

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **237584**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **421707**

(22) Data zgłoszenia: **25.05.2017**

(51) Int.Cl.
A61L 2/232 (2006.01)
B01D 69/02 (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01)

(54) **Sposób termicznej depozycji nanostruktur o aktywności przeciwdrobnoustrojowej
na powierzchni polimerowych materiałów filtracyjnych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
03.12.2018 BUP 25/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
04.05.2021 WUP 09/21

(73) Uprawniony z patentu:

**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ
– INSTYTUT TECHNOLOGII EKSPLOATACJI,
Radom, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

JAROSŁAW SKOWROŃSKI, Radom, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Alicja Rumpel

PL 237584 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób termicznej depozycji funkcjonalnych nanostruktur o aktywności przeciwdrobnoustrojowej na polimerowych materiałach filtracyjnych, takich jak membrany i włókninowe filtry węglane. Sposób charakteryzuje się depozycją nanocząstek na powierzchni polimerowego materiału filtracyjnego z zastosowaniem obróbki termicznej materiału, poddanego uprzedniemu osadzeniu funkcjonalnych nanostruktur z zawiesiny i/albo roztworu.

Na przestrzeni ostatnich dziesięcioleci obserwuje się stały i dynamiczny rozwój technik filtracyjnych, w tym membranowych, oraz obszarów ich zastosowań. Przewaga tej techniki separacyjnej wynika z szeregu istotnych zalet, takich jak selektywność, łatwość zastosowania, skalowalność, możliwość pracy w warunkach izotermicznych i przy niższych nakładach energetycznych. W odniesieniu do membran, w 2014 roku wartość rynku światowego modułów membranowych do filtracji wody i zastosowań przemysłowych oszacowano na ok 18,4 mld. dolarów. Według raportu Acmite Market Intelligence z listopada 2015 roku, dotyczącego światowego rynku technologii membranowych, przewiduje się dalszy roczny wzrost rynku światowego modułów membranowych na poziomie 6% i osiągnięcie pułapu 26,1 mld. dolarów do roku 2020. Europa zajmuje tradycyjnie wysoką pozycję na światowym rynku, wynikającą z dużych nakładów na rozwój tej branży jak również stale zaostrzanych norm jakości wody. Na podtrzymanie tego trendu w kolejnych latach wpływ będą mieć przede wszystkim wzrost populacji i rosnące globalne zanieczyszczenie wód. Zasadnicze znaczenie dla dalszego dynamicznego rozwoju branży membranowej będzie mieć też zastosowanie innowacyjnych rozwiązań technologicznych, w tym funkcjonalizacja.

Najważniejszą funkcją materiałów filtracyjnych, w tym membran, jest rola selektywnej bariery między dwiema sąsiadującymi fazami, regulującej transport wybranych substancji między nimi. Mimo stale rosnącego znaczenia filtrów ceramicznych i metalowych, większość z nich jest i będzie wytwarzanych z syntetycznych polimerów. Cechują je bardzo dobre ogólne właściwości fizykochemiczne, bierność chemiczna i łatwość przetwarzania, które stanowią o przewadze zalet tych materiałów w produkcji elementów filtracyjnych. Obecnie jednak, oprócz pełnienia zasadniczej funkcji selektywnej bariery, rozwój technik filtracyjnych zmierza ku funkcjonalizacji powierzchni filtrów w celu polepszenia ich właściwości aplikacyjnych. Mogą one polegać na zwiększonej odporności na powierzchniowe zanieczyszczenia (fouling, bio-fouling), zdolności do samooczyszczania czy też posiadania właściwości katalitycznych, pełniących dodatkowe funkcje w układzie. Wykorzystywane powszechnie do produkcji filtrów polimery takie jak polietylen, polipropylen, poliamid i polysulfon w swojej wyjściowej postaci nie posiadają żadnych dodatkowych właściwości tego rodzaju. Istnieje szereg metod modyfikowania powierzchni gotowych produktów różnymi technikami, w tym drogą ekspozycji na płomień, promieniowanie, plazmę, chemikalia, strumień fotonów, elektronów lub jonów. Obecnie jednym z wiodących zagadnień jest wzbogacanie materiałów filtracyjnych funkcjonalnymi nanostrukturami, w tym także o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych.

Zasadniczym podziałem metod modyfikacji polimerowych materiałów filtracyjnych jest modyfikacja „w masie” na etapie wytwarzania oraz modyfikacja powierzchniowa gotowych produktów. Zaletą pierwszej z metod jest uzyskiwanie zmian w całej objętości danego tworzywa, wadą zaś istotne trudności technologiczne takiego procesu wytwarzania. Modyfikacja powierzchniowa jest technicznie mniej skomplikowana, pozwala też wzbogacać gotowe produkty, często z zachowaniem istotnych parametrów obiektu wyjściowego.

Większość doniesień literaturowych dotyczy metod osadzania nanostruktur w masie polimeru używanego następnie do produkcji membran i filtrów. Mniej liczne publikacje dotyczą technik powierzchniowej depozycji nanocząstek, głównie z wykorzystaniem procesów plazmowych, jak opisano w pracy H. Palza (International Journal of Molecular Sciences, 2015, 16, 2099–2116). Moreira i in. (Journal of Physics: Conference series, 2012, 370) wykorzystali opisywaną technikę do wytwarzania modyfikowanych *in-situ* membran katalitycznych ogniw paliwowych. Uzyskiwane w ten sposób nanocząstki platyny zostały równomiernie i trwale zdeponowane na powierzchni membrany bez niszczenia jej struktury. W podobny sposób Park i in. z sukcesem immobilizowali antybakteryjne nanocząstki srebra na powierzchni cienkich membran kompozytowych wykonanych z poliamidu, wykorzystując metodę fizycznego osadzania plazmą z fazy gazowej (APD) (Journal of Membrane Science 2016, 513, 226–235).

Z chińskiego zgłoszenia patentowego CN104370472 znany jest sposób wytwarzania szklanej membrany naładowanej cząstkami nano-TiO₂. Sposób obejmuje reakcję tytanianu tetrabutylowego

i acetyl acetonu w bezwodnym etanolu w celu uzyskania TiO_2 , a następnie zanurzenie membrany w roztworze TiO_2 i przeprowadzanie kalcynacji w celu otrzymania amorficznej lub polikrystalicznej powłoki powlekającej. Reakcja jest prowadzona w pH od 1 do 3, natomiast kalcynowanie przeprowadza się w temp. 450–550°C przez 2–3 h.

Z chińskiego patentu CN100428984 znany jest sposób przygotowania membrany nanorurek z TiO_2 domieszkowanym Si, polegający na zanurzeniu membrany w 5–50 mol/dm³ roztworze TiO_2 domieszkowanym Si, a następnie suszeniu membrany i wyprażeniu jej w 400–700°C. Podobnie, w opisie CN1269565 ujawniono sposób wytwarzania membrany z cząstkami nano- $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ obejmujący przygotowanie zolu nano- $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ i zanurzenie w nim membrany. Następnie, membranę suszy się w 60°C–150°C i kalcynuje w 500–700°C przez 1–3 godziny.

W wielu przypadkach prezentowane metody inkorporacji nanostruktur do polimerowych materiałów filtracyjnych charakteryzują się złożonością, utrudniającą zarówno skalowalność samych technik jak również ich aplikację w szerokiej gamie zastosowań. Ponadto wymienione metody niejednokrotnie wiążą się z generowaniem niebezpiecznych odpadów, a także częściową lub całkowitą ingerencją w proces produkcyjny danego materiału filtracyjnego. Powoduje to znaczący wzrost kosztów funkcjonalizacji materiału jak również uniemożliwia wykorzystanie jej w szerokim zakresie.

Sposób termicznej depozycji nanostruktur o aktywności przeciwdrobnoustrojowej na powierzchni polimerowych materiałów filtracyjnych według wynalazku polega na powierzchniowej immobilizacji funkcjonalnych nanostruktur metali, wybranych spośród chromu (Cr), tytanu (Ti), miedzi (Cu), złota (Au), srebra (Ag), gliniu (Al), cynku (Zn), cyrkonu (Zr), platyny (Pt), palladu (Pd), oraz ich tlenków. W pierwszym etapie polimerowy materiał filtracyjny zanurza się w jedno- lub wieloskładnikowej zawieszynie i/albo roztworze nanostruktur. Korzystnie, w roli fazy rozpraszającej stosuje się jednowodorotlenowe alkohole o 1–5 atomów węgla w cząsteczce i/albo ich mieszaniny, w formie bezwodnej lub wodnych roztworów. Po procesie depozycji faza rozpraszająca jest usuwana z polimerowego materiału filtracyjnego poprzez odparowanie. W drugim etapie immobilizacji polimerowy materiał filtracyjny ze zdeponowanymi nanostrukturami ogrzewa się w czasie od 0,1 do 60 minut, w temperaturze od 30 do 300°C. Po procesie termicznej obróbki nanostruktury luźno związane z powierzchnią polimerowego materiału filtracyjnego są usuwane. Korzystnie, luźno związane struktury usuwa się za pomocą sprężonego gazu, wybranego spośród powietrza i gazów obojętnych, i/albo w procesie jedno lub wielokrotnego płukania w wodzie dejonizowanej lub demineralizowanej w czasie od 1 do 30 minut. Korzystnie, proces płukania jest wspomagany ultradźwiękami. Immobilizowane struktury w razie konieczności poddaje się impregnacji w roztworach soli dobranych w taki sposób, aby na powierzchni osadzanych nanostruktur metali tworzyły się ich trudno rozpuszczalne sole. Celem tego zabiegu jest obniżenie ich stopnia rozpuszczalności w wodzie a tym samym zwiększenie stabilności.

Przeprowadzone badania wykazały przydatność opisywanego sposobu według wynalazku w procesach nadawania właściwości antybakteryjnych litym polimerom jak również polimerowym membranom separacyjnym. Na przykład membrany polimerowe zmodyfikowane w opisywany sposób nanocząstkami tlenku cynku spowodowały 100% redukcję ilości żywych drobnoustrojów w badaniu wg. ASTM E2149. Stwierdzono korelację pomiędzy parametrami procesu obróbki a wydajnością depozycji nanocząstek tlenku cynku na powierzchni materiału. Sposób charakteryzuje się wysoką skutecznością, możliwością zastosowania w przypadku różnych materiałów polimerowych w postaci litej, porowatej lub włóknistej.

Przedmiot wynalazku przedstawiono w przykładach wykonania.

P r z y k ł a d I

Rurkową, mikrofiltracyjną membranę polipropylenową zanurzono na 1 h w 1% zawieszynie nanocząstek tlenku cynku z syntezy hydrotermalnej w 96% alkoholu etylowym. Następnie membranę poddano suszeniu w temperaturze 105°C w ciągu 1 h, po czym poddano ją obróbce termicznej w 162°C przez 10 min. Po obróbce termicznej membranę poddano trzykrotnemu trzydziestominutowemu płukaniu w wodzie dejonizowanej i poddano działaniu ultradźwięków (35 kHz, 75 W). Część zmodyfikowanego w ten sposób materiału poddano dodatkowo procesowi impregnacji poprzez zanurzenie w 0,5% wodnym roztworze siarczku sodu przez 15 minut. W końcowym etapie membranę wysuszone w temperaturze 105°C przez okres 3 h.

Uzyskano membrany polimerowe, na powierzchni której za pomocą techniki SEM/EDS uwidoczniło nanostruktury tlenku cynku. Ponadto, membrany pierwotnie nie wykazujące właściwości antybakteryjnych uzyskały takie właściwości, wywołując 100% redukcję ilości żywych mikroorganizmów określonej wg. metody ASTM E2149, przy czym ze względu na efekt roztwarzania nanostruktur skuteczność

ta malała do ok. 87% po 72-godzinnym przechowywaniu membran w wodzie dejonizowanej. Część materiału impregnowana w roztworze siarczku sodu i przechowywana w tych samych warunkach nie wykazywała obniżenia skuteczności antybakteryjnej.

Przykład II

Rurkową, mikrofiltracyjną membranę polipropylenową zanurzano na 1 h w 1% zawiesinie komercyjnej bieli tytanowej o $\geq 90\%$ zawartości tlenku tytanu o strukturze nanometrycznej w 99,7% alkoholu izopropylowym. Następnie membranę poddano suszeniu w temperaturze 105°C w ciągu 1 h, po czym poddano ją obróbce termicznej w 162°C przez 10 min. Po obróbce termicznej membranę oczyszczono przy użyciu sprężonego powietrza. W końcowym etapie membranę wysuszono w temperaturze 105°C przez okres 3 h.

Uzyskano membranę polimerową, na powierzchni której za pomocą techniki SEM/EDS uwidoczniiono nanostruktury tlenku tytanu. Ponadto, membrana pierwotnie nie wykazująca właściwości antybakteryjnych uzyskała takie właściwości, wywołując 100% redukcję ilości żywych mikroorganizmów określoną wg. metody ASTM E2149.

Analiza próbek przełomu opisywanych materiałów wykazała zmiany wywołane obróbką termiczną, ograniczające się jedynie do powierzchni materiału, bez widocznych zmian warstw głębszych. Deponowane nanostruktury były wykrywane jedynie w strefach powierzchniowych materiału.

Przykład III

Mikrofiltracyjną membranę płaską wykonaną z poliamidu (PA6G) zanurzano na 1 h w 1% zawiesinie nanocząstek tlenku cynku z syntezy hydrotermalnej w 99,7% alkoholu izopropylowym. Następnie membranę poddano suszeniu w temperaturze 105°C w ciągu 1 h, po czym poddano ją obróbce termicznej w 215°C przez 40 min. Po obróbce termicznej membranę poddano trzykrotnemu trzydziestominutowemu płukaniu w wodzie dejonizowanej i poddano działaniu ultradźwięków (35 kHz, 75 W). W końcowym etapie membranę wysuszono w temperaturze 105°C przez okres 3 h.

Uzyskano membrany polimerowe, na powierzchni której za pomocą techniki SEM/EDS uwidoczniiono nanostruktury tlenku cynku.

Przykład IV

10 mm odcinki włókna, będącego półproduktem do wytwarzania m.in. filtrów, wykonanego z polilaktydu (PLA) zanurzano na 1 h w 2% zawiesinie komercyjnych nanocząstek tlenku tytanu w 96% alkoholu etylowym. Następnie materiał poddano suszeniu w temperaturze 105°C w ciągu 1 h, po czym poddano go obróbce termicznej w 139°C w czasie 35 min. Po obróbce termicznej materiał poddano trzykrotnemu trzydziestominutowemu płukaniu w wodzie dejonizowanej i poddano działaniu ultradźwięków (35 kHz, 75 W). W końcowym etapie materiał wysuszono w temperaturze 105°C przez okres 3 h.

Uzyskano włókno polimerowe, na powierzchni którego za pomocą techniki SEM/EDS uwidoczniiono nanostruktury tlenku tytanu. Ponadto, materiał pierwotnie nie wykazujący właściwości antybakteryjnych uzyskał takie właściwości, wywołując 100% redukcję ilości żywych mikroorganizmów określoną wg. metody ASTM E2149.

Przykład V

Płaską kompozytową, ultrafiltracyjną membranę wykonaną z amidu polipiperazyny zanurzano na 1 h w 1% zawiesinie komercyjnej bieli tytanowej ($\geq 90\%$ zawartości tlenku tytanu o strukturze nanometrycznej) w 99,7% alkoholu izopropylowym. Następnie membranę poddano suszeniu w temperaturze 105°C w ciągu 1 h, po czym poddano ją obróbce termicznej w 195°C przez 12 min. Po obróbce termicznej membranę oczyszczono przy użyciu sprężonego powietrza. W końcowym etapie membranę wysuszono w temperaturze 105°C przez okres 3 h.

Uzyskano membranę polimerową, na powierzchni której za pomocą techniki SEM/EDS uwidoczniiono nanostruktury tlenku tytanu.

Przykład VI

Płaską, mikrofiltracyjną membranę wykonaną z polieterosulfonu (PES) zanurzano na 1 h w 2% zawiesinie nanocząstek tlenku cynku z syntezy hydrotermalnej w 96% alkoholu etylowym. Następnie membranę poddano suszeniu w temperaturze 105°C w ciągu 1 h, po czym poddano ją obróbce termicznej w 233°C przez 6 min. Po obróbce termicznej membranę poddano trzykrotnemu trzydziestominutowemu płukaniu w wodzie dejonizowanej i poddano działaniu ultradźwięków (35 kHz, 75 W). W końcowym etapie membranę wysuszono w temperaturze 105°C przez okres 3 h.

Uzyskano membranę polimerową, na powierzchni której za pomocą techniki SEM/EDS uwidoczniiono nanostruktury tlenku cynku.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób termicznej depozycji nanostruktur o aktywności przeciwdrobnoustrojowej na powierzchni polimerowych materiałów filtracyjnych, **znamienny tym**, że polimerowy materiał filtracyjny zanurza się w jedno- lub wieloskładnikowej zawiesinie i/albo roztworze funkcjonalnych nanostruktur metali, wybranych spośród chromu (Cr), tytanu (Ti), miedzi (Cu), złota (Au), srebra (Ag), glinu (Al), cynku (Zn), cyrkonu (Zr), platyny (Pt), palladu (Pd), oraz ich tlenków, a następnie faza rozpraszająca jest usuwana z polimerowego materiału filtracyjnego poprzez odparowanie, po czym polimerowy materiał filtracyjny ze zdeponowanymi nanostrukturami ogrzewa się w czasie od 0,1 do 60 minut w temperaturze od 30 do 300°C, po czym nanostruktury luźno związane z powierzchnią polimerowego materiału filtracyjnego są usuwane.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w jedno- lub wieloskładnikowej zawiesinie i/albo roztworze funkcjonalnych nanostruktur w roli fazy rozpraszającej stosuje się jednowodorotlenowe alkohole o 1–5 atomów węgla w cząsteczce i/albo ich mieszaniny, w formie bezwodnej lub wodnych roztworów.
3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że nanostruktury luźno związane z powierzchnią polimerowego materiału filtracyjnego są usuwane za pomocą sprężonego gazu.
4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że sprężonym gazem jest powietrze.
5. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że sprężonym gazem jest gaz obojętny.
6. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że nanostruktury luźno związane z powierzchnią polimerowego materiału filtracyjnego są usuwane za pomocą jedno lub wielokrotnego płukania w wodzie dejonizowanej lub demineralizowanej w czasie od 1 do 30 minut.
7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że proces płukania jest wspomagany ultradźwiękami.
8. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3 albo 4 albo 5 albo 6 albo 7, **znamienny tym**, że imobilizowane nanostruktury poddaje się impregnacji w roztworach soli, których jony tworzą trudno rozpuszczalne sole z jonami metali tworzących osadzane nanostruktury.