ustalenie chropowatości powierzchni membrany. Niezbędne dane uzyskano za pomocą techniki AFM. Zarejestrowano obrazy AFM topografii statystycznie wybranych obszarów powierzchni membran serii HL i DL (rys. 6), potwierdzające wyniki badań SEM, że membrana serii DL charak-



Rys. 4. Obrazy SEM powierzchni polimerowych membran nanofiltracyjnych serii: a) DL, b) HL, powiększenie 25 000x  
Fig. 4. SEM images of the polymer nanofiltration membrane surface: a) DL, b) HL series (25 000x magnification)



Rys. 5. Obrazy SEM przelomów polimerowych membran nanofiltracyjnych serii: a) DL, b) HL  
 Fig. 5. SEM images of cross sections of polymer nanofiltration membranes: a) DL, b) HL series



Rys. 6. Topografie AFM powierzchni polimerowych membran nanofiltracyjnych serii: a) DL, b) HL  
 Fig. 6. AFM images of the surface of polymer nanofiltration membranes: a) DL, b) HL series

teryzuje się bardziej zróżnicowaną topografią i większą chropowatością (rys. 6a) niż membrana serii HL (rys. 6b). Liczbowe wartości parametrów chropowatości obu membran przedstawiono w tabeli 2.

Chropowatość powierzchni obu badanych polimerowych membran nanofiltracyjnych jest różna, ale w obu wypadkach bardzo mała, jej wartości nie przekraczają kilkunastu nanometrów. Widoczne różnice prawdopodobnie wynikają ze znacznej odmienności w budowie warstwy wzmacniającej (rys. 5), wpływającej na topografię warstwy naskórkowej [20]. Można przypuszczać, że membrana serii HL będzie mniej podatna na zjawisko *foulingu* niż membrana serii DL. Potwierdzono to w pracach [24, 29], w których membrany takie stosowano do uzdatniania wód powierzchniowych. W wypadku użycia membran do oczyszczania ścieków zawierających sole metali membrany serii HL wykazują większą podatność na *fouling* niż membrany serii DL [5].

#### Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów

Skład chemiczny powierzchni membrany można określić za pomocą techniki XPS [30], umożliwiającej elementarną analizę jakościową i ilościową warstwy wierzchniej badanego materiału (o grubości 1–5 nm). Rysunek 7 przedstawia zarejestrowane widma przeglądo-

T a b e l a 2. Średnia arytmetyczna ( $R$ ) i średnia kwadratowa ( $RMS$ ) chropowatości polimerowych membran nanofiltracyjnych serii HL i DL

T a b l e 2. Average ( $R$ ) and Root-Mean-Square ( $RMS$ ) roughness values for the polymer nanofiltration membranes of HL and DL series

Membrana	$R$ , nm	$RMS$ , nm
Seria DL	$15,4 \pm 1,2$	$18,8 \pm 1,0$
Seria HL	$6,0 \pm 0,7$	$7,4 \pm 1,0$

we powierzchni membran serii DL i HL. Analiza widm prowadzi do wniosku, że w warstwach wierzchnich obydwu rodzajów badanych membran występują: węgiel (C 1s), tlen (O 1s) oraz azot (N 1s); w membranie serii HL (rys. 7b) stwierdzono także niewielką ilość chloru (Cl 2p) i sodu (Na 1s). Analiza ilościowa (tabela 3) wykazała, że udziały atomów sodu i chloru w wierzchniej warstwie membrany serii HL nie przekraczają 1%. Obecność chloru można interpretować jako skutek niepełnej kondensacji monomerów tworzących naskórek membrany – jednym z nich jest trichlorek kwasu trimesowego [17] – lub niepełnej hydrolizy wolnych grup chlorokarboksylo- wych. Z kolei obecność sodu może wynikać ze specyfiki procesu wytwarzania membrany lub z późniejszego jej zanieczyszczenia.

**T a b e l a 3.** Względna zawartość atomów pierwiastków na powierzchni membran serii DL i HL, określona na podstawie analizy ilościowej widm XPS

**T a b l e 3.** Relative atomic concentration values for the surfaces of DL and HL membranes determined from quantitative XPS analysis

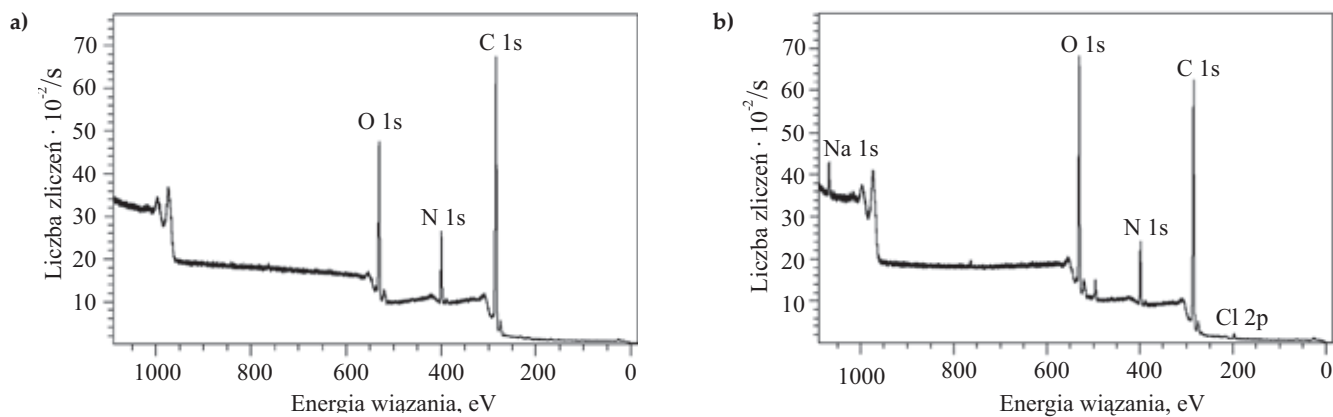
Charakterystyczny pik	Membrana serii DL		Membrana serii HL	
	Energia wiązania, eV	Względna zawartość atomów, %	Energia wiązania, eV	Względna zawartość atomów, %
C 1s	285,0	76,53	284,5	68,61
O 1s	530,4	14,22	530,3	21,40
N 1s	399,4	9,25	398,7	8,49
Na 1s	–	–	1068,2	0,88
Cl 2p	–	–	196,8	0,62

Na podstawie widm przeglądowych nie można stwierdzić, jakie jest otoczenie chemiczne poszczególnych pierwiastków, tj. jakie są wiązania chemiczne między nimi. Sposób chemicznego powiązania można ustalić na podstawie analizy szczegółowych widm XPS/ESCA poszczególnych pierwiastków, zarejestrowanych z dużą rozdzielczością. Widma szczegółowe węgla i tlenu obecnych w badanych membranach oraz wynik ich dekonwolucji przedstawiają rys. 8 i 9.

Pik węgla (C 1s) membrany serii DL składa się z trzech pasm, których charakterystyczne energie wiązania wynoszą: 284,6 eV, 285,8 eV oraz 287,6 eV (rys. 8a). Pasma o energii 284,6 eV jest głównym pasmem węgla organicznego połączonego pojedynczymi wiązaniami z sąsied-

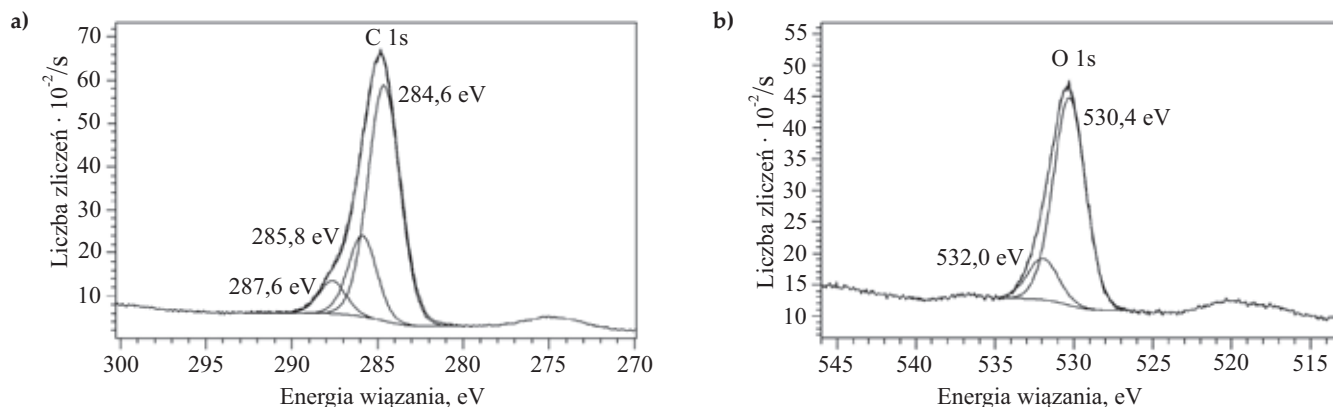
nimi atomami węgla i wodoru (w badanym wypadku C–C–H). Natomiast pasma o energii 285,8 eV i 287,6 eV są charakterystyczne dla wiązań węgla z tlenem, odpowiednio, C–O oraz O=C–O i O=C–N. Dekonwolucja pików pochodzącego od tlenu O 1s na powierzchni naskórkowej membrany serii DL (rys. 8b) pozwoliła na wyodrębnienie dwóch pasm o energii charakterystycznej: 530,4 eV – odpowiadającej wiązaniom C=O oraz 532,0 eV – odpowiadającej wiązaniom C–O. Wyniki analizy tego pików są więc zbliżone z wynikami analizy pików pochodzącego od atomów węgla.

Dekonwolucja pików C 1s w wypadku membrany serii HL (rys. 9a) wykazała występowanie węgla w dwóch stanach chemicznych: pasmu o energii charakterystycznej



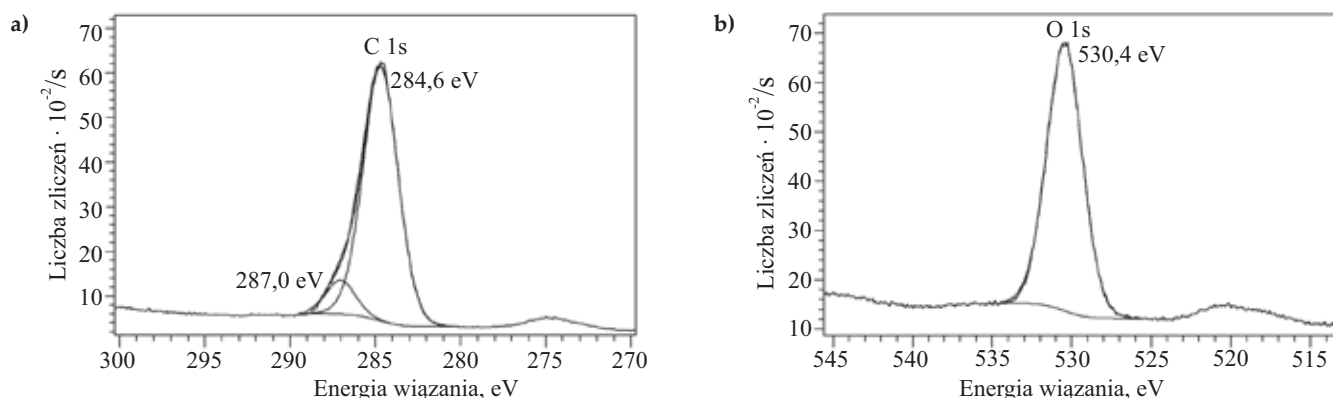
Rys. 7. Przeglądowe widmo XPS polimerowych membran nanofiltracyjnych serii: a) DL, b) HL

Fig. 7. XPS spectra of polymer nanofiltration membranes: a) DL, b) HL series



Rys. 8. Widmo szczegółowe powierzchni membrany DL: a) węgiel, b) tlen

Fig. 8. XPS detailed spectrum of DL membrane surface: a) carbon, b) oxygen



Rys. 9. Widmo szczegółowe powierzchni membrany HL: a) węgiel, b) tlen  
 Fig. 9. XPS detailed spectrum of HL membrane surface: a) carbon, b) oxygen

284,6 eV przypisano obecność wiązania C–C–H, natomiast pasmu o energii 287,0 eV – obecność wiązania C=O, występującego w grupach O=C–O i O=C–N. Potwierdzeniem tych wniosków jest wynik analizy pików O 1s, w którym po dekonwolucji zidentyfikowano jeden pik o charakterystycznej energii 530,4 eV (rys. 9b), odpowiadającej obecności wiązania C=O. Na podstawie danych uzyskanych w wyniku analizy techniką XPS/ESCA można stwierdzić, że struktury chemiczne warstw wierzchnich membran serii DL i HL są zbliżone. Warstwy naskórkowe badanych membran, oprócz ugrupowań amidowych, zawierają także grupy karboksylowe. Wskazuje na to obecność węgla związanego z tlenem wiązaniami zarówno pojedynczymi, jak i podwójnymi, czego skutkiem jest ujemny potencjał zeta obu membran powyżej ich punktów izoelektrycznych (rys. 2).

### WNIOSKI

Zbadano właściwości fizykochemiczne warstwy naskórkowej dwóch polimerowych membran nanofiltrycyjnych z zastosowaniem nowoczesnych technik, takich jak: SEM, AFM, XPS/ESCA oraz pomiar potencjału zeta. Stwierdzono, że metody te mogą być z powodzeniem wykorzystane do analizy powierzchni materiałów nieprzewodzących o tak subtelnej strukturze jak membrany nanofiltrycyjne, mimo poddawania ich oddziaływaniu naładowanych cząstek o znacznej energii (SEM, XPS/ESCA). Wspomniane techniki analityczne umożliwiają uzyskanie kompleksowych danych o budowie warstwy wierzchniej materiałów membranowych na poziomie zarówno cząsteczkowym, jak i makroskopowym, znacznie ułatwiających dobieranie membran do określonych zastosowań i redukujących koszty testów stanowiących. Kompleksowe badanie powierzchni, omówionymi metodami, obejmujące identyfikację struktury i ocenę właściwości oraz kontrolę jakości może być przeprowadzone także w odniesieniu do innych delikatnych materiałów polimerowych.

Pracę wykonano w ramach realizacji Programu Strategicznego pt.: „Innowacyjne systemy wspomagania technicznego zrównoważonego rozwoju gospodarki” w Programie Operacyjnym Innowacyjna Gospodarka.

### LITERATURA

- [1] Boricha A.G., Murthy Z.V.P.: *Separation and Purification Technology* **2009**, 65, 282.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2008.10.047>
- [2] Pérez-González A., Ibáñez R., Gómez P. i in.: *Journal of Membrane Science* **2015**, 473, 16.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2014.08.045>
- [3] Meihong L., Sanchuan Y., Yong Z., Congjie G.: *Journal of Membrane Science* **2008**, 310, 289.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2007.11.002>
- [4] Nanda D., Tung K.L., Li Y.L. i in.: *Journal of Membrane Science* **2010**, 349, 411.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2009.12.004>
- [5] Religa P., Kowalik-Klimczak A., Gierycz P.: *Desalination* **2013**, 315, 115.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2012.10.036>
- [6] Acero J.L., Benitez F.J., Leal A.I. i in.: *Journal of Hazardous Materials* **2010**, 177, 390.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.045>
- [7] Nanda D., Tung K.L., Hsiung Ch.Ch. i in.: *Desalination* **2008**, 234, 344.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2007.09.103>
- [8] Silva V., Geraldés V., Brites Alves A.M. i in.: *Desalination* **2011**, 277, 29.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.088>
- [9] Lee S., Lee C.H.: *Separation and Purification Technology* **2007**, 56, 1.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2007.01.007>
- [10] Chaudhari L.B., Murthy Z.V.P.: *Journal of Hazardous Materials* **2010**, 180, 309.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.032>
- [11] Gomes S., Cavaco S.A., Quina M.J., Gando-Ferreira L.M.: *Desalination* **2010**, 254, 80.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2009.12.010>
- [12] Tanninen J., Mänttari M., Nyström M.: *Journal of Membrane Science* **2006**, 283, 57.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2006.06.012>
- [13] Chidambaram T., Oren Y., Noel M.: *Chemical Engineering Journal* **2015**, 262, 156.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.062>
- [14] Maurya S.K., Parashuram K., Singh P.S. i in.: *Desali-*

- nation **2012**, 304, 11.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2012.07.045>
- [15] Religa P., Kowalik A., Gierycz P.: *Desalination* **2011**, 274, 164.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.02.006>
- [16] Tang C.Y., Kwon Y.-N., Leckie J.O.: *Desalination* **2009**, 242, 149.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2008.04.003>
- [17] Tang C.Y., Kwon Y.-N., Leckie J.O.: *Desalination* **2009**, 242, 168.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2008.04.004>
- [18] Sterlitech Corporation, Sepa CF Cell. Assembly and Manual Operation.  
<http://www.sterlitech.com/>
- [19] Petrinić I., Pušić T., Mijatović I. i in.: *Kemija u industriji* **2007**, 56 (11), 561.
- [20] Al-Amoudi A., Williams P., Mandale S., Lovitt R.W.: *Separation and Purification Technology* **2007**, 54, 234.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2006.09.014>
- [21] Afonso M.D., Hagemeyer G., Gimbel R.: *Separation and Purification Technology* **2001**, 22–23, 529.  
[http://dx.doi.org/10.1016/S1383-5866\(00\)00135-0](http://dx.doi.org/10.1016/S1383-5866(00)00135-0)
- [22] Kowalik-Klimczak A., Religa P., Gierycz P.: *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* **2014**, 53 (4), 261.
- [23] Yu S., Liu M., Ma M. i in.: *Journal of Membrane Science* **2010**, 350, 83.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2009.12.014>
- [24] Boussu K., Vandecasteele B., Van der Bruggen B.: *Journal of Membrane Science* **2008**, 310, 51.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2007.10.030>
- [25] Farjadian F., Schwark S., Ulbricht M.: *Polymer Chemistry* **2015**, 6, 1584.  
<http://dx.doi.org/10.1039/C4PY01521E>
- [26] Ziel R., Haus A., Tulke A.: *Journal of Membrane Science* **2008**, 323, 241.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2008.05.057>
- [27] Saha N.K., Balakrishnan M., Ulbricht M.: *Journal of Membrane Science* **2007**, 306, 287.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2007.09.006>
- [28] Vrijenhoek E.M., Hong S., Elimelech M.: *Journal of Membrane Science* **2001**, 188, 115.  
[http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00376-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00376-3)
- [29] Boussu K., Belpaire A., Volodin A. i in.: *Journal of Membrane Science* **2007**, 289, 220.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2006.12.001>
- [30] Bednarska A.: "Monographs of Environmental Engineering Committee Polish Academy of Sciences" (red. Konieczny K., Korus I.) 2014, vol. 118, str. 189–195.

Otrzymano 29 V 2015 r.