

Marlena KWIATKOWSKA, Marek KOZŁOWSKI\*

## **POLIMEROWE MEMBRANY DO FILTRACJI WODY OTRZYMYWANE METODĄ ELEKTROPRZĘDZENIA**

Przedstawiono przegląd literatury oceniając przydatność procesu elektroprzędzenia do produkcji włókien znajdujących zastosowanie w membranowych procesach filtracji wody. W pracy omówiono właściwości włókien z poliakrylonitrylu (PAN), alkoholu poli(winylowego) (PVA) oraz polilaktydu (PLA). Przedstawiono wyniki badań wytrzymałościowych, mikroskopowych (SEM), porowatość materiałów oraz zdolności filtracyjne. Opisano metody poprawy właściwości mechanicznych mat przez działanie par rozpuszczalnika, obróbkę cieplną oraz dodatek wielościennych nanorurek węglowych. Modyfikowane maty charakteryzowały się dobrymi właściwościami filtracyjnymi, w tym wysoce selektywnym rozdziałem składników.

### 1. WSTĘP

Włókna polimerowe można otrzymywać różnymi technikami: ciągnięcie, synteza według szablonu, rozdzielanie faz, samoorganizacja molekularna, elektroprzędzenie [15]. Ze względu na możliwość wytwarzania włókien submikronowych proces elektroprzędzenia z roku na rok zyskuje coraz większe uznanie [11]. Do formowania włókien wykorzystuje się szeroką gamę polimerów [1, 7, 9, 15–16, 18–19]. Istota metody jest prosta i polega na wytwarzaniu włókien ze stopionych polimerów lub ich roztworów w polu elektrycznym. Parametrami procesu elektroprzędzenia można sterować w szerokim zakresie uzyskując zróżnicowane morfologicznie włókna o dużym potencjale aplikacyjnym (opatrunki, nośniki leków, rusztowania tkankowe, sensory, membrany filtracyjne) [1, 6, 9, 11, 14–16, 18–19].

Pod pojęciem membrany filtracyjnej należy rozumieć selektywną barierę rozdzielającą dwie fazy. Transport przez nią zachodzi dzięki zastosowaniu odpowiedniej siły napędowej [16]. Według Kabsch–Korbutowicz oraz Majewskiej–Nowak w większości procesów membranowych siłą napędową jest różnica ciśnień, stężeń,

---

\* Politechnika Wroclawska, Wydział Inżynierii Środowiska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, pl. Grunwaldzki 9, 50-377 Wrocław, marlena.kwiatkowska@pwr.edu.pl

temperatury lub potencjału elektrycznego po obu stronach membrany, ogólnie definiowana jako różnica potencjałów chemicznych [8]. W procesie separacji membranowej wyróżnia się trzy rodzaje roztworów: roztwór zasilający (*nadawa*), roztwór składający się z substancji przenikających przez membranę (*permeat*) oraz roztwór zawierający składniki zatrzymane przez membranę (*retentat*) [2-3]. W zależności od ich właściwości membrany mogą służyć do rozdzielania cząstek o rozmiarach od dziesiątek  $\mu\text{m}$  do dziesiątych części  $\text{nm}$  [2]. Wśród procesów membranowych wywołanych różnicą ciśnień wyróżnia się: mikrofiltrację (MF), ultrafiltrację (UF), nanofiltrację (NF) oraz odwróconą osmozę [5]. Do parametrów charakteryzujących membrany zalicza się:

- strumień permeatu (charakteryzuje wydajność membrany),
- współczynnik retencji (opisuje skuteczność separacji),
- porowatość (parametr związany z dystrybucją, jak również wielkością porów; wpływa na wydajność procesu),
- hydrofilowość (determinowana przez pomiar kąta zwilżania, ma wpływ na przepuszczalność membran),
- odporność na ciśnienie (odpowiada za żywotność membran) [8].

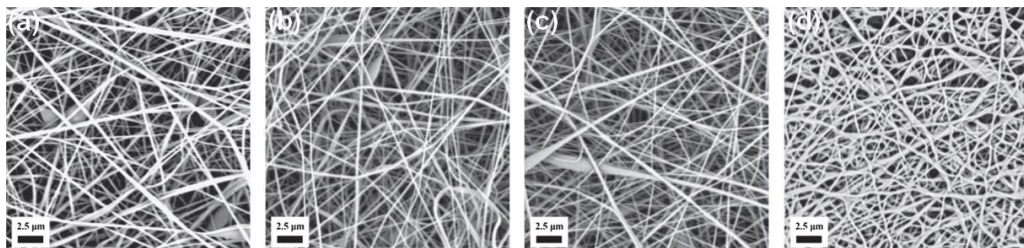
Przez długi czas membranowe techniki rozdzielania mieszanin traktowane były jako pomocnicze metody separacyjne w skali laboratoryjnej. W ciągu ostatnich lat możliwe stało się stosowanie technik membranowych także na dużą skalę. Powodem jest intensywny rozwój tworzyw sztucznych, z których zbudowana jest większość wysoce przepuszczalnych i selektywnych membran [10]. Ponadto w porównaniu z konwencjonalnymi metodami rozdzielania masy (destylacja, adsorpcja, ekstrakcja) wykorzystanie technologii membranowych pozwala na dużą oszczędność surowców i energii [13]. Narastające problemy związane z zanieczyszczeniem środowiska naturalnego skłaniają do poszukiwania rozwiązań najlepszych zarówno ekonomicznie jak i ekologicznie. Obecnie membrany stosowane są głównie w procesach uzdatniania wody oraz utylizacji ścieków i bardzo dobrze sprawdzają się w świetle restrykcyjnych przepisów dotyczących ochrony środowiska [5].

Włókniny otrzymane metodą elektroprzędzenia charakteryzuje obecność porów otwartych o średnicach rzędu nano- lub mikrometrów oraz duże rozwinięcie powierzchni właściwej, co sprawia, że z powodzeniem mogą być one wykorzystywane jako materiały filtracyjne w procesach separacji membranowej [3]. Ze względu na bardzo dużą przepuszczalność gazów jednym z pierwszych zastosowań komercyjnych było wykorzystanie tego typu materiałów do filtracji powietrza [3, 7, 12, 20]. W porównaniu do tradycyjnych membran wadę włókien otrzymanych metodą elektroprzędzenia stanowi mała wytrzymałość mechaniczna. Dla jej zwiększenia można stosować szereg metod. Jedną z nich stanowi przedzenie nanowłókien bezpośrednio na bardziej wytrzymały nośnik [3-4]. Inne rozwiązanie stanowi dodatek nanorurek lub krzemianów warstwowych do roztworu używanego do elektroprzędzenia. Kolejnym jest wzmocnienie punktów w których włókna stykają się, co można uzyskać przez zwiększenie temperatury lub zastosowanie par rozpuszczalnika [7, 12, 17, 20].

W niniejszej pracy przedstawiono przegląd literatury pod kątem przydatności procesu elektroprzędzenia do produkcji włóknin znajdujących zastosowanie w membranowych procesach filtracji wody [3–4, 7, 12, 20]. Zgromadzone informacje przeanalizowano pod kątem selektywności oraz wydajności procesu filtracji.

## 2. CHARAKTERYSTYKA WŁÓKNIN POLIMEROWYCH OTRZYMYWANYCH METODĄ ELEKTROPRZĘDZENIA

Nanowłókna można otrzymywać z szerokiej gamy polimerów naturalnych, syntetycznych, biodegradowalnych i nie ulegających biodegradacji. Huang i współautorzy opisali otrzymywanie włókien metodą elektroprzędzenia 10% roztworu poliakrylonitrylu (PAN) w dimetyloformamidzie (DMF) [7]. Proces prowadzony był w temperaturze pokojowej przy wilgotności powietrza 5–10%, napięciu 28 kV i szybkości dozowania roztworu 1ml/h. Tak otrzymaną matę polimerową autorzy pracy cięli na mniejsze odcinki i umieszczali w eksykatorze z roztworem dimetyloformamidu na 6, 9 i 18 h. Morfologia polimerowych włóknin określona została za pomocą mikroskopii elektronowej, zaś stopień porowatości oznaczano wykorzystując metodę porozymetrii rтęciowej. Przeprowadzone zostały także badania wytrzymałościowe oraz ocena przydatności wytworzonych membran do procesu filtracji wody. Na podstawie badań mikroskopowych autorzy pracy stwierdzili, że średnica włókien zwiększa się z czasem przebywania próbek w eksykatorze (rys. 1).

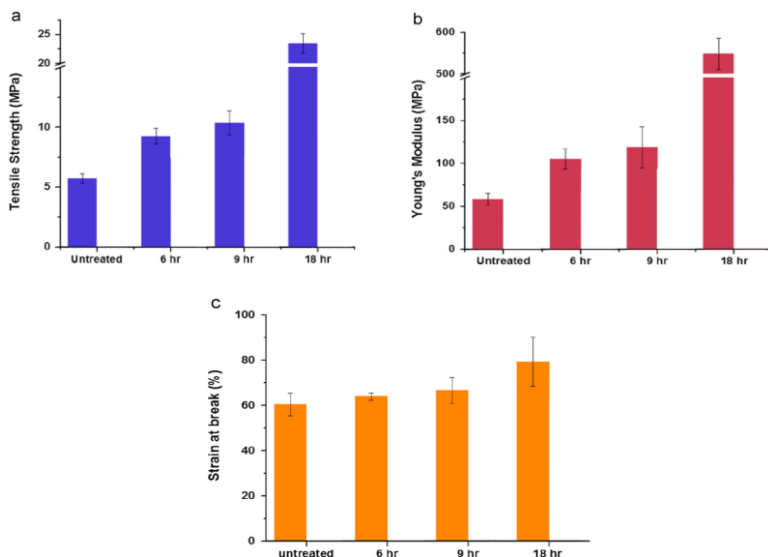


Rys. 1. Obrazy SEM włóknin PAN - próbka: (a) nie poddana działaniu par rozpuszczalnika, (b) po 6 h w eksykatorze, (c) po 9 godzinach w eksykatorze, (d) po 18 godzinach w eksykatorze [7]

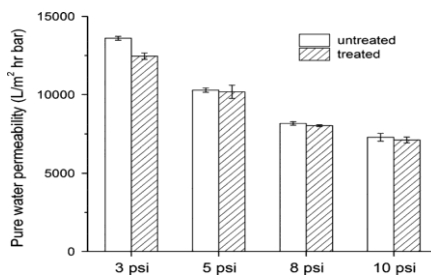
Włókniny przebywające w eksykatorze charakteryzowały się lepszymi parametrami mechanicznymi (wytrzymałość na rozciąganie, moduł Younga, wydłużenie przy zerwaniu) w porównaniu do polimerowej maty, której nie poddawano działaniu par rozpuszczalnika (rys. 2) [7].

Autorzy omawianej pracy uzyskali poprawę właściwości wytrzymałościowych wytworzonych materiałów dzięki większej zwartości struktury na skutek stopniowego rozpuszczania oraz spajania włókien polimerowych pod wpływem par rozpuszczalni-

ka. Pomiary przepuszczalności wody czystej potwierdziły, że włókniny o ulepszonych właściwościach wytrzymałościowych wykazywały zadowalającą odporność na deformację porów pod wpływem zastosowania zmiennych wartości ciśnienia (rys. 3) [7].



Rys. 2 . Właściwości wytrzymałościowe włókien PAN: (a) wytrzymałość na rozciąganie, (b) moduł Younga, (c) wydłużenie procentowe przy zerwaniu [7]

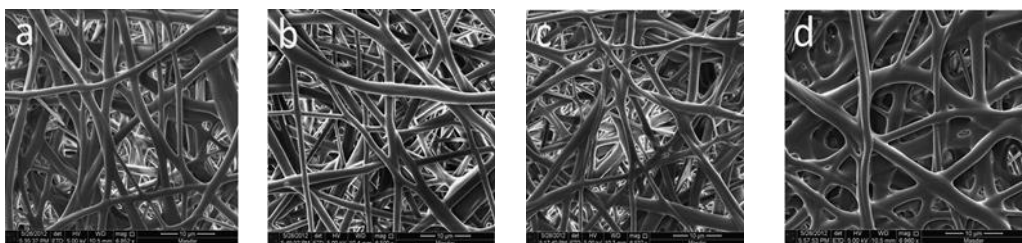


Rys. 3 . Filtracja wody czystej z wykorzystaniem membran PAN otrzymanych metodą elektroprzędzenia [7]

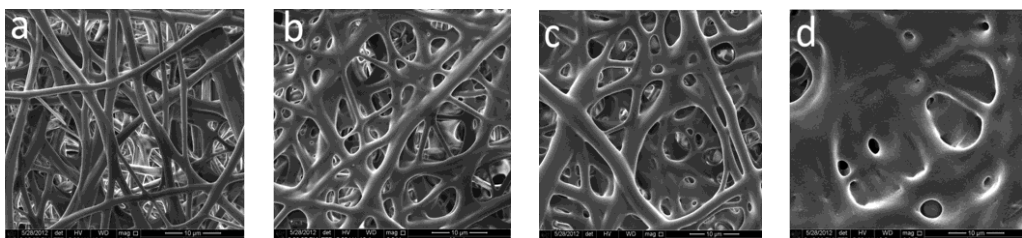
Li i współautorzy opisali proces elektroprzędzenia 13% roztworu polilaktydu (PLA) w acetonie. Otrzymane maty poddawane były wygrzewaniu w różnym czasie oraz przy zmiennych warunkach temperaturowych (rys. 4, 5) [12].

Zwiększając temperaturę do zakresu temperatury mięknięcia poli(kwasu mlekowego) autorzy pracy doprowadzili do stapiania powierzchni włókien. Na podstawie analizy zdjęć mikroskopowych stwierdzili oni, że spajanie włókien zachodziło w temperaturze 90 °C po 120 minutach wygrzewania próbki. Zwiększając temperaturę do 95 °C zaobserwowane zostało zjawisko łączenia się włókien już po 30 minutach [12].

Włókniny otrzymane przez Li i współautorów charakteryzowały się większą wartością modułu Younga w porównaniu do włókien niewygrzewanych. Naszym zdaniem można to tłumaczyć zwiększeniem krystaliczności włókien PLA podczas obróbki cieplnej.



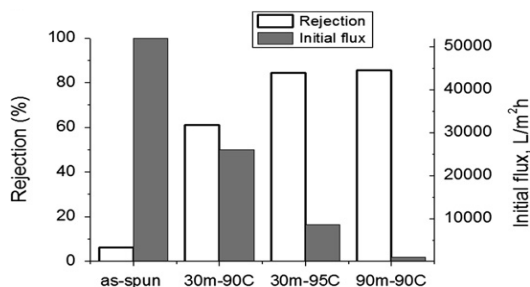
Rys. 4. Obrazy SEM membran PLA wygrzewanych w temperaturze 90 °C w czasie: (a) 30 min., (b) 60 min., (c) 90 min., (d) 120 min [12]



Rys. 5 . Obrazy SEM membran PLA wygrzewanych przez 30 min. w różnej temperaturze: (a) 90°C, (b) 95 °C, (c) 100 °C, (d) 105 °C [12]

Li i współautorzy przeprowadzili również badania przydatności otrzymanych membran do procesu mikrofiltracji. W tym celu wykorzystali oni wodną zawiesinę dwutlenku tytanu ( $\text{TiO}_2$ ) oraz wodę dejonizowaną. Najlepsze wyniki (optymalny przepływ oraz wysoki stopień zatrzymania cząstek) odnotowano dla włókniny wygrzewanej w temperaturze 90°C przez 30 minut (rys. 6) [12].

Unikalną technologię wytwarzania membran do ultrafiltracji emulsji typu w/o przedstawili You i współautorzy [20]. Zaproponowali oni otrzymywanie dwuskładnikowych włókien w procesie elektroprzędzenia, po którym następowało zanurzenie wytworzonych próbek w mieszaninie wodno-acetonowej. Włókniny składały się z dwóch warstw: górnej (barierowej) oraz dolnej, stanowiącej nośnik.

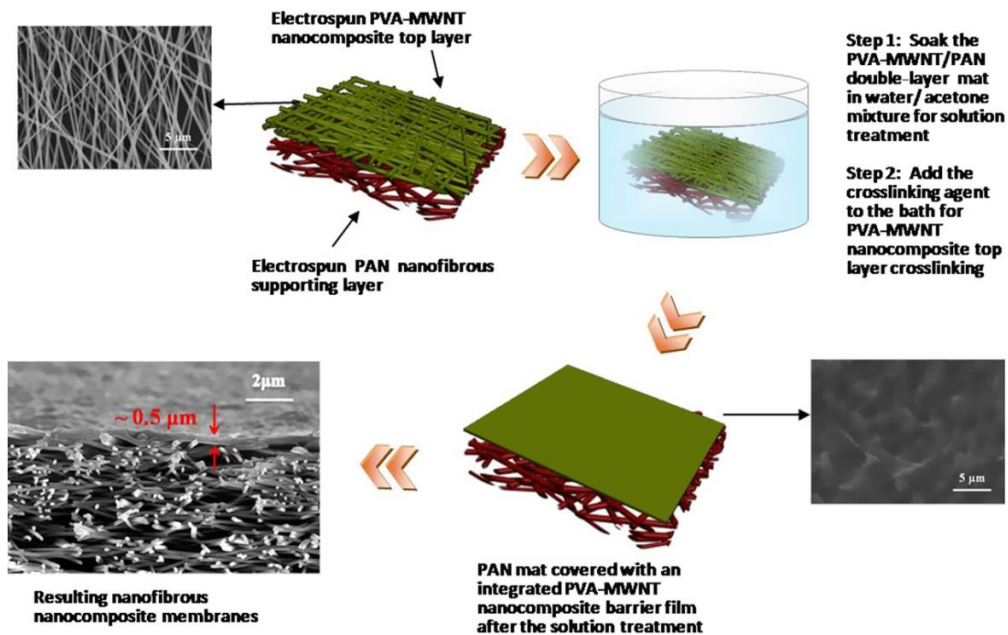


Rys. 6. Mikrofiltracja roztworu: woda dejonizowana/ dwutlenek tytanu za pomocą membran z PLA otrzymanych metodą elektroprzędzenia [12]

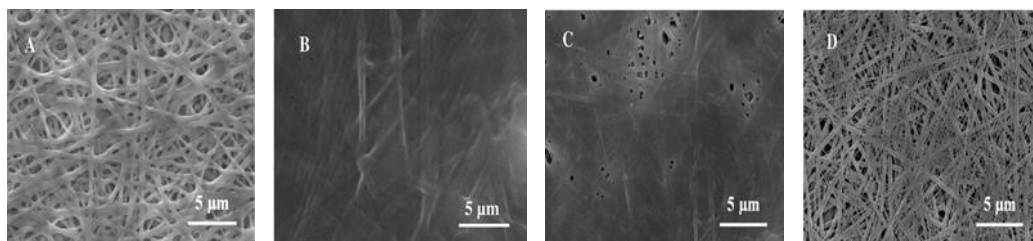
W celu uzyskania warstwy barierowej autorzy pracy stosowali proces elektroprzędzenia 8% roztworu poli(alkoholu winylowego) (PVA) w wodzie zawierający dodatek utlenionych, wielościennych nanorurek węglowych (MWNT) w różnej proporcji wagowej. Do wytworzenia warstwy nośnika użyto 8% roztwór poli(akrylonitrylu) w dimetyloformamidzie. Proces elektroprzędzenia prowadzony był przy napięciu wynoszącym odpowiednio 18 oraz 22 kV [20].

Otrzymywanie włókniny zanurzane były w mieszaninie wodno-acetonowej stanowiącej układ rozpuszczalnik – nierozpuszczalnik dla poli(alkoholu winylowego). Dzięki temu włókna PVA zamiast rozpuszczać się – stopniowo ulegały pęcznieniu. Gdy do kąpeli wodno-acetonowej dodawano aldehyd glutarowy oraz jednomolowy roztwór HCl warstwa PVA–MWNT ulegała sieciowaniu. Sieciowanie odbywało się w wyniku wiązań pomiędzy grupami hydrofilowymi występującymi na powierzchni utlenionych nanorurek a łańcuchami poli(alkoholu winylowego) [20]. Naszym zdaniem dzięki utworzeniu w warstwie barierowej nanometrycznych przestrzeni (kanałków) otrzymano selektywną membranę zdolną do przepuszczania wody i zatrzymywania cząstek oleistych.

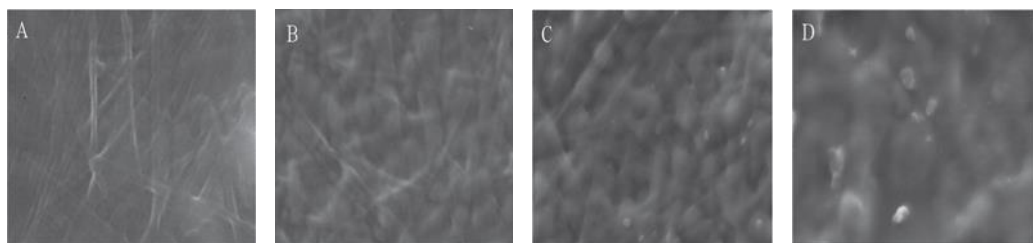
Omówiona koncepcja You i współautorów wytwarzania dwuwarstwowych struktur zawierających MWNC stanowi właściwy kierunek, co potwierdziły wyniki badań. Autorzy pracy wykazali, że skuteczność filtracyjna wytworzonych membran wzrastała wraz z procentową zawartością nanorurek w warstwie barierowej. Poprawie ulegały także właściwości wytrzymałościowe [20].



Rys. 7. Wytwarzanie dwuwarstwowych membran PVA–MWNT/ PAN przeznaczonych do ultrafiltracji emulsji typu w/o [20]



Rys. 8. Obrazy SEM włóknin PVA–MWNT/PAN po (a) 60 min, (b) 90 min, (c) 120 min, (d) 150 min przebywania w kąpeli wodno–acetonowej; warstwa górna [20]



Rys. 9. Obrazy SEM włóknin PVA–MWNT/PAN,; warstwa górna zawierająca nanorurki węglowe w różnej proporcji wagowej: (a) 0% wag., (b) 5% wag., (c) 10% wag., (d) 15% wag. [20]

### 3. WNIOSKI

Na podstawie analizy źródeł literaturowych stwierdzono, że włókniny polimerowe otrzymywane metodą elektroprzędzenia mogą być z powodzeniem stosowane do membranowych procesów filtracji wody ze względu na dużą porowatość, występowanie porów otwartych oraz możliwość otrzymania struktur o ulepszonych właściwościach wytrzymałościowych. Dowolność doboru materiału w przypadku procesu elektroprzędzenia sprawia, że do wytwarzania membran wykorzystać można także przyjazne dla środowiska polimery biodegradowalne. Stosując nanowłókninowe membrany polimerowe można dokonać rozdziału składników mieszanin w sposób kontrolowany i wysoce selektywny, co stanowi niezwykle istotną cechę w przypadku konieczności odzysku cennych surowców, np. submikronowego  $\text{TiO}_2$ .

### LITERATURA

- [1] BARANOWSKA-KORCZYC A., *Półprzewodnikowe sensory oparte na nanowłóknach otrzymywanych metodą elektroprzędzenia*, Rozprawa doktorska, Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa 2012.
- [2] CEYNOWA J., *Membrany Selektywne i Procesy Membranowe*, [w:] Membrany – Teoria i Praktyka. Zeszyt I, pod. red. R. Wódkiego, Fundacja Rozwoju Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń 2003, 7–29.
- [3] GOPAL R., KAUR S., *Electrospun nanofibrous filtration membrane*, Journal of Membrane Science, 2006, Vol. 281, 581–586.
- [4] GRAFE T., GRAHAM K., *Polymeric Nanofibers and Nanofiber Webs: A New Class of Nonwovens*, International Nonwovens Technical Conference, Atlanta, Georgia, September 24–26 2002.
- [5] HOFMAN M., PIETRZAK R., *Membrany i Technologie Membranowe Stosowane w Ochronie Środowiska*, [w:] Adsorbenty i Katalizatory, pod. red. J. Ryczkowskiego, Uniwersytet Rzeszowski, Rzeszów 2012, 335–342.
- [6] HUANG Z.M., ZHANG Y.Z., *A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites*, Composites Science and Technology, 2003, Vol. 63, 2223–2253.
- [7] HUANG L., MANICKAM S.S., *Increasing strength of electrospun nanofiber membranes for water filtration using solvent vapor*, Journal of Membrane Science, 2013, Vol. 436, 213–220.
- [8] KABSCH-KORBUTOWICZ M., MAJEWSKA-NOWAK, *Techniki membranowe w ochronie środowiska*, Wykłady, Wydział Inżynierii Ochrony Środowiska, 2013.
- [9] KOŁBUK D., *Wpływ warunków elektroprzędzenia na strukturę i właściwości jedno- i dwuskładnikowych nanowłókien stosowanych w inżynierii tkankowej*, Rozprawa doktorska, Instytut Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa 2012.
- [10] KRÓLICZAK P., JANKOWSKI T., *Procesy membranowe w przemyśle spożywczym*, Materiały dydaktyczne Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu, Poznań 2008.
- [11] KRUPA A., LACKOWSKI M., *Filtracja nanocząstek za pomocą nanowłóknin wytwarzanych metodą elektroprzędzenia*, [w:] Ochrona powietrza atmosferycznego-wybrane zagadnienia”, pod red. A. Musiałik-Piotrowskiej i J.D. Rutkowskiego, Sienna Góra 2012, 161–170.
- [12] LI L., HASHAIKEH, *Development of eco-efficient micro-porous membranes via electrospinning and annealing of poly (lactic acid)*, Journal of Membrane Science, 2013, Vol. 436, 57–67.



- [13] PORĘBSKI T., TOMZIK S., *Zastosowanie procesów membranowych w przemyśle chemicznym – recykling surowców, oszczędność energii*, Polimery, 2012, Vol. 57, 382–388.
- [14] RAFIEI S., MAGHSOODLOO S., *Mathematical modeling in electrospinning process of nanofibers: a detailed review*, Cellulose Chemistry and Technology, 2013, Vol. 47, 323–338.
- [15] RAMAKRISHNA S., FUJIHARA K., *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*, World Scientific Publishing Company, Singapore, 2005.
- [16] RENUGA G., SATINDERPAL K., *Electrospun nanofibrous filtration membrane*, Journal of Membrane Science, 2006, Vol. 281, 581–586..
- [17] SADOWSKA K., *Nanorurki węglowe modyfikowane ugrupowaniami elektrochemicznie aktywnymi. Synteza, charakterystyka i zastosowanie*, Rozprawa doktorska, Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Technologii Chemicznej, Gdańsk 2009.
- [18] SUBBIAH T., BHAT G.S., *Electrospinning of nanofibers*, Journal of Applied Polymer Science, 2005, Vol. 96, 557–569.
- [19] XUEFEN W., XUMING CHEN, *High Flux Filtration Medium Based on Nanofibrous Substrate with Hydrophilic Nanocomposite Coating*, Environmental Science & Technology, 2005, Vol. 39, 7684–7691
- [20] YOU H., LI X., *High flux low pressure thin film nanocomposite ultrafiltration membranes based on nanofibrous substrates*, Separation and Purification Technology, 2013, Vol. 108, 143–151.

#### ELECTROSPINNING OF POLYMERIC MEMBRANES FOR WATER FILTRATION

The article reviews the aptitude of polymeric mats used in water membrane process filtration. Nonwovens fabricated from polyacronitrile (PAN), polyvinyl alcohol (PVA) and polylactide (PLA) by electrospinning method were described in this paper. The microscopic evaluation of the samples (SEM) and porosity of the material have been discussed. In order to control the pore size and improve mechanical properties of nonwovens a series of solvent vapors and annealing treatment were carried out on electrospun membranes. Modification with multiwall carbon nanotubes (MWCNT) was also presented. The filtration tests have shown that modified mats exhibited good membrane performance, in terms of both flux and particle separation.