

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **235715**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **426206**

(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 otrzymywania membran polimerowych modyfikowanych
nanocząstkami tlenku magnezu**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

13.01.2020 BUP 02/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

05.10.2020 WUP 15/20

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

**SYLWIA MOZIA, Bezzecze, PL
PAULINA SIENKIEWICZ, Szczecin, PL
DOMINIKA DAROWNA, Świnoujście, PL
KACPER SZYMAŃSKI, Szczecin, PL
ANTONI WALDEMAR MORAWSKI,
Szczecin, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Monika Wielecka

PL 235715 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania membran polimerowych modyfikowanych nanocząstkami tlenku magnezu (MgO) otrzymanych metodą zol-żel, z wykorzystaniem metody inwersji faz (wariant mokry). Membrany mogą być wykorzystane w procesie oczyszczania wody i ścieków.

W ciśnieniowych procesach membranowych takich jak mikrofiltracja (MF) lub ultrafiltracja (UF) stosuje się powszechnie membrany wykonane z różnego rodzaju polimerów, np. z polisulfonu (PSU), poli(fluorku winylidenu) (PVDF), polieterosulfonu (PES) i in. Membrany z polieterosulfonu wykazują wysoką wytrzymałość mechaniczną oraz odporność w szerokim zakresie pH (2–12) i temperatury (zazwyczaj do 95°C). Niemniej jednak membrany z PES cechuje stosunkowo niska hydrofilowość, co przekłada się na niską przepuszczalność wody oraz zwiększoną podatność na blokowanie przez substancje organiczne oraz mikroorganizmy znajdujące się w roztworze zasilającym (nadawie).

W celu ograniczenia zjawiska blokowania oraz poprawy właściwości antybakteryjnych membran stosuje się różne modyfikacje, w szczególności wprowadzanie w strukturę membrany substancji poprawiających hydrofilowość, między innymi nanomateriałów.

W pracy (Akal N. i in., *Journal of Membrane Science*, 2013, 437, 216–226) opisano poprawę właściwości antymikrobiologicznych oraz poprawę odporności na blokowanie membran polimerowych powlekanych nanocząstkami selenu i miedzi. Podobne właściwości wykazywały membrany otrzymane poprzez impregnowanie nanocząstkami srebra opisane w pracy (Zadrow K. i in., *Water Research*, 2009, 43, 715–723). Nanocząstki srebra zostały również wykorzystane w celu poprawy odporności na biofouling w pracach (Mauter S.M. i in., *ACS Applied Materials Interfaces*, 2011, 3(8), 2861–2868; Koseoglu-Imer D.Y. i in., *Journal of Membrane Science* 2013, 428, 620–628; Sawada I. i in., *Journal of Membrane Science*, 2012, 387–388, 1–6; Lee S. Y. i in., *Polymers for Advanced Technologies*, 2007, 18, 562–568). W publikacji (Choi J.-H. i in., *Journal of Membrane Science*, 2006, 284, 406–415) do modyfikacji membran polimerowych wykorzystano nanorurki węglowe, co pozwoliło na kontrolę wielkości porów oraz hydrofilowości membran. Znane są także modyfikacje membran nanocząstkami ZnO (Leo C.P. i in., *Separation and Purification Technology*, 2012, 89, 51–56), Al₂O₃ (Maximous N. i in., *Journal of Membrane Science*, 2009, 341, 67–75), SiO₂ (Shen J. i in., *Chemical Engineering Journal*, 2011, 168, 1272–1278) oraz nanorurkami haloizytowymi (Yu H. i in., *Chemical Engineering Journal*, 2014, 237, 322–328; Chen Y. i in., *Chemical Engineering Journal*, 365, 2015, 70–78).

W literaturze przedmiotu opisane jest również otrzymywanie membran polimerowych modyfikowanych nanocząstkami tlenku magnezu (MgO). Jednak ze względu na wysokie powinowactwo MgO do CO₂, modyfikacje te najczęściej wykorzystuje się w przypadku membran dedykowanych separacji gazów (Hosseini S.S. i in., *Journal of Membrane Science*, 2007, 302, 207–217; Matteucci S. i in., *Polymer*, 2008, 49, 1659–1675). W pracy (Thanigaivelan A. i in., *Applied Polymer Science* 2016, 42848) opisano wykorzystanie nanocząstek tlenku magnezu w membranach ultrafiltracyjnych przeznaczonych do separacji emulsji wodno-olejowych. Nanocząstki MgO zostały przygotowane metodą zol-żel, a następnie rozproszone w rozpuszczalniku *N*-metylo-2-pirolidynie (NMP) z użyciem ultradźwięków. Tak przygotowana zawiesina została połączona z rozpuszczonym wcześniej polimerem – sulfonowanym polifenylosulfonem (SPPSU), a następnie wylana na szklanej płycie. Membrana została wytworzona metodą inwersji faz (wariant mokry). Otrzymana membrana posiadała poprawione właściwości transportowe i zwiększoną odporność na fouling. Wykorzystanie nanocząstek MgO jako modyfikatora membran polimerowych badano również w pracy (Hosseini S.M. i in., *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2017, 34(6), 1774–1780). Zastosowano metodę inwersji faz (wariant mokry), przy czym jako polimeru użyto polieterosulfonu (PES), a jako rozpuszczalnika dimetyloacetamidu (DMAC). Dodatkowo zastosowano poli(winylopirolidon) (PVP) jako czynnik porotwórczy. W pierwszej kolejności połączono PES, PVP oraz DMAC w różnych stężeniach za pomocą mechanicznego mieszania w reaktorze szklanym przez co najmniej 4 h. Następnie do przygotowanego roztworu PES/PVP/DMAC dodano nanocząstki MgO, po czym całość poddano działaniu ultradźwięków przez czas 30 min.

Sposób otrzymywania membran polimerowych modyfikowanych nanocząstkami tlenku magnezu, według wynalazku, otrzymanych metodą zol-żel, z wykorzystaniem metody inwersji faz (wariant mokry), charakteryzuje się tym, że nanocząstki tlenku magnezu w ilości 0,1–5% masowych w stosunku do polimeru (polieterosulfonu) rozprasza się w rozpuszczalniku *N,N*-dimetyloformamidzie w stężeniu 4,19–41,9 mg/cm³ i poddaje działaniu ultradźwięków. Następnie tak przygotowaną zawiesinę dodaje się do roztworu polieterosulfonu w *N,N*-dimetyloformamidzie. Otrzymaną mieszaninę o stężeniu 15% masowych polimeru, zawierającą 0,1–5% masowych MgO w stosunku do polimeru, naprzemiennie, co

15 minut, przez 2 godziny, poddaje się mieszaniu z grzaniem w temperaturze 55–60°C oraz sonikacji w temperaturze 20–25°C. Z tak przygotowanego roztworu błonotwórczego metodą inwersji faz (wariant mokry) otrzymuje się membrany.

Stosuje się otrzymane metodą zol-żel nanocząstki tlenku magnezu o średnicy 139±18 nm. Podczas rozpraszania tlenku magnezu w *N,N*-dimetyloformamidzie stosuje się ultradźwięki o amplitudzie 80%, przez 30 minut.

Otrzymane sposobem według wynalazku membrany charakteryzują się podwyższoną przepuszczalnością wody oraz zwiększoną aktywnością antymikrobiologiczną. Zaletą membran przygotowanych sposobem według wynalazku jest poprawa ich właściwości transportowych połączona z ograniczeniem kosztów wytwarzania, dzięki zastosowaniu nanocząstek tlenku magnezu, które są zdecydowanie tańszym odpowiednikiem wobec częściej stosowanego srebra czy miedzi.

Sposób według wynalazku bliżej objaśniony jest w przykładach wykonania.

Przykład 1

Membranę 15%PES/0,1%MgONPs wytworzono wykorzystując metodę inwersji faz (wariant mokry), używając polietersulfonu w postaci granulatu, *N,N*-dimetyloformamidu (DMF) jako rozpuszczalnika polimeru, wody o przewodności 0,066 µS/cm (Elix 3, Millipore) jako nierozpuszczalnika oraz MgO jako modyfikatora.

Nanocząstki tlenku magnezu wytworzono metodą zol-żel. W tym celu 100 g $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ rozpuszczono w zlewce zawierającej 1 dm³ wody destylowanej, a po całkowitym rozpuszczeniu do zlewki dodano 50 cm³ 1 mol/dm³ NaOH. Tak przygotowany roztwór był mieszany przez 4 h w celu wytrącenia osadu wodorotlenku magnezu. Uzyskaną zawiesinę wirowano z prędkością 3000 obr/min przez 5 min, następnie płukano kilkakrotnie wodą o przewodności 0,066 µS/cm, po czym suszono w temperaturze 60°C przez 24 h. Wysuszony proszek kalcynowano w atmosferze powietrza w temperaturze 450°C przez 2 h w celu otrzymania nanocząstek tlenku magnezu. Średnica nanocząstek wynosiła 139±18 nm.

Celem przygotowania roztworu błonotwórczego do szklanej butelki wprowadzono 41,9 mg nanocząstek tlenku magnezu oraz 10 cm³ rozpuszczalnika (DMF). Następnie zawiesinę poddano działaniu ultradźwięków stosując homogenizator ultradźwiękowy (Sonies Vibro-cell VCX 130, Ø 6 mm, 130 W, 20 kHz) przy amplitudzie 80% przez 30 minut w celu rozproszenia MgO w DMF. Tak otrzymaną zawiesinę MgO/DMF dodano do wcześniej przygotowanego w drugiej szklanej butelce roztworu polietersulfonu (8,38 g) w DMF (40 cm³). Mieszaninę mieszano na mieszadle magnetycznym (200 obr/min) w temperaturze 55–60°C oraz poddawano sonikacji na myjce ultradźwiękowej w temperaturze 20–25°C, naprzemiennie co 15 minut przez 2 h, a następnie pozostawiono do odgazowania. Przygotowany w ten sposób roztwór błonotwórczy rozprowadzono na szklanej płycie w postaci filmu o grubości 100 µm przy użyciu aplikatora. Po odparowaniu na powietrzu przez ok. 5 sekund płytę z filmem polimerowym zanurzano w nierozpuszczalniku (woda o przewodności 0,066 µS/cm) o temperaturze 20±1°C. Gotową membranę pozostawiono w nierozpuszczalniku na 24 h w celu usunięcia pozostałości rozpuszczalnika.

Do określenia właściwości transportowych membrany 15%PES/0,1%MgONPs zastosowano instalację do ultrafiltracji wyposażoną w pompę tłokową, dwa moduły membranowe ze stali nierdzewnej oraz zbiornik nadawy. Ciśnienie regulowano za pomocą zaworu iglicowego. Nadawa (roztwór zasilający) kierowana była do modułu membranowego ulegając podziałowi na dwa strumienie: permeat i retentat. Ciśnienie transmembranowe stosowane podczas procesu wynosiło $\Delta P = 0,1, 0,2$ oraz $0,3$ MPa. Temperaturę roztworu zasilającego utrzymywano na poziomie 20±1°C. W modułach umieszczano membrany o powierzchni 25 cm². Podczas procesu ultrafiltracji wody destylowanej o przewodności 0,066 µS/cm (Elix 3, Millipore) mierzono maksymalny strumień permeatu $J_{\max}$ przepływający przez membranę, na którego podstawie określono przepuszczalność membrany P .

Dla porównania określono również maksymalny strumień permeatu przez membranę z polietersulfonu (15%PES) przygotowaną według tego samego sposobu, jednak niezawierającą MgO.

W czasie procesu ultrafiltracji wody destylowanej przepuszczalność membrany 15%-PES-/0,1%MgONPs zwiększyła się o ok. 5% w stosunku do przepuszczalności wyznaczonej dla membrany niemodyfikowanej 15%PES.

W celu określenia właściwości antymikrobiologicznych membranę 15%PES/0,1%MgONPs poddano badaniom w następujący sposób. Do sterylnej butelki zawierającej 100 cm³ zawiesiny bakterii *Escherichia coli* (szczep ATCC® 29425) o gęstości 0,5 w skali McFarlanda (co odpowiada gęstości $1,5 \times 10^8/\text{cm}^3$ komórek bakteryjnych) dodano membranę o rozmiarach 12,5 cm x 4,5 cm oraz mieszadło magnetyczne. Butelkę umieszczono na 24 h w cieplarni w temperaturze 37°C nieustannie mie-

szając z prędkością 250 obr/min. Po 24 h pobrano 1 cm³ zawiesiny, a następnie wykonano serię rozcieńczeń dziesiętnych w roztworze NaCl (0,85% NaCl) i zaszczerpiono na płytkach Petriego z agarem PCA (BTL, Polska). Płytki Petriego inkubowano przez 24 h w temperaturze 37°C. Po upływie tego czasu zliczono widoczne kolonie bakteryjne i określono ich liczbę jako CFU/cm³. W celach porównawczych przeprowadzono w analogiczny sposób eksperyment z użyciem membrany niemodyfikowanej 15%PES (niezawierającej MgO).

Aktywność antybakteryjna membran 15%PES/0,1%MgONPs zwiększyła się o 0,4% w stosunku do membrany 15%PES.

Przykład 2

Membranę 15%PES/1%MgONPs otrzymano metodą inwersji faz (wariant mokry) używając polieterosulfonu w postaci granulatu, *N,N*-dimetyloformamidu (DMF) jako rozpuszczalnika polimeru, wody o przewodności 0,066 µS/cm (Elix 3, Millipore) jako nierozpuszczalnika oraz MgO jako modyfikatora. Nanocząstki otrzymano według metody podanej w przykładzie 1.

Membranę 15%PES/1%MgONPs przygotowano jak w przykładzie 1, z tym że zastosowano 83,8 mg nanocząstek tlenku magnezu.

Membranę 15%PES/1%MgONPs poddano badaniom właściwości transportowych i antymikrobiologicznych według metody opisanej w przykładzie 1. W czasie procesu ultrafiltracji wody destylowanej przepuszczalność membrany 15%PES/1%MgONPs zwiększyła się w stosunku do membrany niemodyfikowanej o ok. 6%. Natomiast aktywność antybakteryjna membran 15%PES/1%MgONPs zwiększyła się o 43% w stosunku do membrany 15%PES.

Przykład 3

Membranę 15%PES/2%MgONPs wytworzono metodą inwersji faz (wariant mokry) używając polieterosulfonu w postaci granulatu, *N,N*-dimetyloformamidu (DMF) jako rozpuszczalnika polimeru, wody o przewodności 0,066 µS/cm (Elix 3, Millipore) jako nierozpuszczalnika oraz MgONPs jako modyfikatora. Nanocząstki otrzymano według metody podanej w przykładzie 1.

Membranę 15%PES/2%MgONPs przygotowano jak w przykładzie 1, z tym że zastosowano 167,6 mg nanocząstek tlenku magnezu.

Membranę 15%PES/2%MgONPs poddano badaniom właściwości transportowych i antymikrobiologicznych według metody opisanej w przykładzie 1. W czasie procesu ultrafiltracji wody destylowanej przepuszczalność membrany 15%PES/2%MgONPs zwiększyła się w stosunku do membrany niemodyfikowanej o ok. 25%. Natomiast aktywność antybakteryjna membran 15%PES/2%MgONPs zwiększyła się o 50% w stosunku do membrany 15%PES.

Przykład 4

Membranę 15%PES/3%MgONPs otrzymano metodą inwersji faz (wariant mokry) używając polieterosulfonu w postaci granulatu, *N,N*-dimetyloformamidu (DMF) jako rozpuszczalnika polimeru, wody o przewodności 0,066 µS/cm (Elix 3, Millipore) jako nierozpuszczalnika oraz MgO jako modyfikatora. Nanocząstki otrzymano według metody podanej w przykładzie 1.

Membranę 15%PES/3%MgONPs przygotowano jak w przykładzie 1, z tym że zastosowano 251,4 mg nanocząstek tlenku magnezu.

Membranę 15%PES/3%MgONPs poddano badaniom właściwości transportowych i antymikrobiologicznych według metody opisanej w przykładzie 1. W czasie procesu ultrafiltracji wody destylowanej przepuszczalność membrany 15%PES/3%MgONPs zwiększyła się w stosunku do membrany niemodyfikowanej o ok. 36%. Natomiast aktywność antybakteryjna membran 15%PES/3%MgONPs zwiększyła się o 51% w stosunku do membrany 15%PES.

Przykład 5

Membranę 15%PES/5%MgONPs wytworzono metodą inwersji faz (wariant mokry) używając polieterosulfonu w postaci granulatu, *N,N*-dimetyloformamidu (DMF) jako rozpuszczalnika polimeru, wody o przewodności 0,066 µS/cm (Elix 3, Millipore) jako nierozpuszczalnika oraz MgO jako modyfikatora. Nanocząstki otrzymano według metody podanej w przykładzie 1.

Membranę 15%PES/5%MgONPs przygotowano jak w przykładzie 1, z tym że zastosowano 419 mg nanocząstek tlenku magnezu.

Membranę 15%PES/5%MgONPs poddano badaniom właściwości transportowych i antymikrobiologicznych według metody opisanej w przykładzie 1. W czasie procesu ultrafiltracji wody destylowanej maksymalna przepuszczalność membrany 15%PES/5%MgONPs zwiększyła się w stosunku do membrany niemodyfikowanej o ok. 36%. Natomiast aktywność antybakteryjna membran 15%PES/-/5%MgONPs zwiększyła się o 56% w stosunku do membrany 15%PES.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania membran polimerowych modyfikowanych nanocząstkami tlenku magnezu otrzymanych metodą zol-żel, z wykorzystaniem metody inwersji faz (wariant mokry), **znamienny tym**, że nanocząstki tlenku magnezu w ilości 0,1–5% masowych w stosunku do polieterosulfonu rozprasza się w *N,N*-dimetyloformamidzie w stężeniu 4,19–41,9 mg/cm³ i poddaje działaniu ultradźwięków, następnie tak przygotowaną zawiesinę dodaje się do roztworu polieterosulfonu w *N,N*-dimetyloformamidzie otrzymując roztwór o stężeniu 15% masowych polimeru, po czym mieszaninę naprzemiennie co 15 minut przez 2 godziny poddaje się mieszaniu z grzaniem w temperaturze 55–60°C oraz sonikacji w temperaturze 20–25°C i z tak przygotowanego roztworu błonotwórczego metodą inwersji faz otrzymuje się membrany.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się nanocząstki tlenku magnezu o średnicy 139±18 nm.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że podczas rozpraszania tlenku magnezu w dimetyloformamidzie stosuje się ultradźwięki o amplitudzie 80%, przez 30 minut.