ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 2002
Seria: INŻYNIERIA ŚRODOWISKA z.46 Nr kol. 1536

Marek BRYJAK[1]

MEMBRANY POLIMEROWE I ICH PRZYSZŁOŚĆ

Streszczenie. Praca przedstawia opinie autora o tworzywach sztucznych i ich miejscu w konstruowaniu selektywnych membran. Szczególnie podkreślone są te obszary, w których autor przewiduje szczególną rolę dla polimerów.

POLYMER MEMBRANES AND THEIR PERSPECTIVES

Summary. This paper presents author's point of view on the role of plastics in manufacturing of new, selective barriers. The areas of membranologists activities are presented in the spots of polymer materials suspected to be used in the nearest future.

1. Wstęp

Membrany i technologie membranowe są jednymi z bardziej dynamicznie rozwijających się obszarów aktywności współczesnych inżynierów. Szacuje się, że ich roczna wartość sprzedaży wynosi około 20 miliardów EURO, i każdego roku zwiększa się średnio o dalsze 10%. Godne odnotowania jest również i to, że prace nad stosowaniem technik membranowych były realizowane w ramach 5 Europejskiego Programu Ramowego i zostały wpisane w priorytety Programu 6. Wykorzystując podsumowanie roku 2000, przedstawione w biuletynie Europejskiego Towarzystwa Membranowego [1], można określić kierunki rozwoju technik membranowych w najbliższym okresie. Autorzy podsumowania wyszczególnili pięć obszarów, w których, ich zdaniem, techniki membranowe stanowić będą kluczowe elementy.

[1] Politechnika Wrocławska, Instytut Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych, Wyb.Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, e-mail: bryjak@novell.itn.pwr.wroc.pl

Tabela 1

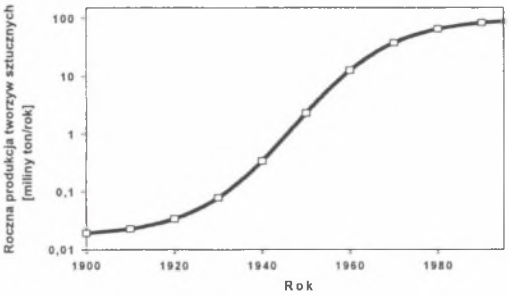
Perspektywy rozwoju technik membranowych

Obszar	Najbliższa przyszłość	Późniejsza perspektywa
Ochrona zdrowia	Kontrolowane uwalnianie leków	Sztuczne organy
	Czujniki	Inżynieria tkankowa
Środowisko	Bioreaktory membranowe	Czystsze procesy przemysłowe
	Zagospodarowanie odpadów	
Energia	Otrzymanie wzbogaconego tlenu	Otrzymanie „taniego" wodoru
	Ogniwa paliwowe	
Żywność	Technologie barierowe	Procesy do otrzymania odpowiednio przygotowanej żywności
	Filtracja napojów	
Woda	Usuwanie wirusów	Woda bez śladowych zanieczyszczeń
	Wtórne wykorzystanie wody	

W każdej z wymienionych dziedzin, w każdej z przewidywanych technologii zastosowane muszą być membrany. Zatem rozwój inżynierii nowych materiałów, z których konstruowane będą nowe membrany, stanowi jeden z ważniejszych elementów strategii wdrażania technologii przyszłości.

1.1. Polimery syntetyczne

Polimery syntetyczne, znane niekiedy pod nazwą tworzyw sztucznych (choć ostatnie pojęcie jest szersze i obejmuje kompozyty polimeru z innymi materiałami), zostały wprowadzone na rynek na początku XIX wieku. Pierwszym materiałem całkowicie syntetycznym była żywica fenolowo-formaldehydowa znana później jako *bakelit*. Rozwój technologii tworzyw sztucznych najlepiej wyraża ilość materiału wytworzonego w okresach rocznych. Analizę taką przeprowadził Ultracki [2]. Stwierdził on, że roczna dynamika produkcji tworzyw sztucznych spadła niemal do zera pod koniec lat 80. ubiegłego wieku (rys.1). Szacowana produkcja tworzyw w roku 2000 osiągnęła wielkość ok. 140 mln T. Pod względem objętościowym przewyższa ona produkcje innych materiałów. Pojawienie się w świecie tak ogromnej masy nowych tworzyw generuje niespotykane do tej pory problemy. Polimery syntetyczne, gdy trafiają do środowiska, nie będąc integralną jego częścią, bardzo wolno ulegają biodegradacji. W konsekwencji materiał ten akumuluje się, a odpady postkonsumpcyjne zaczynają wolno tworzyć nowe pasma górskie w naszym krajobrazie. Z tego powodu produkcja polimerów syntetycznych została zahamowana. Równocześnie ograniczone zostały prace nad technologiami otrzymania nowych materiałów wielkocząsteczkowych.



Rys. 1. Roczna produkcja tworzyw sztucznych [2]
Fig. 1. Annual production of plastics [2]

W tej chwili cała uwaga inżynierii materiałowej koncentruje się na możliwościach wykorzystania istniejącej już bazy surowcowej. Szczególnym uznaniem cieszą się prace związane z otrzymywaniem nowych materiałów o lepszych niż do tej pory właściwościach.

1.2. Polimery jako materiały konstrukcyjne membran

Do pierwszych badań zjawisk transportowych wykorzystywane były diafragmy naturalne (świńskie pęcherze lub osłonki kiełbas otrzymane ze zwierzęcych jelit). W późniejszym okresie do konstruowania membran używano nitro- czy octanu celulozy. Niestety, do końca połowy ubiegłego wieku techniki membranowe nie były stosowane w większej skali. Dostępne wtedy membrany były mało selektywne, za drogie, zbyt wolne i o niepowtarzalnych właściwościach. Przełom nastąpił na początku lat 60., gdy Loeb i Sourirajan opracowali technologie otrzymywania sprawnych membran do odwróconej osmozy. Dalszy gwałtowny rozwój technik membranowych wynika nie tylko z opanowania technologii wytwarzania membran, ale również z możliwości wykorzystania coraz to lepszych materiałów. Właśnie w tamtym okresie obserwowało się największą dynamikę wzrostu produkcji polimerów. Z nich otrzymywano membrany izo-, jak i anizotropowe, membrany żelowe czy membrany lite. Polimery służyły do wytwarzania membran porowatych czy też kompozytowych [3]. Z nich wytwarzano szkielety membranowe umożliwiające otrzymanie unieruchomionych membran ciekłych (*supported liquid membranes*) [4] lub membran zawierających uwięzione polielektrolity (*microporous host membranes*) [5]. W porach membran „szczepiono" polimery wrażliwe na temperaturę [6], światło [7] czy pH środowiska [8]. Wreszcie same membrany porowate służyły jako złoże chromatograficzne [9]. Wspomnieć należy jeszcze o możliwościach immobilizowania enzymów do membran polimerowych [10]. Przedstawione tu przykłady wykorzystania membran polimerowych nie zamykają wszystkich możliwości. W tak dynamicznie

rozwijającej się dziedzinie, jak techniki membranowe, co chwilę pojawiają się nowe pomysły, nowe patenty i opracowania. Jedno co jest wspólne dla nich – we wszystkich badaniach wykorzystywane są membrany polimerowe. Tajemnica sukcesu tych materiałów tkwi w ich szerokim spektrum właściwości, niskiej cenie oraz łatwości, z jaką mogą być one modyfikowane i przetwarzane.

2. Przyszłość membran polimerowych

Biorąc pod uwagę to, co powiedziano poprzednio, nie jest łatwo przewidzieć kierunki, w jakich będą się rozwijały membrany polimerowe. Z czystej ciekawości autor tego opracowania zajrzał do czasopisma *Polymer*, jednego z bardziej popularnych w środowisku osób zajmujących się tworzywami sztucznymi. Łatwo zauważył, że w ostatnich pięciu latach co 6 publikacja dotyczyła badań polimerów używanych do produkcji membran. Zatem korzyści płynące z wykorzystania tworzyw syntetycznych do wytwarzania selektywnych separatorów są dostrzegane również przez inżynierów materiałowych.

Poniżej podano te kierunki poszukiwań nowych materiałów membranowych, które zdaniem autora są interesujące z punktu widzenia inżynierii materiałowej.

2.1. Membrany mozaikowe

Otrzymanie domenowej struktury membran, w której obszary kationo- i anionowymienne wzajemnie się przenikają, jest możliwe na wiele sposobów. Można otrzymać membrany z kopolimerów blokowych, kopolimerów szczepionych lub z mieszanin różnych polimerów. Reakcje modyfikacji można prowadzić przed lub po uformowaniu membran. Więcej informacji omawiających to zagadnienie może Czytelnik znaleźć w artykule Kedem [11].

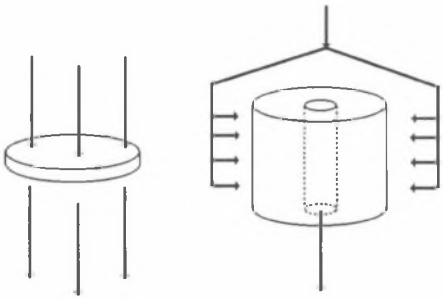
2.2. Membrany bipolarne

Membrany tego typu otrzymuje się przez nałożenie nas siebie membran kationo- i anionowymiennych. Obserwowany ostatnio dość gwałtowny rozwój procesów wykorzystujących tego typu membrany [12] wskazuje, że pracę nad polepszeniem ich właściwości będą kontynuowane. Istota problemu skupia się wokół sposobu otrzymywania struktur laminarnych, tak by nie dochodziło do ich rozdzielania w trakcie procesu.

2.3. Membrany affinitywne

Specjalnego znaczenia nabierają ostatnio membrany affinitywne, które mimo intensywnych prac związanych z ich otrzymaniem nie zostały do tej pory skomercjalizowane w więk-

szym stopniu [13]. Istota konstrukcji tych membran opiera się unieruchomieniu na powierzchni porów odpowiednich ligandów. Do tego celu stosowane są jako podłoża zarówno membrany ultra-, jak i mikrofiltracyjne. Unieruchomianie polega na wiązaniu kowalencyjnym ligandu z powierzchniowymi grupami membrany. Jeżeli rozszerzyć pojęcie membran affinitywnych na monolity polimerowe, to można stwierdzić, że tego typu układy są już dostępne na rynku. Słoweńska firma BIA Separations produkuje je w formie porowatych dysków lub kolumn rurowych (rys. 2).



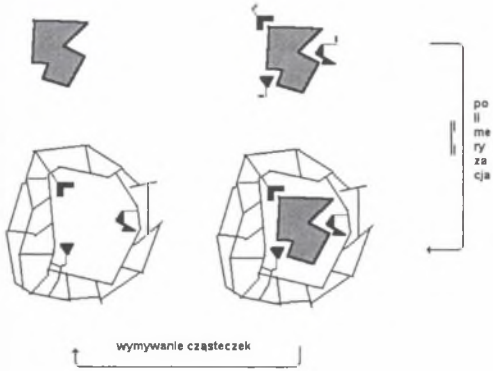
Rys. 2. Monolity polimerowe jako dysk i kolumna rurowa
Fig. 2. Polymer monoliths as disk and column tube

Wymiana masy w porach o wielkościach około 1 mikrometra zdominowana jest przez konwekcję. W takiej sytuacji substancja wydzielana szybko dociera do odpowiedniego miejsca, gdzie jest sorbowana lub ulega „przemianie" w wyniku reakcji z reaktywnym ligandem.

2.4. Membrany z odciskami molekularnymi

Zupełnie inne problemy wynikają z prac prowadzonych nad zbudowaniem membran potrafiących selektywnie przenosić określoną substancję. Pewnym pierwowzorem takich układów były membrany z wbudowanymi na stałe przenośnikami konkretnych związków. Transport odbywał się wtedy na zasadzie „łańcucha strażaków gaszących pożar wiadrami wody". Przykładem takich rozwiązań może być rozdział enancjomerów aminokwasów w membranie białkowej [14]. Podobne przykłady można znaleźć w opracowaniu Ceynowy [15]. Niekiedy do transportowania stosowane są etery koronowe na stałe przytwierdzone do matrycy polimerowej [16]. Uniemożliwia się w ten sposób ich wymywanie z fazy membranowej. Jeden z ciekawszych sposobów rozdziału związków zaproponował Piletsky [17]. Omówił on możliwości wykorzystania membran z odciskami molekularnymi separowanych związków. Przez taką membranę może być przenoszony związek, którego ślad, odcisk molekularny, służy jako selektywna bramka. Nie wchodząc w szczegóły syntezy takich obiektów można powiedzieć, że odciski molekularne powstają na skutek zabudowania przestrzeni wokół cząsteczki związ-

ku tworzącego odcisk. Po jego usunięciu w matrycy polimerowej zostaje odciśnięty kształt. Schemat przedstawiony na rys. 3 wyjaśnia sposób powstawania odcisku molekularnego.



Rys. 3. Powstawanie polimerów z odciskami molekularnymi
Fig. 3. Method for preparation of molecularly imprinted polymers

2.5. Membrany w sztucznych narządach

Jednym z ważniejszych kierunków zastosowań membran polimerowych jest budowanie sztucznych narządów. Prace nad otrzymaniem sztucznej trzustki, sztucznej wątroby czy płuca są obecnie dość zaawansowane, a w niektórych przypadkach sztuczne organy przechodzą już etap testów klinicznych [18]. Jako przykład może służyć opublikowana ostatnio praca przeglądowa omawiająca możliwości otrzymania sztucznej wątroby [19]. Ogrom prac czekających na rozwiązanie tego problemu dotyczy głównie konstrukcji i obsługi sztucznego organu, gdy w hodowli komórkowej znajdują się wyizolowane ludzkie hepatocyty (komórki wątroby).

3. Uwagi końcowe

Nie jest możliwe w tak krótkiej formie wskazać na główne kierunki zastosowań polimerów jako materiałów membranotwórczych. Autor starał się zasygnalizować jedynie te z nich, które jego zdaniem są ciekawe z punktu widzenia inżynierii materiałowej. Kończąc, należy jeszcze raz stwierdzić, że nie powinniśmy oczekiwać pojawienia się na rynku nowego polimeru posiadającego interesujące nas właściwości. Taki materiał musimy stworzyć z istniejących już surowców. Należy przy tym się liczyć, że baza materiałów polimerowych będzie się powoli kurczyć. Będą eliminowane z niej te tworzywa, które stwarzają zagrożenie dla środo-

wiska. Przykład stopniowego zastępowania poli(chlorku winylu) przez polipropylen do produkcji wyrobów stosowanych w budownictwie jest tego najlepszym przykładem.

Otrzymanie nowych membran o polepszonych właściwościach możliwe jest obecnie głównie przez modyfikowanie istniejących już materiałów. Z tego powodu autora cieszy fakt, że formuła tej Konferencji umożliwia spotykanie użytkowników membran z tymi badaczami, których pasją jest polepszanie właściwości membran już produkowanych.

Literatura

1. Ben Aim R., Drioli E., Howell J., Nystrom M.: Importance of membrane science and technology as a European Research Area (ERA) of the future, Membrane News, 2001, Vol.57.
2. Ultracki L.A.: History of commercial polymer alloys and blends. Polym.Eng.Sci., 1995, Vol.35, s. 2-15.
3. Baker R.W.: Membrane technology and application, McGraw Hill, New York 2000.
4. Bryjak M., Kozłowski J.,Wieczorek P., Kafarski P.: Enantioselectice transport of amino acids through SLM, J.Membr.Sci., 1993, Vol. 85, s. 221-226.
5. Mika A.M., Pandey A.K., Childs R.F.: Ultra-low-pressure water softening with pore-filled membranes, Desalination 2001, Vol.140, s.265-275.
6. Liang L., Shi M., Viswanathan V., Perrung M., Young J.S.: Temerature-sensitive polypropylene membranes prepared by plasma polymerization, J.Membr.Sci., 2000, Vol.177, s.97-108.
7. Isihara K., Shinohara I.: Photoinduced permeation control of proteins using amphiphilic azoaromatic polymer membrane, J.Polym.Sci, Polym.Lett., 1984, Vol.22, s. 515-521.
8. Mika A.M., Childs R.F., Dickson J.M., McCarry B.E., Gagnon D.R.: A new class of polyelectrolyte filled microfiltration membranes with environmentally controlled porosity, J.Membr.Sci., 1995, Vol.108, s. 37-56.
9. Ghosh R.: Bioseparation using supported liquid membrane chromatography, J.Membr.Sci., 2001, Vol.192, s. 243-247.
10. Butterfield D.A., Bhattacharyya D., Daunert S., Bachas L.: Catalytic biobunctional membranes containing site-specifically immobilized enzyme arrays: a review, J.Membr.Sci., 2001, Vol.181, s. 29-37.
11. Linder C., Kedem O.: Assymetric ion-exchange mosaic membranes with unique selectivity, J.Membr.Sci., 2001, Vol.181 s.39-56.
12. Xu T.: Development of bipolar membrane-based processes, Desalination 2001, Vol.140, s. 247-258.
13. Klein E.: Affinity membranes: a 10-year review, J.Membr.Sci., 200, Vol.179, s. 1-27.

14. Maruyama A., Adachi K., Taksutsuki T., Torii M., Sanui K., Ogata N.: Enatioselective permeation of α-amino acids through poly(amino acid)-derived membrane, Macromolecules 1990, Vol.23, s. 2748-2754.
15. Ceynowa J.: Separation of racemic mixture by membrane method, Chem.Analit., 1998, Vol. 43, s. 917-933.
16. Barbori M., Luca C., Guzard C.: Hybrid organic-inorganic fixed site dibenzo-18-crown-6 complexant membrane, J.Membr.Sci., 1997, Vol.129, s. 197-207.
17. Piletsky S.A., Panasyuk T.L., Piletskaya E.V., Nichols I.A., Ulbricht M.: Receptor and transport properties of imprinted polymer membranes – a review, J.Membr.Sci., 1999, Vol.157, s. 263-278.
18. Jaffrin M.Y.: Biomedical application of membranes. Achievements and chalanges. w Materiałach 1 Konferencji Engineering with membranes, Granada 2001, Tom I, s.8-13.
19. Legallais D., Davis B., Dore E.: Bioartificial liver (BAL): Current technological aspects and future developments, J.Membr.Sci., 2001, Vol.181, s. 81-95.

Abstract

The author's opinion on the place of plastics in membrane business is presented. It highlights that nowadays membrane technology couldn't exist without suitable polymeric materials. To proof that, the author tries to present some future directions of membranology and connect them with a progress in material science. The author shows the milestones of the membrane future. They are as follows: membrane for bioartifical organs, bipoar and mosaics membranes, affinity membrane (including reactive membranes) and molecularly imprinted membranes.