

Preparowanie, struktura i właściwości membran nanokompozytowych wytwarzanych metodą inwersji faz

Michał Adamczak^{1),*}, Gabriela Kamińska¹⁾, Jolanta Bohdziewicz¹⁾

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2019.3.2](https://doi.org/10.14314/polimery.2019.3.2)

Streszczenie: Artykuł stanowi przegląd literatury dotyczącej wytwarzania, struktury i właściwości membran preparowanych z roztworów polimerowych modyfikowanych nanocząstkami. Dodatek nanomateriałów wpływa na budowę strukturalną i właściwości fizykochemiczne, a także właściwości transportowo-separacyjne wytworzonych membran. Przedstawiono stan najnowszej wiedzy na temat membran nanokompozytowych wytwarzanych za pomocą inwersji faz.

Słowa kluczowe: membrany nanokompozytowe, inwersja faz, nanocząstki, porowatość, hydrofobowość/hydrofilowość, *fouling*.

Preparation, structure and properties of nanocomposite membranes prepared by phase inversion

Abstract: The article is a review of the literature related to the techniques of preparation, structure and properties of the membranes obtained from polymer solutions modified with nanoparticles. The incorporation of nanomaterials influences the structure and physicochemical properties as well as transport and separation characteristics of the produced membranes. The current state-of-the-art in the field of polymer nanocomposite membranes prepared by phase inversion is presented.

Keywords: nanocomposite membranes, phase inversion, nanoparticles, porosity, hydrophilicity/hydrophobicity, *fouling*.

Membrany nanokompozytowe produkowane z udziałem nanocząstek, w porównaniu z membranami integralnie asymetrycznymi, wykazują lepszą przepuszczalność i mniejszą intensywność niekorzystnego zjawiska *foulingu*. Stwierdzono, że membrany zawierające w swojej strukturze cząstki substancji nieorganicznych, takich jak: zeolity, krzemionka lub tlenki metali, charakteryzują się korzystniejszymi właściwościami transportowymi [1]. Idea wprowadzania składników nieorganicznych do polimerowej matrycy membrany nie jest nowa, ale pomysł stosowania cząstek materiałów o wymiarach nanometrycznych jest coraz bardziej aktualny i obiecujący. Prawdopodobnie rozprawiona w polimerze membranotwórczym odpowiednia ilość nanokompozytu wpływa zdecydowanie korzystniej na poprawę właściwości transportowo-separacyjnych membrany niż tradycyjne wypełniacze [1]. Wśród dodatkowych korzyści, wynikających z wprowadzenia nanocząstek do struktury membran polimerowych wymienia się przede wszystkim modyfikację hydrofilowości i ładunku elektrokinetycznego powierzchni membrany, a także nadanie jej właściwości antybakteryjnych i fotokatalitycznych [2].

Przepuszczalność tak zmodyfikowanych membran, np. ultrafiltracyjnych (UF), może się nie zmienić lub zwiększyć, podczas gdy uzyskiwane właściwości separacyjne będą porównywalne do cech membran nanofiltracyjnych (NF) [3]. Jest to skutek nie tylko zmiany właściwości fizykochemicznych i budowy strukturalnej wytwarzanych membran, ale także zachodzącego procesu sorpcji na nanocząstkach modyfikatora, np. nanorurkach węglowych. Technika ultrafiltracji, w porównaniu z procesem nanofiltracji, jest zdecydowanie mniej energochłonna, dzięki czemu lepsze efekty rozdzielcze uzyskuje się przy mniejszym nakładzie kosztów i energii [4, 5].

Zastosowanie w produkcji membran polimerowych nanokompozytów ma niestety pewne ograniczenia, wynikające m.in. z agregacji nanocząstek w polimerze membranotwórczym, tym trudniejszej do opanowania, im mniejsze są cząstki modyfikatora. Przyczyną zachodzącego zjawiska są wzajemne, wywołane siłami van der Waalsa, oddziaływania międzycząsteczkowe, a także zmiana stopnia hydratacji powierzchni membrany. Stopień aglomeracji nanocząstek jest tym większy im większe jest ich stężenie, a sam proces przebiega intensywniej w wypadku nieodpowiednio dobranego odczynu pH oraz siły jonowej roztworu, w którym pracuje membrana [6].

Nanokompozyty wprowadzane do struktury membrany w celu modyfikacji jej właściwości można za-

¹⁾ Politechnika Śląska, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice.

^{*} Autor do korespondencji; e-mail: michal.adamczak@polsl.pl

kwalifikować do jednej z czterech podstawowych grup, a mianowicie: cząstek nieorganicznych lub cząstek organicznych, biocząstek lub cząstek hybrydowych zbudowanych z dwóch lub więcej rodzajów materiałów [2]. Drugi, bardziej rozbudowany podział charakteryzuje nanokompozyty jako bezwymiarowe – do nich zalicza się tlenki metali, jednowymiarowe – takie jak nanorurki i nanowłókna, dwuwymiarowe – do których zalicza się grafen i tlenki grafenu, a także trójwymiarowe – czyli nanozeolity i fulereny [7, 8]. Najczęściej stosowanymi obecnie modyfikatorami są przede wszystkim tlenki: żelaza, cyny, tytanu, magnezu oraz glinu, krzemionka, nanorurki węglowe i grafen [9]. W dalszej kolejności są także wymieniane siarczki kadmu i nanocząstki polimerowe, takie jak: cyklodekstryny, polipirol, chitozan [2, 6]. Wyróżnia się dwie podstawowe metody wprowadzania nanomateriałów do struktury membrany: cząstki mogą być wymieszane z medium kąpieli żelującej, w której prowadzi się proces inwersji fazowej, lub dodawane bezpośrednio do roztworu membranotwórczego [9].

Spośród wielu polimerów wykorzystywanych w preparowaniu membran na skalę przemysłową najczęściej stosuje się polieterosulfon (PES), poli(alkohol winylowy) (PVA), poliamid (PA) i polisulfon (PS), poliakrylonitryl (PAN), polipropylen (PP), polietylen (PE), poli(chlorek winylu) (PVC) oraz politetrafluoroetylen (PTFE). Do nano- i ultrafiltracji najczęściej wykorzystuje się poli(fluorek winylidenu) (PVDF) [10]. Ponadto stosuje się również naturalny polimer – octan celulozy (CA), podczas procesu rozpuszczania w kwasie octowym [11]. Membrany wytworzone z wymienionych materiałów są powszechnie wykorzystywane w procesach ciśnieniowej filtracji membranowej (mikrofiltracji, ultrafiltracji, nanofiltracji, odwróconej osmozy). Charakteryzują się dużą odpornością zarówno chemiczną, jak i mechaniczną, różnią się jednak właściwościami hydrofilowymi/hydrofobowymi, co wiąże się ze zróżnicowaną podatnością na zanieczyszczanie powierzchni polimerowej w trakcie procesu filtracji ciśnieniowej [9, 10].

Niniejszy artykuł stanowi przegląd literatury naukowej dotyczącej tematyki membran nanokompozytowych, wytwarzanych na drodze modyfikacji odpowiednimi nanocząstkami membran polimerowych preparowanych metodą inwersji faz (membran integralnie asymetrycznych wytworzonych z jednego polimeru). Omówiono wpływ dodatku nanokompozytów na zmianę właściwości transportowych i separacyjnych otrzymanych membran, będącą wynikiem modyfikacji ich struktury, stopnia i charakteru porowatości, stopnia hydrofilizacji, elektrokinetycznego ładunku powierzchniowego oraz podatności na zjawisko *foulingu*.

MEMBRANY POLIMEROWE INTEGRALNIE ASYMETRYCZNE WYTWARZANE METODĄ INWERSJI FAZ I ICH MODYFIKACJA

Jednym z najważniejszych elementów decydujących o rozwoju membran polimerowych modyfikowanych na-

nocząstkami jest proces ich wytwarzania, zapewniający odpowiednie właściwości separacyjne i transportowe. Najczęściej membrany są preparowane dwiema metodami: inwersji fazowej i międzyfazowej polimeryzacji *in situ*. Pierwsza z nich wykorzystuje różnicę mieszalności składników trójskładnikowego układu: polimer-rozpuszczalnik-faza strącająca (nierozpuszczalnik). Z przygotowanego roztworu membranotwórczego o odpowiedniej lepkości wytwarza się cienką błonę polimerową, z powierzchni której odparowywany jest rozpuszczalnik, a następnie w wyniku zanurzenia błony w kąpieli strącającej (koagulującej/żelującej) wytrącana jest membrana polimerowa. Sam polimer – zazwyczaj hydrofobowy – jest rozpuszczany w mieszającym się z wodą rozpuszczalniku organicznym. Zanurzenie błony polimerowej w nierozpuszczalniku – wodzie – powoduje utwardzenie się polimeru [12]. Warunkami decydującymi o strukturze formowanej membrany, a tym samym o jej właściwościach, są rodzaj i stężenie polimeru, grubość wylanej błony polimerowej oraz czas odparowywania rozpuszczalnika z jej powierzchni, a także temperatura i skład kąpieli strącającej [13]. Opisany sposób jest najczęściej stosowaną metodą preparowania membran polimerowych. Podstawowym warunkiem koniecznym do jej przeprowadzenia jest mieszanie się rozpuszczalnika polimeru z nierozpuszczalnikiem pełniącym funkcję fazy strącającej.

Jak wspomniano, ważnym aspektem, mającym decydujący wpływ na właściwości preparowanej membrany, jest rodzaj i stężenie polimeru membranotwórczego. Arthanareeswaran i Starov [14] opisali badania, w których stosowali dwa różne stężenia PES (15 % mas. i 17,5 % mas.) oraz trzy rodzaje rozpuszczalników: *N,N*-dimetyloformamid (DMF), dimetylosulfotlenek (DMSO) i *N*-metylopirolidon (NMP). Stwierdzili, że większa zawartość polimeru w roztworze, z którego wylewano membrany, skutkowała uformowaniem bardziej zwartej ich struktury [14]. Natomiast w publikacji [15] Akar i wspólnicy określili wpływ stężenia PES oraz wymiany rozpuszczalnika na nierozpuszczalnik w procesie inwersji faz na właściwości strukturalne membran nanokompozytowych zawierających nanocząstki selenu i miedzi. Wylanych błon polimerowych nie odparowywano, ale bezpośrednio żelowano w nierozpuszczalniku. Roztwory membranotwórcze o większym stężeniu polimeru charakteryzowały się większą lepkością, a membrany z nich wytworzone wykazywały zdecydowanie mniejszą przepuszczalność wody zdejonizowanej: $6060 \text{ dm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ – w wypadku membrany o stężeniu 14 % mas. polimeru, $3200 \text{ dm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ – membrany o stężeniu 16 % mas. polimeru i $2310 \text{ dm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ – membrany o stężeniu 18 % mas. PES. Filtrację prowadzono w układzie *dead-end* w temp. 25 °C i pod ciśnieniem transmembranowym 0,1 MPa. Większa ilość PES w roztworze membranotwórczym skutkowała powstaniem bardziej zwartej i grubszej warstwy aktywnej (naskórkowej) membrany, która charakteryzowała się odpowiednio większą wytrzymałością mechaniczną i lepszymi

właściami separacyjnymi, ale jednak mniejszą przepuszczalnością hydrauliczną [15]. Wpływ na jakość membran miał także rodzaj użytego rozpuszczalnika. Spośród przebadanych przez Arthanareeswarana i Starova [14] trzech substancji najszybszą wymianą z nierozpuszczalnikiem podczas kąpieli żelującej w wodzie charakteryzował się dimetyloformamid (DMF), najwolniej migrował dimetylosulfotlenek (DMSO), natomiast właściwości pośrednie wykazywał *N*-metylopirolidon (NMP). Warstwa aktywna membrany wytworzonej z udziałem DMSO była najcieńsza i miała pory o największych wymiarach, charakteryzowała się także najmniejszymi wartościami współczynników retencji jonów metali ciężkich. W wypadku jonów niklu współczynnik retencji tej membrany wynosił 65–70 %, natomiast membrany wytworzonej z udziałem DMF mieścił się w zakresie 70–75 %. Różnice wartości retencji jonów miedzi(II) i chromu(III) w odniesieniu do tych dwóch membran były podobne. Wykazano również zróżnicowane w wypadku różnych membran przepuszczalności strumienia wody zdejonizowanej. Membrany preparowane z udziałem DMSO charakteryzowały się przepuszczalnością na poziomie $41 \text{ dm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, natomiast z udziałem DMF – $26,4 \text{ dm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, czyli niemal dwukrotnie mniejszą [14].

Istotnym czynnikiem w procesie preparowania membran jest także czas odparowywania rozpuszczalnika z powierzchni błony polimerowej. Akar i współpr. [15] wykazali, że wraz z wydłużeniem czasu odparowywania rozpuszczalnika (od 0 do 90 s), przepuszczalność membrany z PES wobec wody zdejonizowanej gwałtownie malała, dlatego uznano, że najkorzystniejsze jest żelowanie bezpośrednio po wylaniu polimerowej błony [15].

O strukturze membran można również decydować na drodze doboru odpowiedniego rodzaju substancji pełniącej rolę nierozpuszczalnika. Liu i współpr. [16] stwierdzili, że zamiana wody zdejonizowanej na oktanol w kąpeli żelującej wywołała krystalizację polimeru membranotwórczego – poli(fluorku winylidenu) – prowadzącą do powstania układu metastabilnego. Odpowiednio dobrany skład mieszaniny oktanol-woda pozwalał na osiągnięcie pożądanego stopnia udziału kryształów i porów w strukturze membrany [16].

Koseoglu-Imer i Dreyer [17] wyznaczyli zależność stopnia zwartości struktury membran formowanych z PS od temperatury błony polimerowej (25, 35, 45, 55, 65 °C). Zaobserwowali oni, że wraz ze wzrostem tej temperatury następowało obniżenie porowatości membrany z 51 % do 26,8 %. W najwyższej badanej temperaturze otrzymane membrany charakteryzowały się strukturą niemal jednolitą, z niewielkimi szczelinami. Zachodzące zjawisko tłumaczono wolniejszą w wyższej temperaturze wymianą składników układu rozpuszczalnik-nierozpuszczalnik, skutkującą mniejszą liczbą generowanych porów, co wiązało się również ze zmniejszeniem przepuszczalności hydraulicznej membrany [17].

W ostatnich kilku latach coraz więcej doniesień literaturowych dotyczy modyfikacji membran polimerowych za

pomocą nanocząstek substancji organicznych i nieorganicznych. Ich dodatek może zmieniać strukturę membran polimerowych, ich właściwości hydrofilowe/hydrofobowe oraz elektrokinetyczny ładunek powierzchniowy, a w następstwie charakterystykę transportowo-separacyjną.

Struktura i porowatość membran polimerowych modyfikowanych nanocząstkami

W wyniku wprowadzenia nanocząstek do struktury membran polimerowych zmieniają się ich właściwości separacyjne i transportowe oraz podatność na zjawisko *foulingu*. Wykazano, że taka modyfikacja skutkuje przede wszystkim zmianami wielkości i kształtu porów. Membrany ultrafiltracyjne niemodyfikowane charakteryzują się porami o wymiarach 10–100 nm, natomiast membrany mikrofiltracyjne – porami o wymiarach 0,1–10 μm . Membrany przeznaczone do nanofiltracji i odwróconej osmozy zawierają pory zdecydowanie mniejsze. Membrany nanofiltracyjne mają pory o wymiarach 1–10 nm, natomiast membrany osmotyczne często są opisywane jako nieporowate (*lite*) lub posiadające pory o wymiarach poniżej 1 nm [18, 19]. Na podstawie dostępnych danych literaturowych można wnioskować, że dodatek nanocząstek do roztworu membranotwórczego w większości wypadków powoduje zwiększenie wymiarów porów [6]. Według Arsuaga i współpr. [20] nanokompozytowe membrany ultrafiltracyjne (UF) wytworzone z polieterosulfonu (PES) i modyfikowane trzema rodzajami tlenków metali: glinu (Al_2O_3), tytanu (TiO_2) i cyrkonu (ZrO_2), zawierały pory o średnicach 4–8 nm. Takie same membrany bez udziału cząstek modyfikatora charakteryzowały się wymiarami porów 2–6 nm [20]. Podobny wpływ na zmianę struktury membran przeznaczonych do mikrofiltracji miał tlenek cyrkonu. Homaeigohar i Elbahri [21] wykazali, że w wypadku membran wytworzonych z PES bez dodatku ditlenku cyrkonu (ZrO_2) średni promień porów mieścił się w zakresie 1000–1500 nm, a w membranach z dodatkiem nanocząstek wymiary porów były kilkukrotnie większe i osiągały nawet 7500 nm [21]. Zinadini i współpr. [22] stwierdzili, że wymiary porów membran nanofiltracyjnych preparowanych z PVP [poli(winylopirolidon)] i PES z dodatkiem nanopłytek tlenku grafenu (GO) zależały od użytej ilości GO. W wypadku membran niemodyfikowanych wymiary porów wynosiły średnio 3,2 nm, membran z dodatkiem 0,1 % mas. GO w roztworze membranotwórczym wynosiły 3,8 nm, z dodatkiem 0,5 % mas. – 4,5 nm, jednak w odniesieniu do większej zastosowanej ilości nanopłytek wymiar porów zmalał do 3,8 nm [22]. Podobną zależność obserwowano w wypadku membran osmotycznych wytworzonych z PES z udziałem ditlenku tytanu (TiO_2). Vatanpour i współpr. [23] zastosowali trzy typy cząstek tlenku tytanu: P25 o najmniejszej powierzchni właściwej, P105 o siedmiokrotnie większej niż P25 powierzchni właściwej i PC500 o dziesięciokrotnie większej powierzchni właściwej (skrót są nazwami handlowymi pro-

duktów). Wykazali oni, że dodatek TiO_2 o najmniejszej powierzchni właściwej do roztworu membranotwórczego w ilości 1, 2 i 4 % mas. powodował zwiększenie średnicy porów w zakresie 4,2–5,8 nm w porównaniu z ich średnicą w membranie niemodyfikowanej równą 4 nm. Zastosowanie nanocząstek TiO_2 o większych wymiarach: PC105 i PC500 w stężeniu 1–2 % mas. również skutkowało nieznacznym zwiększeniem wielkości porów, o 0,1–0,3 nm. Natomiast udział 4 % mas. TiO_2 , zarówno P105, jak i PC500, powodował zmniejszenie wymiarów porów w tworzącej się membranie do wartości charakterystycznej dla membrany niemodyfikowanej [23]. Zhao i współpr. [24] wykazali, że wprowadzanie do roztworów membranotwórczych membran ultrafiltracyjnych z PVDF nanocząstek tlenku grafenu w ilości 0,5; 1,0 lub 2,0 % mas. przyczyniało się do zwiększenia wymiarów porów w strukturze. Membrana bez dodatku tlenku grafenu zawierała pory o średnicy rzędu 8 nm, natomiast w obecności 2 % mas. GO wymiary porów wzrosły do ok. 12,6 nm. Zaobserwowane zjawisko tłumaczono silnymi właściwościami hydrofilowymi tlenku grafenu [24] wynikającymi z obecności na powierzchni struktury grup funkcyjnych zawierających tlen: hydroksylowych, karboksylowych oraz epoksydowych [25], co wpływało na przyspieszenie kinetyki wymiany rozpuszczalnika na nierozpuszczalnik podczas żelowania błony polimerowej, a to z kolei przyczyniało się do zwiększenia średniego wymiaru porów preparowanej membrany. Co więcej, dodatek tych nanocząstek miał również pozytywny wpływ na właściwości antifoulingowe wytwarzanych membran. Stwierdzono, że największa ilość badanych zanieczyszczeń organicznych, w postaci białek surowiczej albuminy wołowej (BSA) obecnej w filtrowanym medium, osadziła się na membranie niemodyfikowanej (165,11 mg BSA/m²), podczas gdy membrany z dodatkiem GO charakteryzowały się znacznie mniejszym stopniem zanieczyszczenia (35,46 mg BSA/m²) [24]. Jednak nie w każdym wypadku obecność cząstek nanomodifikato-

ra w strukturze membran polimerowych skutkuje zwiększeniem ich porowatości i wymiarów porów. Hong i He [26] stwierdzili, że wprowadzenie 0,005 % mas. nanocząstek tlenku cynku (nano-ZnO) do membrany mikrofiltracyjnej (MF) syntetyzowanej z PVDF tylko nieznacznie zwiększyło średnicę porów, z ok. 70 do 80 nm. Natomiast zastosowanie większych stężeń ZnO od 0,01 % mas. do 1 % mas. wpływało na zmniejszenie wymiarów porów tworzącej się membrany do 60–70 nm [26]. W tabeli 1 zestawiono przykłady zmiany średnic porów wybranych polimerowych membran nanokompozytowych spowodowane wprowadzeniem do polimeru membranotwórczego różnej ilości nanocząstek modyfikatora.

Przeprowadzone dotychczas badania wykazały także, że dodatek nanocząstek może wpływać na zmianę chropowatości membrany. Na podstawie zdjęć AFM (*atomic force microscopy*) stwierdzono, że większa chropowatość membrany sprzyjała procesowi adsorpcji chemicznej lub fizycznej foulanta na jej powierzchni, przyczyniającemu się do szybszego i intensywniejszego przebiegu procesu *foulingu* [27, 28].

Właściwości powierzchniowe membran nanokompozytowych

Właściwości hydrofobowe/hydrofilowe

Najpoważniejszym problemem związanym z procesem filtracji membranowej jest zanieczyszczenie membran cząstkami materii znajdującej się w strumieniach wodnych, czyli zjawisko *foulingu* oraz *scalingu*. Blokowanie powierzchni i porów membrany prowadzi do wzrostu hydraulicznego oporu filtracji, a w konsekwencji do zmniejszenia objętościowego strumienia permeatu w jednostce czasu. Błony preparowane z polimerów o właściwościach hydrofobowych (np. wytworzone z PVDF) są bardzo podatne na to zjawisko. Z tego względu hydrofilowy charakter membrany często wiąże

T a b e l a 1. Średnice porów wybranych membran polimerowych modyfikowanych nanocząstkami

T a b l e 1. Pore diameters of selected nanocomposite membranes modified with nanomaterials

Rodzaj membrany	Rodzaj polimeru	Rodzaj nanocząstek	Zawartość nanocząstek % mas.	Średnica porów nm	Ref.
MF	PES	nano-ZrO ₂	0,0	1000–1600	[21]
			6,25	800–2000	
			11,76	5000–7500	
			16,66	ok. 4000	
UF	PVDF	tlenek grafenu (GO)	0,0	7,99 ± 0,02	[24]
			0,1	10,61 ± 0,15	
			1,0	12,34 ± 0,10	
			2,0	12,61 ± 0,08	
NF	PVP/PES	nanopłytki GO	0,0	3,2	[22]
			0,5	4,5	
			1,0	3,8	

się z lepszymi właściwościami anty foulingowymi. Jedną z kilku metod modyfikacji prowadzącej do zmiany charakteru powierzchni membrany jest wprowadzenie do jej struktury nanocząstek o właściwościach hydrofilowych [9].

Hydrofilowość powierzchni membrany zazwyczaj jest określana za pomocą kąta zwilżania. Im mniejsza jest jego wartość tym bardziej hydrofilowy charakter ma polimer membranotwórczy i tym większą wydajnością permeacji roztworów wodnych będzie się charakteryzować membrana [29]. Liang i współpr. [27] w charakterze modyfikatora membrany preparowanej z PVDF zastosowali nanocząstki tlenku cynku (nano-ZnO), których obecność wpłynęła na zmniejszenie kąta zwilżalności powierzchni membrany z 55 do 45°. Autorzy [27] wykazali również, że wraz ze wzrostem stężenia nanocząstek wartość kąta zwilżania powierzchni membrany maleje. Zwiększony stopień hydrofilowości membrany nie zmienił jednak w istotnym stopniu jej przepuszczalności, co autorzy uzasadnili zmianą struktury membrany preparowanej z udziałem nanocząstek. Podobny wpływ na hydrofilowość membrany wykonanej z mieszaniny PVA i PES miał także dodatek cząstek ditlenku tytanu. Zwiększanie jego stężenia w membranotwórczym roztworze w zakresie 0–0,5 % mas. spowodowało zmniejszenie kąta zwilżania membrany z 55,3 aż do 39°. W efekcie zwiększyła się hydrofilowość powierzchni membrany. Obecność cząstek TiO_2 skutkowała pojawieniem się na powierzch-

ni polimeru polarnych grup hydroksylowych, oddziaływujących siłami van der Waalsa z cząsteczkami wody i tworzących mostki wodorowe, dzięki czemu przepływ wody przez takie membrany był zdecydowanie większy niż przez membrany niezmodyfikowane [27]. Niemal identyczną zależność zaobserwowano w wypadku membran wytworzonych z PES z udziałem wielościennych nanorurek węglowych zawierających grupy aminowe (NH_2 -MWCNTs). Dodatek tych nanocząstek także spowodował zmniejszenie kąta zwilżania membrany, co świadczyło o zwiększeniu jej hydrofilowości. Shah i Murthy [32] wykazali, że dodatek wielościennych nanorurek węglowych (MWCNTs) zawierających grupy amidowe przyczynił się do zmniejszenia kąta zwilżania powierzchni membrany polisulfonowej, dzięki obecności hydrofilowych nanocząstek migrujących do powierzchni membrany w trakcie procesu inwersji faz [32]. Akar i współpr. [15] preparowali membrany PES z udziałem nanocząstek selenu (nano-Se) i miedzi (nano-Cu). Nanocząstki miedzi w większym stopniu zwiększały hydrofilowość membrany niż nanocząstki selenu, a dodatkowo przyczyniały się do zwiększenia jej porowatości. Wykazali przy tym, że udział nano-Se powodował nieznaczny wzrost hydrofobowości membrany. Membrany z dodatkiem obu modyfikatorów ulegały niewielkiemu *biofoulingowi*, ale zjawisko to zachodziło w większym stopniu na membranie modyfikowanej nano-Cu. Autorzy publikacji tłumaczą to efektem związanym prawdopo-

T a b e l a 2. Kąt zwilżania wybranych membran polimerowych modyfikowanych nanocząstkami

T a b l e 2. Water contact angle of selected nanocomposite membranes modified with nanomaterials

Rodzaj membrany	Rodzaj polimeru	Rodzaj nanocząstek	Zawartość nanocząstek % mas.	Kąt zwilżalności °	Ref.
NF	PVP/PES	nanopłytki GO	0,0	65,2	[22]
			0,1	58,6	
			0,5	53,2	
			1,0	55,3	
Brak danych	PES	nano-ZnO	0,0	56,0	[30]
			6,25	53,0	
			11,76	52,0	
			16,66	48,0	
NF	PES	NH_2 -MWCNT	21,05	43,0	[31]
			0,0	64,5	
			0,015	58,0	
			0,03	56,9	
			0,45	55,5	
Brak danych	PS	NH_2 -MWCNT	0,06	53,6	[32]
			0,0	77,7	
			0,1	77,6	
			0,2	77,6	
			0,5	77,5	
			0,7	76,3	
1,0	26,7				

dobnie z toksycznym oddziaływaniem jonów seleniu na bakterie obecne w filtrowanym medium. Co ważne, na podstawie porównania intensywności zjawiska *foulingu* zachodzącego na membranach niemodyfikowanych i zawierających nanocząstki, jednoznacznie potwierdzono pozytywny wpływ jonów metali na właściwości anty-foulingowe. W wypadku membrany niemodyfikowanej strumień permeatu o wielkości $2310 \text{ dm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ zmniejszył się o ok. 93,8 %, podczas gdy w wypadku membran modyfikowanych cząstkami nano-Cu lub nano-Se przepływ był ograniczony w mniejszym stopniu, odpowiednio, o 76,22 i 52,7 % [15].

W tabeli 2 przedstawiono wartości kątów zwilżania wybranych polimerowych membran nanokompozytowych. W zdecydowanej większości dodatek nanocząstek do membranotwórczego polimeru zwiększał hydrofilowość wytworzonych membran.

Ładunek powierzchniowy membran nanokompozytowych

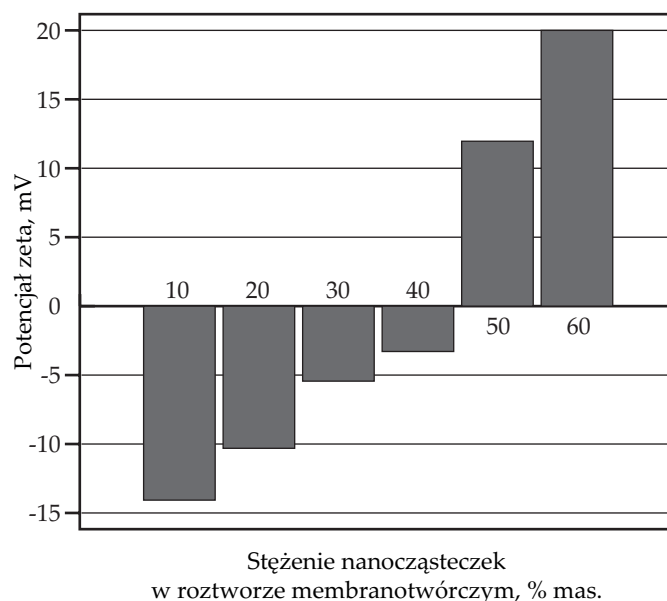
Membrany polimerowe zanurzone w roztworze wodnym charakteryzują się określonym ładunkiem powierzchniowym, wynikającym z obecności na powierzchni membrany zdolnych do dysocjacji grup funkcyjnych materiału membranotwórczego oraz z wartości jego punktu izoelektrycznego (*IEP* – *isoelectric point*). Wielkość tego ładunku jest silnie zależna od pH filtrowanego medium. W roztworach o charakterze zasadowym dysocjują głównie grupy karboksylowe i sulfonowe (czyli te o charakterze kwasowym), natomiast w roztworach o niskim pH – grupy aminowe. *IEP* określa wartość pH separowanego roztworu, w którym ładunek elektrostatyczny powierzchni membrany wynosi 0. W wypadku, gdy wartość pH roztworu filtrowanego jest mniejsza niż wartość punktu izoelektrycznego, wówczas membrana ma ładunek dodatni, natomiast w roztworach o $\text{pH} > \text{pH}_{IEP}$ wykazuje ładunek ujemny [28, 33]. Większości membran polimerowych przypisuje się ujemny ładunek powierzchniowy. W wypadku membran osmotycznych i nanofiltracyjnych skutkuje to zwiększonym współczynnikiem retencji soli w strumieniu wodnym oraz zminimalizowaniem procesu adsorpcji substancji organicznych i mikroorganizmów na powierzchni polimeru. Wartość i znak ładunku powierzchniowego membrany mają istotny wpływ na intensywność blokowania membran. Jeżeli powierzchnia membrany i cząstki zanieczyszczeń mają taki sam ładunek elektryczny, to siły wzajemnego oddziaływania elektrostatycznego zapobiegają osadzaniu się cząstek na powierzchni membrany. Materia organiczna charakteryzuje się najczęściej ujemnym ładunkiem elektrostatycznym, podobnie jak większość membran polimerowych, dlatego w warunkach filtracji takich roztworów są one bardziej odporne na zjawisko *foulingu* i dzięki temu przez dłuższy okres pracują ze stałą wydajnością. W wypadku, gdy celem jest usunięcie jonów metali ciężkich lub barwników jest

wskazane zastosowanie membran o dodatnim ładunku powierzchniowym [33].

Nanocząstki modyfikatora charakteryzują się zróżnicowanym potencjałem zeta, dlatego ładunek powierzchniowy membran nanokompozytowych zależy od rodzaju zastosowanych nanocząstek; np. TiO_2 lub nanorurek węglowych [34]. Kamińska i współpracownicy [35] wytworzyli membrany PES z dodatkiem nanorurek węglowych modyfikowanych grupami karboksylowymi. Membrany te w środowisku o niskim pH posiadały ładunek dodatni, natomiast w środowisku zasadowym ($\text{pH} > 7$) – ładunek ujemny. Dodatek nanorurek do polimeru membranotwórczego powodował, że wraz ze wzrostem pH roztworu następowało szybsze zmniejszenie potencjału zeta na powierzchni membrany niż w wypadku membrany niemodyfikowanej [35].

Ahmad i współpracownicy [36] wykazali, że potencjał elektrokinetyczny membran wykonanych z PVA ma wartość ujemną. Dodatek do polimeru nanocząstek TiO_2 spowodował, że potencjał się zwiększał wraz ze stężeniem cząstek modyfikatora w roztworze membranotwórczym (rys. 1) [36].

Roztwór wodny zawierający wyłącznie nanocząstki TiO_2 (100 % mas.) charakteryzował się wysokim potencjałem elektrokinetycznym na poziomie 20 mV, co sugeruje, że posiadał ładunek dodatni. Zawartość powyżej 40 % mas. nanocząstek TiO_2 w strukturze membrany z PVA spowodowała, że jej ładunek powierzchniowy również stał się dodatni [36]. Vatanpour i współpracownicy [31] badali membrany preparowane z mieszaniny PES i PVP modyfikowanej nanorurkami węglowymi zawierającymi grupy aminowe (NH_2 -MWCNTs). Na powierzchni membrany stwierdzono obecność grup sulfonowych ($\text{O}=\text{S}=\text{O}$) oraz amidowych ($\text{O}=\text{C}-\text{N}$). Stwierdzono, że ze wzrostem udziału nanocząstek zwiększał się ujemny ła-



Rys. 1. Potencjał zeta membran PVA i PVA/ TiO_2 [36]

Fig. 1. Zeta potential of PVA and PVA/ TiO_2 membranes [36]

dunek powierzchniowy membrany, częściowo zobojętniany dodatnim ładunkiem grup aminowych obecnych w nanorurkach węglowych [31].

WNIOSKI

Polimerowe membrany nanokompozytowe można otrzymywać z powszechnie dostępnych materiałów polimerowych modyfikowanych różnego rodzaju nanocząstkami. Odpowiedni dobór nanocząstek umożliwia zmianę właściwości transportowych i separacyjnych preparowanych membran, kształtowanych w zależności od składu i ilości filtrowanego medium.

Pod wpływem nanocząstek zmienia się struktura membrany, wymiary porów, ładunek elektrostatyczny i charakter hydrofobowy/hydrofilowy powierzchni oraz profil powierzchni rozdziału. Zmodyfikowane membrany charakteryzują się na ogół większą odpornością na zanieczyszczenie powierzchni i blokowanie porów.

Praca powstała w wyniku realizacji projektu badawczego finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki pod tytułem: "Modelowanie procesów transportu i separacji mikro-zanieczyszczeń organicznych przez modyfikowane membrany ultrafiltracyjne nowej generacji" o nr decyzji DEC-2016/21/B/ST8/03128.

LITERATURA

- [1] Kim J., van der Bruggen B.: *Environmental Pollution* **2010**, 158 (7), 2335.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.03.024>
- [2] Yin J., Deng B.: *Journal of Membrane Science* **2015**, 479, 256.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.11.019>
- [3] Bohdziewicz J., Kamińska G.: "Monographs of Environmental Engineering Comete, Membranes and Membranes Processes in Environmental Protection" (red. Konieczny K., Korus I.), Warszawa-Gliwice, **2014**, 118, 197.
- [4] Vatanpour V., Madaeni S.S., Moradian R. i in.: *Journal of Membrane Science* **2011**, 375, 284.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.055>
- [5] Dudziak M., Burdzik-Niemiec E.: *Przemysł Chemiczny* **2017**, 96 (2), 448.
<https://doi.org/10.15199/62.2017.2.35>
- [6] Ng L.Y., Mohammad A.W., Ng C.Y. i in.: *Desalination* **2013**, 308, 15.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.07.020>
- [7] Dong H., Wu L., Zhang L. i in.: *Journal of Membrane Science* **2015**, 494, 92.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.07.049>
- [8] Ahmad A.S., Quereshi M.I.A., Anum S., Yaqub G.: *International Journal of Advanced Research and Development* **2016**, 1 (12), 11.
<http://www.advancedjournal.com/download/198/1-9-38-761.pdf>
- [9] Kang G., Cao Y.: *Journal of Membrane Science* **2014**, 463, 145.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.03.055>
- [10] Chen Z., Rana D., Matsuura T., Yang Y.: *Separation and Purification Technology* **2014**, 133, 303.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.07.015>
- [11] Blus M., Tomczak E., Tylman M.: *Proceedings of ECOpole* **2015**, 9 (2), 541.
[https://doi.org/10.2429/proc.2015.9\(2\)063](https://doi.org/10.2429/proc.2015.9(2)063)
- [12] Miller D., Dreyer D., Bielawski C. i in.: *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, 56, 4662.
<https://doi.org/10.1002/anie.201601509>
- [13] Hofman M., Pietrzak R.: „Adsorbenty i Katalizatory: Wybrane Technologie a Środowisko” (red. Ryczkowski J.), Uniwersytet Rzeszowski, Rzeszów 2012, str. 335–342.
- [14] Arthanareeswaran G., Starov V.: *Desalination* **2010**, 276 (1), 57.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.09.006>
- [15] Akar N., Asar B., Dizge N., Koyuncu Y.: *Journal of Membrane Science* **2013**, 437, 216.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.02.012>
- [16] Liu F., Hashim N.A., Liu Y. i in.: *Journal of Membrane Science* **2011**, 375, 1.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.014>
- [17] Koseoglu-Imer D.Y.: *Desalination* **2013**, 316, 110.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.02.011>
- [18] Ratajczak P.: *Technologia Wody* **2013**, 4, 16.
- [19] Waczyński M., Kujawski W.: *Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny* **2008**, 3, 5.
- [20] Arsuaga J.M., Sotto A., del Rosario G., de Abajo J.: *Journal of Membrane Science* **2013**, 438, 131.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.11.008>
- [21] Homaeigohar S.S., Elbahri M.: *Journal of Colloid and Interface Science* **2012**, 372 (1), 6.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.01.012>
- [22] Zinadini S., Zinatizadeh A.A., Rahimi M. i in.: *Journal of Membrane Science* **2014**, 453, 292.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.10.070>
- [23] Vatanpour V., Salehi E., Khataee A. i in.: *Desalination* **2012**, 292, 19.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.02.006>
- [24] Zhao C., Xu X., Chen J., Yang F.: *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2013**, 1, 349.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.05.014>
- [25] Żwawiak J., Zaprutko L.: *Postępy Higieny i Medycyny Doświadczalnej* **2017**, 71, 129.
<https://doi.org/10.5604/01.3001.0010.3797>
- [26] Hong J., He Y.: *Desalination* **2012**, 302, 71.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.07.001>
- [27] Jin L.M., Yu S.L., Shi W.X. i in.: *Polymer* **2012**, 53, 5295.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.09.014>
- [28] Kowalik-Klimczak A., Bednarska A., Grądkowski M., Gierycz P.: *Polimery* **2016**, 61, 339.
<http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.339>
- [29] Fathizadeh M., Aroujalian A., Raisi A.: *Journal of Membrane Science* **2011**, 375, 88.

- <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.017>
- [30] Liang S., Xiao K., Mo Y., Huang X.: *Journal of Membrane Science* **2012**, 394–395, 184.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.12.040>
- [31] Vatanpour V., Esmaeili M., Farahani M.H.D.A.: *Journal of Membrane Science* **2014**, 466, 70.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.04.031>
- [32] Shah P., Murthy C.N.: *Journal of Membrane Science* **2013**, 437, 90.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.02.042>
- [33] Lalia B.S., Kochkodan V., Hashaikh R., Hilal N.: *Desalination* **2013**, 326, 77.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.06.016>
- [34] Kamińska G., Bohdziewicz J., Palacio L. i in.: *Desalination and Water Treatment* **2015**, 57, 1344.
<http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2014.1002277>
- [35] Kamińska G., Bohdziewicz J., Calvo J.I. i in.: *Journal of Membrane Science* **2015**, 493, 66.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.05.047>
- [36] Ahmad J., Deshmukh K., Habib M., Hägg M.B.: *Arabian Journal for Science & Engineering* **2014**, 39, 6805.
<https://doi.org/10.1007/s13369-014-1287-0>

Otrzymano 24 V 2018 r.