

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **235491**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **426201**

(22) Data zgłoszenia: **05.07.2018**

(51) Int. Cl.

B01D 67/00 (2006.01)

B01D 69/12 (2006.01)

B01D 71/02 (2006.01)

B01D 71/68 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

(54) **Sposób wytwarzania modyfikowanych membran z polieterosulfonu**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

13.01.2020 BUP 02/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

24.08.2020 WUP 12/20

(73) Uprawniony z patentu:

**ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET
TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE,
Szczecin, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**SYLWIA MOZIA, Bezrzecze, PL
PAULINA SIENKIEWICZ, Szczecin, PL
KACPER SZYMAŃSKI, Szczecin, PL
DOMINIKA DAROWNA, Świnoujście, PL
ZOFIA LENDZION-BIELUŃ, Kościno, PL
AGATA MARKOWSKA-SZCZUPAK,
Szczecin, PL
ANTONI WALDEMAR MORAWSKI,
Szczecin, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Monika Wielecka

PL 235491 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania modyfikowanych membran z polieterosulfonu. Otrzymane hybrydowe membrany mają poprawione właściwości transportowe i antybakteryjne oraz zwiększoną odporność na blokowanie (fouling). Membrany mogą znaleźć zastosowanie w oczyszczaniu wody i ścieków.

Do otrzymywania membran polimerowych przeznaczonych do oczyszczania wody i ścieków wykorzystuje się różnego rodzaju polimery, takie jak polisulfon (PSU), poli(fluorek winylidenu) (PVDF), polieterosulfon (PES) i inne. Membrany wykonane z polieterosulfonu charakteryzują się dobrą odpornością w szerokim zakresie pH i temperatury (zwykle do 95°C) i wytrzymałością mechaniczną. Jednocześnie wykazują stosunkowo niską hydrofilowość, co skutkuje niską przepuszczalnością wody, a także przyczynia się do zwiększonej podatności na blokowanie przez substancje organiczne (fouling) oraz rozwój biofilmu na ich powierzchni (biofouling). W celu ograniczenia tych niekorzystnych zjawisk stosuje się różnego rodzaju modyfikacje, w tym z zastosowaniem nanomateriałów.

W pracach (Thanigaivelan A. i in., *Applied Polymer Science*, 2016, 42848) oraz (Hosseini S.M. i in., *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2017, 347, 1774–1780) opisano wpływ dodatku nanocząstek tlenku magnezu (MgONPs) na poprawę właściwości transportowych oraz odporności na fouling. W publikacji (Akal N. i in., *Journal of Membrane Science*, 2013, 437, 216–226) omówiono badania wpływu dodatku nanocząstek miedzi i selenu na poprawę właściwości antybakteryjnych oraz odporności na blokowanie otrzymanych membran. Jako substancje modyfikujące stosowano również nanorurki węglowe (Choi J.-H. i in., *Journal of Membrane Science*, 2006, 284, 406–415), nanorurki haloizytowe (Chen Y. i in., *Chemical Engineering Journal*, 365, 2015, 70–78), nanocząstki tlenku grafenu (GO) (Zhu Y. i in., *Journal of Membrane Science*, 2018, 550, 173–19) oraz nanocząstki krzemionki (SiO₂) (Shen J. i in., *Chemical Engineering Journal*, 2011, 168, 1272–1278). Znane jest również podejście, w którym wykorzystywane są nanocząstki hybrydowe, np. GO-ZnO (Mahlangu O. T. i in. *Water Science and Technology*, 2017, 76, 501–514). Nanocząstkami stosowanymi do modyfikacji membran polimerowych są również nanorurki TiO₂ i nanorurki tytanianowe (TNTs) opisane w (Yee M.S., i in., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 520, 701–711; Subramaniam M.N. i in., *Chemical Engineering Journal*, 2017, 316, 101–110; Padaki M. i in., *Desalination*, 2015, 362, 141–150; Alsohaimi I.H. i in., *Chemical Engineering Journal*, 2017, 316, 573–583). Membrany z polieterosulfonu modyfikowane nanorurkami tytanianowymi były również przedmiotem zgłoszeń P.424456 i P.424458. W literaturze przedmiotu dostępne są ponadto informacje na temat otrzymywania membran polimerowych modyfikowanych związkami srebra, w tym nanocząstkami srebra (Ag-NPs). W pracy (Basri H. i in., *Desalination*, 2010, 273, 72–80) opisano pozytywny wpływ dodatku AgNO₃ na właściwości antybakteryjne oraz poprawę hydrofilowości membran wykonanych z polieterosulfonu z dodatkiem poliwinylpirolidonu (PVP). Wpływ dodatku nanocząstek srebra na poprawę hydrofilowości, odporności na fouling oraz właściwości antybakteryjnych przeciwko *Escherichia coli* membran otrzymanych metodą fotopolimeryzacji PES z zastosowaniem akrylu amidu jako monomeru, połączonej z osadzaniem Ag-NPs na ich powierzchni, opisano w publikacji (Sawada I. i in., *Journal of Membrane Science*, 2012, 387, 1–6). W pracy (Amouamouha M. i in., *Membranes*, 2017, 7, 64) omówiono wpływ grubości warstwy Ag-NPs nanoszonej metodą fizycznego osadzania z fazy gazowej na poprawę właściwości transportowych, hydrofilowości oraz właściwości antybakteryjnych membran wykonanych z PES oraz PVDF. Wpływ dodatku Ag-NPs opisano również w (Li, J. H., *Applied Surface Science*, 2013, 265, 663–670). W literaturze przedmiotu znajdują się ponadto informacje dotyczące wykorzystania nanokompozytów Ag-TiO₂ jako produktu o zwiększonych właściwościach antybakteryjnych (Patrón-Soberano A. i in., *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2017, 16, 854–860; Grandcolas M. i in., *Materials Letters*, 2011 65, 236–239 oraz Guin D i in., *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111, 13393–13397). W publikacji (He B.L., *Electrochemistry Communications*, 2007, 9, 452–430) przedstawiono wykorzystanie dodatku Ag/TiO₂ do wytwarzania baterii litowo-jonowych.

Sposób wytwarzania modyfikowanych membran z polieterosulfonu, według wynalazku, polegający na wykorzystaniu metody inwersji faz (w wariacie mokrym), charakteryzuje się tym, że roztwór błonotwórczy zawierający 15% masowych polieterosulfonu i 85% masowych *N,N*-dimetyloformamidu oraz nanorurki tytanianowe pokryte nanocząstkami srebra (Ag/TNTs) otrzymuje się poprzez połączenie roztworu polieterosulfonu w *N,N*-dimetyloformamidzie z zawiesiną nanorurek pokrytych srebrem Ag/TNTs w *N,N*-dimetyloformamidzie. Powstały roztwór poddaje się mieszaniu z wykorzystaniem ultradźwięków, polegającym na sonikacji w łaźni ultradźwiękowej w temperaturze 20–25°C oraz mieszaniu

z grzaniem na mieszadło magnetycznym w temperaturze 55–60°C naprzemiennie co 15 minut przez 2 godziny. Otrzymany roztwór błonotwórczy wylewa się na płytę i zanurza w nierozpuszczalniku używając membranę. W sposobie stosuje się nanomateriał Ag/TNTs w ilości 1% masowy w stosunku do polieterosulfonu i o zawartości srebra w zakresie 2,83–23,21% masowy. Stosuje się nanorurki tytanianowe otrzymane metodą hydrotermalną. Na nanorurkach osadza się nanosrebro w procesie fotodepozycji z zastosowaniem promieniowania UVC, a jako prekursor srebra stosuje się AgNO₃. Stosuje się nanorurki o średnicy 6–8 nm i długości 50–200 nm. Prekursor srebra do wytworzenia nanomateriału Ag/TNTs stosuje się w stężeniu 2,5–100 mmol/dm³. Jako nierozpuszczalnik stosuje się wodę.

Zaletą rozwiązania jest to, że uzyskuje się membrany o zwiększonej przepuszczalności wody i odporności na blokowanie (fouling) oraz poprawionych właściwościach antybakteryjnych w porównaniu do membrany niemodyfikowanej oraz membran modyfikowanych nanorurkami tytanianowymi nie zawierającymi srebra.

Wynalazek jest bliżej przedstawiony w poniższych przykładach wykonania

Przykład 1

Membranę 15%PES_2,83%Ag/TNT otrzymano metodą inwersji faz (wariant mokry) stosując układ: (1) polimer: polieterosulfon (PES), (2) rozpuszczalnik polimeru: *N,N*-dimetyloformamid (DMF), (3) modyfikator: nanorurki tytanianowe zawierające 2,83%mas. Ag (2,83%Ag/TNTs), (4) nierozpuszczalnik: woda demineralizowana.

Nanorurki tytanianowe wytworzono metodą hydrotermalną stosując TiO₂ w postaci anatazu, na podstawie metodyki opisaney w (Możia S., Borowiak-Paleń E., Przepiórski J, Grzmil B., Tsumura T., Toyoda M., Grzechulska-Damszel J, Morawski A. W., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71, 2010, 263–272). W tym celu do naczynia teflonowego dodano 2 g TiO₂ i 60 cm³ 10 mol/dm³ roztworu NaOH, po czym zawiesinę poddano sonikacji przez czas 1 h, a następnie umieszczono w autoklawie na okres 24 h w temperaturze 140°C. Otrzymany produkt odmywano wodą ultraczystą (18,2 MΩ·cm w 25°C) i 0,1 mol/dm³ roztworem HCl, po czym suszono w 80°C. Średnica oraz długość nanorurek wynosiła, odpowiednio, 6–8 nm i 50–200 nm.

Następnie na otrzymanych nanorurkach tytanianowych osadzono metodą fotodepozycji nanocząstki srebra w następujący sposób. Do 100 cm³ roztworu AgNO₃ o stężeniu 2,5 mmol/dm³ dodano 1 g TNT, zawiesinę umieszczono w szklanym reaktorze i mieszano z prędkością 250 obr/min w temperaturze pokojowej przez okres 2 h, poddając jednocześnie naświetlaniu niskociśnieniową lampą rtęciową (15 W, λ_{max} = 254 nm). Następnie otrzymany materiał odwirowano, a osad przemywano kilkakrotnie wodą dejonizowaną w celu pozbycia się nadmiaru jonów Ag⁺. Odmyty osad suszono w temperaturze 80°C przez 12 h.

W celu przygotowania roztworu błonotwórczego do butelki (A) wprowadzono 83,8 mg nanocząstek Ag/TNTs oraz 10 cm³ rozpuszczalnika (DMF) i uzyskaną mieszaninę poddano sonikacji z użyciem homogenizatora ultradźwiękowego (Sonics Vibro-cell VCX 130, Ø 6 mm, 130 W, 20 kHz) przy amplitudzie 80% przez 30 minut w celu rozproszenia Ag/TNTs w DMF. Tak uzyskaną dyspersję wprowadzono do wcześniej przygotowanego w drugiej butelce (B) roztworu PES (8,38 g) w DMF (40 cm³). Zawiesinę mieszano naprzemiennie co 15 minut przez 2 h na mieszadło magnetyczne z prędkością 200 obr/min w temperaturze 55–60°C oraz sonikowano w łaźni ultradźwiękowej w temperaturze 20–25°C, a następnie pozostawiono do odgazowania. Tak otrzymany roztwór błonotwórczy wylano na szklanej płycie w postaci filmu przy użyciu aplikatora z regulowaną szczeliną (wysokość szczeliny: 0,1 mm). Płytę z filmem polimerowym zanurzano w nierozpuszczalniku o temperaturze 20±1°C. Gotową membranę przechowywano w nierozpuszczalniku przez 24 h w celu usunięcia pozostałości rozpuszczalnika.

Właściwości antybakteryjne membrany 15%PES_2,83%Ag/TNT określono według następującej procedury. Membranę o wymiarach 12,5 cm x 4,5 cm oraz mieszadło magnetyczne wprowadzono do sterylnej butelki zawierającej 100 cm³ zawiesiny bakterii *Escherichia coli* (szczep ATCC® 29425) o gęstości optycznej 0,5 w skali McFarlanda (co odpowiada 1,5 x 10⁸/cm³ komórek bakteryjnych). Butelkę umieszczono w cieplarni na czas 40 h w temperaturze 37°C zapewniając mieszanie z prędkością 250 obr/min. Po 40 h inkubacji pobrano 1 cm³ zawiesiny bakterii, a następnie przeprowadzono serię rozcieńczeń dziesiętnych w roztworze NaCl (0,85% NaCl) i wykonano posiew na szalkach Petriego z agarrem PCA (BTL, Polska). Szalki wraz z zaszczipionymi bakteriami inkubowano przez 24 h w temperaturze 37°C. Po tym czasie zliczono widoczne kolonie bakteryjne i określono ich liczbę jako jtk/cm³. W celach porównawczych przeprowadzono w analogiczny sposób doświadczenie z użyciem niemodyfikowanej membrany 15%PES (tj. membrany niezawierającej Ag/TNTs). Aktywność antybakteryjną

oszacowano na podstawie przeżywalności bakterii i wyrażono jako procentowe obniżenie liczby kolonii bakterii w obecności membrany w odniesieniu do próby ślepej – tj. próby bez membrany.

Przeżywalność bakterii w obecności membrany 15%PES_2,83%Ag/TNT wynosiła 79% i była niższa niż dla membrany 15%PES (ok. 97%).

Przykład 2

Membranę 15%PES_7,26%Ag/TNT otrzymano metodą inwersji faz (wariant mokry), z zastosowaniem polieterosulfonu (PES), *N,N*-dimetyloformamidu (DMF) jako rozpuszczalnika polimeru, nanorurek tytanianowych zawierających 7,26% mas. Ag (7,26% Ag/TNTs) oraz wody demineralizowanej jako nierozpuszczalnika.

Nanorurki tytanianowe modyfikowane nanocząstkami srebra otrzymano jak w przykładzie 1, z tym, że zastosowano roztwór AgNO_3 o stężeniu 10 mmol/dm³.

Membranę 15%PES_7,26%Ag/TNT zbadano pod kątem poprawy właściwości antybakteryjnych według metody opisanej w przykładzie 1. Przeżywalność bakterii w obecności membrany 15%PES_7,26%Ag/TNT wynosiła 39% i była niższa niż dla membrany 15%PES (ok. 97%).

Przykład 3

Membranę 15%PES_11,44%Ag/TNT otrzymano metodą inwersji faz (wariant mokry), z zastosowaniem polieterosulfonu (PES), *N,N*-dimetyloformamidu (DMF) jako rozpuszczalnika polimeru, nanorurek tytanianowych zawierających 11,44% mas. Ag (11,44% Ag/TNTs) oraz wody demineralizowanej jako nierozpuszczalnika.

Nanorurki tytanianowe modyfikowane nanocząstkami srebra otrzymano jak w przykładzie 1, z tym, że zastosowano roztwór AgNO_3 o stężeniu 50 mmol/dm³.

W celu określenia właściwości transportowych membrany 15%PES_11,44%Ag/TNT wykorzystano instalację wyposażoną w pompę tłokową, dwa moduły membranowe ze stali nierdzewnej oraz zbiornik nadawy. Ciśnienie korygowano za pomocą zaworu iglicowego. Nadawa (roztwór zasilający) w module membranowym ulegała podziałowi na dwa strumienie: permeat i retentat. Ciśnienie transmembranowe stosowane podczas procesu wynosiło $\Delta P = 0,3$ MPa. Temperaturę nadawy utrzymywano na poziomie $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Powierzchnia efektywna membrany umieszczonej w module wynosiła 25 cm². Podczas procesu ultrafiltracji wody demineralizowanej określono maksymalny strumień permeatu ($J_{\max}$) przepływający przez membranę 15%PES_11,44%Ag/TNT. W celach porównawczych wyznaczono również maksymalny strumień permeatu dla membrany z polieterosulfonu (15%PES) otrzymanej według tego samego sposobu, jednak niezawierającej nanomodyfikatora.

Podczas ultrafiltracji wody destylowanej maksymalny strumień permeatu ($J_{\max}$) przez membranę 15%PES_11,44%Ag/TNT przy ciśnieniu 0,3 MPa zwiększył się w stosunku do membrany niemodyfikowanej o ok. 15%.

Przykład 4

Zastosowano membranę 15%PES_11,44%Ag/TNT jak w przykładzie 3. Membranę zbadano pod kątem poprawy właściwości antybakteryjnych według metody opisanej w przykładzie 1. Przeżywalność bakterii w obecności membrany 15%PES_11,44%Ag/TNT wynosiła 30% i była niższa niż dla membrany 15%PES (ok. 97%).

Przykład 5

Membranę 15%PES_23,21%Ag/TNT otrzymano metodą inwersji faz (wariant mokry), z zastosowaniem polieterosulfonu (PES), *N,N*-dimetyloformamidu (DMF) jako rozpuszczalnika polimeru, nanorurek tytanianowych zawierających 23,21% mas. Ag (23,21% Ag/TNTs) oraz wody demineralizowanej jako nierozpuszczalnika.

Nanorurki tytanianowe modyfikowane nanocząstkami srebra otrzymano jak w przykładzie 1, z tym, że zastosowano roztwór AgNO_3 o stężeniu 100 mmol/dm³.

Membranę 15%PES_23,21%Ag/TNT analizowano pod kątem poprawy właściwości transportowych według metody opisanej w przykładzie 1. Podczas ultrafiltracji wody demineralizowanej maksymalny strumień permeatu ($J_{\max}$) przez membranę 15%PES_23,21%Ag/TNT przy ciśnieniu 0,3 MPa zwiększył się w stosunku do membrany niemodyfikowanej o ok. 34%.

Przykład 6

Zastosowano membranę 15%PES_23,21%Ag/TNT jak w przykładzie 5. Membranę zbadano pod kątem poprawy właściwości antybakteryjnych według metody opisanej w przykładzie 1. Przeżywalność bakterii w obecności membrany 15%PES_23,21%Ag/TNT wynosiła 6% i była niższa niż dla membrany 15%PES (ok. 97%).

Przykład 7

Odporność membrany 15%PES_2,83%Ag/TNT na blokowanie określono wykorzystując instalację do ultrafiltracji zawierającą dwa moduły membranowe, w których umieszczono arkusze membrany o powierzchni roboczej 25 cm², pompę tłokową oraz zbiornik nadawy. Ciśnienie regulowano za pomocą zaworu iglicowego. Proces prowadzono przy ciśnieniu transmembranowym $\Delta P = 0,2$ MPa i temperaturze roztworu zasilającego (nadawy) $t = 20 \pm 1^\circ\text{C}$. Jako nadawę zastosowano roztwór surowiczej albuminy wołowej (BSA) o stężeniu 1 g/dm³. W celu określenia odporności membrany na blokowanie mierzono strumień permeatu ($J_{\max}$) przepływający przez membranę 15%PES_2,83%Ag/TNT. Dla porównania wyznaczono również strumień permeatu podczas ultrafiltracji BSA przez membranę z polietersulfonu (15%PES) otrzymaną według tego samego sposobu, jednak niezawierającą nanomodifikatora.

W czasie ultrafiltracji BSA przez membranę 15%PES_2,83%Ag/TNT strumień permeatu był wyższy od strumienia zmierzonego dla membrany niemodyfikowanej PES15% o 15%.

Przykład 8

Odporność membrany 15%PES_11,44%Ag/TNT na blokowanie określono jak w przykładzie 7. W czasie prowadzenia procesu ultrafiltracji BSA przez membranę 15%PES_11,44%Ag/TNT strumień permeatu był wyższy od strumienia zmierzonego dla membrany niemodyfikowanej PES15% o 29%.

Przykład 9

Odporność membrany 15%PES_23,21%Ag/TNT na blokowanie określono jak w przykładzie 7. W czasie prowadzenia procesu ultrafiltracji BSA przez membranę 15%PES_23,21%Ag/TNT strumień permeatu był wyższy od strumienia zmierzonego dla membrany niemodyfikowanej PES 15% o 25%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania modyfikowanych membran z polietersulfonu, polegający na zastosowaniu metody inwersji faz (w wariantcie mokrym), **znamienny tym**, że roztwór błotowórczy zawierający 15% masowych polietersulfonu i 85% masowych *N,N*-dimetyloformamidu oraz Ag/TNTs otrzymuje się poprzez połączenie roztworu polietersulfonu w *N,N*-dimetyloformamidzie z zawiesziną nanorurek pokrytych srebrem Ag/TNTs w *N,N*-dimetyloformamidzie, a powstały roztwór poddaje mieszaniu z wykorzystaniem ultradźwięków, polegającym na sonikacji w łaźni ultradźwiękowej w temperaturze 20–25°C oraz mieszaniu z grzaniem na mieszadle magnetycznym w temperaturze 55–60°C naprzemiennie co 15 minut przez 2 godziny, po czym uzyskany roztwór błotowórczy wylewa się na płytę i zanurza w nierozpuszczalniku uzyskując membranę, przy czym stosuje się nanomateriał Ag/TNTs w ilości 1% masowy w stosunku do polietersulfonu i o zawartości srebra w zakresie 2,83–23,21% masowy.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się nanorurki tytanianowe otrzymane metodą hydrotermalną.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że na nanorurkach osadza się nanosrebro w procesie fotodepozycji z zastosowaniem promieniowania UVC, a jako prekursor srebra stosuje się AgNO₃.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się nanorurki o średnicy 6–8 nm i długości 50–200 nm.
5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że prekursor srebra stosuje się w stężeniu 2,5–100 mmol/dm³.
6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako nierozpuszczalnik stosuje się wodę.